

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Слађана Р. Лакетић

**МОДИФИКАЦИЈА СТРУКТУРЕ И
СВОЈСТАВА ЛЕГУРЕ ТИТАНА СА
ВИСОКИМ САДРЖАЈЕМ НИОБИЈУМА ЗА
БИОМЕДИЦИНСКУ ПРИМЕНУ**

Докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Sladana R. Laketić

**THE STRUCTURE AND PROPERTIES
MODIFICATION OF TITANIUM ALLOY WITH
HIGH NIOBIUM CONTENT FOR
BIOMEDICAL APPLICATION**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2025

Ментори:

Др Бојан Међо, ванредни професор
Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

Др Ивана Цвијовић-Алагић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду

Чланови комисије:

Др Радмила Јанчић-Хајнеман, редовни професор
Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

Др Милош Момчиловић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду

Др Јелена Бајат, редовни професор
Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

Др Дејан Загорац, научни саветник
Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду

Докторанд:

Слађана Лакетић, истраживач сарадник
Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду

Датум одбране докторске дисертације: _____

Изрази захвалности

Данас након вишегодишњег истраживања дошла сам до кулминације веома важне етапе у свом образовању и усавршавању што не би било могуће без сарадње многих људи који су ми помогли. Увек ће бити тешко захвалити се свима који су на овај или онај начин учествовали у изради овог истраживања, јер никада нема довољно времена, папира или сећања да се спомену или одају заслуге онима који то заслужују. Зато желим да се свима њима дубоко захвалим на свему што су учинили за мене, како би израда моје докторске дисертације протекла на најбољи могући начин.

Пре свега, са посебним задовољством желим да искажем хиљаду и једно хвала ментору проф. др Марку Ракину (ТМФ, Универзитет у Београду), који је отворио врата потпуно новог поглавља у мојој каријери и упутио ме на нови пут у области науке. Овом приликом му се захваљујем на огромној подршци и свестраној помоћи у остварењу најбољег сна у мом животу, као и на указаном поверењу и уложеном времену. Нажалост, прерано нас је напустио па је на моју велику жалост то менторство прекинуто.

Проф. др Бојану Међи (ТМФ, Универзитет у Београду) се срдечно захваљујем на прихватању менторства, као и на пруженим сугестијама и саветима, који су ми значајно олакшали рад на изради докторске дисертације.

Бескрајну захвалност дугујем менторки др Ивани Цвијовић-Алагић (ИНН „Винча”, Универзитет у Београду) што ме је прихватила и примила за свог докторанда, која ми је без оклевања отворила врата ка остварењу мојих циљева. У њој сам нашла ментора који ми је пружио сво знање, искуство и време које је могла да ми понуди, као и безусловну подршку. Захваљујем јој се што ме је водила и вршила довољан притисак на мене у сваком тренутку како бих увек могла да радим квалитетно, као и на мотивацији, подучавању и доприносима који су обогатили мој ум. Посебно јој се захваљујем за безусловно поверење увек, само ми знамо кроз које смо све потешкоће заједно прошле током израде ове докторске дисертације, али данас можемо рећи да смо то успеле! За све те тешке и неизвесне тренутке, али где смо делиле и пуно смеха и пријатних тренутака. Највећу захвалност јој дугујем на пренетом знању, благовременим и вредним саветима, безграничном стрпљењу и непроцењивим разговорима због чега чврсто верујем да ћу сада када настављам да се припремам, не само бити сведок посвећености и страсти коју делим са њом, већ и још један савезник који ће пружити додатне вредности науци постављајући нова питања и тражењем решења за изазове данашњице и тиме допринети развоју научне културе, истовремено стичући разноврсна знања и вештине што ће довести до великих постигнућа.

Захваљујем се члану комисије проф. др Радмили Јанчић-Хајнеман (ТМФ Универзитет у Београду), са којом сам започела свој научно-истраживачки рад на основним и мастер студијама, на пруженој подршци током израде докторске дисертације.

Најсрдачније бих се захвалила члану комисије др Милошу Момчиловићу (ИНН „Винча”, Универзитет у Београду) на несебично уложеном труду, знању и времену, као и на обезбеђивању простора и опреме за извођење експерименталног дела у области ласерске површинске модификације докторске дисертације.

Велику захвалност дугујем и члану комисије проф. др Јелени Бајат (ТМФ Универзитет у Београду) на љубазности, посвећености и великој стручности приликом реализације експерименталног дела докторске дисертације у области електрохемијских испитивања.

Посебну захвалност за помоћ у области теоријског моделовања структуре и својстава материјала, обради и анализи добијених резултата током израде ове докторске дисертације желим да искажем члану комисије др Дејану Загорцу (ИНН „Винча”, Универзитет у Београду), чије су драгоцене сугестије и савети били од велике користи.

Желим да се захвалим и др Весни Којић (Институт за онкологију Војводине) и др Јовану Цигановићу (ИНН „Винча”, Универзитет у Београду) на уложеном труду и времену, као и великој помоћи током израде експерименталног дела ове докторске дисертације.

Специјалну захвалност дугујем и др Antonu Hohenwarteru (Erich Schmid Institute of Materials Science, Leoben, Austriја) и његовим сарадницима на сарадњи и помоћи приликом израде и микроструктурне карактеризације легуре титана новије генерације што је дало велики научни допринос овој докторској дисертацији.

Искрену захвалност дугујем сарадницима и колегама из Центра изузетних вредности „Центар за синтезу, процесирање и карактеризацију материјала за примену у екстремним условима (SEXTREME LAB)“ Универзитета у Београду и Лабораторије за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду на корисним саветима и пријатељској подршци током израде ове докторске дисертације.

Желим од срца да се захвалим и мојим пријатељима, Јелени и Марку, кумицама Андреи, Теодори и Катарини, не знам да ли би моје речи могле да изразе сву захвалност коју заслужујете, што сте увек били уз мене, што сте веровали у мене и подржавали ме у сваком тренутку.

Огромно хвала на неизмерној љубави, безграничној подршци и разумевању и подстицају да истрајем дугујем својој породици, мајци Драгани и брату Божидару. Посебно хвала једном малом бићу пуном љубави који је променио мој живот и коме је ова докторска дисертација посвећена, мом братанцу Страхињи.

МОДИФИКАЦИЈА СТРУКТУРЕ И СВОЈСТАВА ЛЕГУРЕ ТИТАНА СА ВИСОКИМ САДРЖАЈЕМ НИОБИЈУМА ЗА БИОМЕДИЦИНСКУ ПРИМЕНУ

Сажетак

Савремени метални биоматеријали треба да обезбеде дуготрајно функционисање медицинских импланата у људском организму без штетних ефеката на околна ткива, због чега се највише пажње током њиховог даљег развоја посвећује отпорности ових материјала према оштећењима условљеним присуством значајних механичких оптерећења, корозионе средине и интеракције импланата са живим ћелијама и ткивима. Са друге стране, стање и квалитет површине металног имплантног материјала има изузетно важну улогу у реакцији и одговору биолошког система према имплантираним медицинским уређајима са којима су у интеракцији. Из тог разлога се истраживања у области развоја металних биоматеријала усмеравају на измену њиховог састава, као и процеса израде и накнадне прераде, а све са циљем оптимизације структурних, површинских, механичких, корозионих и биолошких својстава.

У овој докторској дисертацији је приказана детаљна студија о утицају измене, тј. модификације структурних и површинских својстава имплантних материјала на бази титана применом савремених метода пластичног деформисања и ласерске површинске модификације на побољшање њихове отпорности према оштећењу у условима присутним у људском организму. Применом поступка увијања под високим притиском (*енг.* High Pressure Torsion, HPT), као методе интензивне пластичне деформације, извршена је модификација структуре конвенционално израђене Ti-45Nb (мас.%) легуре и добијен је материјал у наночестичном стању. Легура је испитана у стању након конвенционалног начина израде, као и након примене HPT процеса. Примењени параметри HPT поступка обезбедили су уситњавање микроструктурних конституената материјала како би се постигла већа корозиона постојаност и побољшање механичких својстава и биокompatibilности материјала. У циљу праћења утицаја параметара израде и прераде Ti-45Nb легуре континуирано је вршена карактеризација легуре пре и након HPT обраде применом скенирајуће електронске микроскопије (*енг.* Scanning electron microscopy, SEM), рендгеноструктурне анализе (*енг.* X-ray diffraction, XRD), електронске дифракције (*енг.* electron backscatter diffraction, EBSD), као и анализа структуре легуре у наночестичном стању применом трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ). Како би се утврдила хомогеност структуре Ti-45Nb легуре постигнуте након пластичне деформације урађена су испитивања микротврдоће легуре након HPT обраде уз анализу профила микротврдоће. Осим тога, у оквиру докторске дисертације испитане су и механичке карактеристике Ti-45Nb легуре одређивањем макротврдоће по методи Викерс-а и нанотврдоће и модула еластичности легуре применом методе наноиндентације. Израда β-легури макрочестичне структуре конвенционалним начином израде и применом HPT поступка накнадне прераде, као и њена микроструктурна карактеризација, представљали су полазне тачке за теоријско испитивање структуре и фазног састава легуре на *ab initio* нивоу. Поменута испитивања су стога усмерена на предвиђање структуре и својстава Ti-45Nb легуре у односу на њене микроструктурне карактеристике и последичног утицаја HPT поступка прераде на својства испитиваног материјала. Потом су истраживања усмерена на предвиђање утицаја микроструктурних карактеристика и фазног састава легуре на механичка својства материјала применом теоријских метода истраживања моделовањем на *ab initio* нивоу. У циљу верификације резултата добијених применом теоријских метода извршено је и поређење на овај начин добијених резултата са резултатима добијених током експерименталних истраживања. С обзиром на то да се за примену металних материјала у људском организму осим добре биомеханичке компатибилности захтева и одлична корозиона постојаност, извршена су електрохемијска испитивања у присуству течности, која симулира телесне течности људског организма, на температури од 37°C чиме је омогућена процена корозионе постојаности материјала након његове потенцијалне имплантације у тело пацијента.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Отпорност према корозији материјала је испитана применом потенциодинамичке методе и методе спектроскопије електрохемијске импеданције (енг. Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), при чему су одређени електрохемијски параметри, природа и карактеристике површинских слојева образованих током излагања легуре корозионом деловању, које симулира услове присутне у људском организму. Поред тога, урађена је упоредна анализа степена корозионе деградације и оштећења легуре у крупнозрном стању добијене конвенционалним начином израде и у ситнозрном стању добијене применом накнадног поступка прераде, где се могло запазити да се испитивана легура након НРТ поступка одликује бољом корозионом постојаношћу.

С обзиром на то да се очекује да превођење крупнозрног у ситнозрни метални материјал условљава побољшање биокомпатибилних својстава имплантног материјала, даљи ток истраживања је био усмерен управо на утицај НРТ деформације на цитотоксичност материјала, као и анализу морфолошких и адхезионих карактеристика ћелија, које су у контакту са површином испитиваног материјала у циљу остваривања побољшане остеоинтеграције чврстостних импланата. Оцена цитотоксичности испитиваних материјала је извршена применом *in vitro* метода, тј. применом теста одбацивања боје (енг. Dye exclusion test, DET) и колориметријског теста са тетразолијум солима (енг. 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5 diphenyl tetrazolium bromide, MTT) коришћењем хуманих ћелијских линија (MRC-5), док је морфологија и адхезија ћелија у контакту са испитиваним материјалом испитана применом SEM анализе.

Могућност побољшања механичког, корозионог и биолошког одговора металног импланта након хируршке уградње у тело пацијента испитана је у светлу површинске модификације материјала кроз интеракцију ласерског зрачења високог интензитета са површином испитиваног материјала. У овој докторској дисертацији је из тог разлога испитан утицај параметара ласерског зрачења (гасне атмосфере, времена озрачивања, броја акумулираних пулсева и енергије ласерског импулса) на хемијске и морфолошке карактеристике површине легуре од интереса, а затим и на њена механичка, корозиона, биокомпатибилна и цитотоксична својства.

Прве пробе ласерске површинске модификације применом различитих параметара ласерског зрачења на различитим материјалима на бази титана (комерцијално чист титан и Ti-13Nb-13Zr легура) рађене су у циљу одређивања оптималних параметара процеса модификације и како би се што успешније извршила модификација површине Ti-45Nb легуре различитих микроструктурних карактеристика. Испитивања су за резултат имала модификацију целокупне површине узорака Ti-45Nb легуре пре и након додатне обраде материјала пластичном деформацијом применом „surface scanning“ технике што је обезбедило формирање површина специфичних хемијских и морфолошких карактеристика. Циљ овог дела истраживања био је да се испита утицај овако модификованих површина на механичка, корозиона, биокомпатибилна и цитотоксична својства легуре одређивањем површинске тврдоће и модула еластичности легуре, корозионе постојаности легуре подвргнуте ласерској површинској модификацији у условима који симулирају услове присутне у људском организму, као и одређивањем биокомпатибилности и цитотоксичности легуре након ласерског скенирања површине. Карактеризација ласерски модификованих површина извршена је применом светлосне микроскопије (енг. Light Optical Microscopy, LOM), SEM, енергетско дисперзивне спектроскопије (енг. Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) и профилометријске анализе. Резултати су показали да је промена параметара ласерског зрачења директно утицала на карактеристике површинских оштећења формираних на површини крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре. Интеракција ласерског зрачења са површином испитиване легуре изазвала је топљење, очвршћавање и аблацију материјала. Формирани су површински кратери, као и микропрслине и хидродинамички ефекти у облику периодичних таласастих структура, гребена и очврслих капљица. Такође, ласерско површинско скенирање Ti-45Nb легуре у крупнозрном и ситнозрном стању је резултовало формирањем специфичних површинских структура са равномерним линијским обрасцима у

правцу скенирања. Израженије промене у карактеристикама површинског оштећења забележене су код ситнозрне легуре подвргнуте озрачивању већом излазном енергијом од 15 mJ. Поред тога, EDS анализом утврђено је присуство кисеоника у централној модификованој области након озрачивања површине материјала на ваздуху што сугерише на позитиван утицај ласерске површинске модификације на образовање површинског слоја титан-оксида који побољшава биоактивност и биоинтеграцију материјала. Наиме, максимална вредност кисеоника у централној модификованој области забележена је након озрачивања површине испитиване легуре нижом излазном енергијом од 5 mJ. Поред тога, профилометријска анализа модификованих површина легуре пре и након НРТ поступка је показала да је озрачивање довело до повећања храпавости површине при чему је максимална вредност храпавости уочена код ситнозрне легуре након озрачивања при 15 mJ. Осим тога, већи степен оштећења по дубини и крупнозрне и ситнозрне легуре је постигнут након ласерског третмана енергијом од 15 mJ, иако није дошло до значајних промена у односу на озрачивање при 5 mJ.

Карактеризацијом испитиване легуре је утврђено да су у микроструктури Ti-45Nb легуре пре НРТ обраде присутне две фазе, β -Ti и Ti₄Nb. Микроструктура је релативно хомогена са израженом текстуром. Анализа микроструктурних карактеристика легуре након додатне НРТ обраде показује да је пластична деформација резултирала значајним уситњавањем зрна и добијањем хомогене ситнозрне микроструктуре, међутим, при чему није дошло до фазне трансформације. Поред тога, установљено је да након ласерског озрачивања није дошло до фазних промена, али да је током тог процеса површина крупнозрне и ситнозрне легуре оксидисала услед чега је дошло до појаве Ti- и Nb-оксида. Штавише, примећено је да са повећањем енергије ласерског импулса долази до формирања дебљег површинског оксидног слоја. Поред експерименталног дела истраживања, предмет овог истраживања било је и теоријско предвиђање кристалних структура у Ti₄Nb систему. Коришћењем ове методе и методе рударења база података (*енг.* data mining) добијен је низ нових структурних кандидата. За сваки од добијених кандидата урађена је локална *ab initio* оптимизација применом теорије функционала густине (*енг.* Density Functional Theory, DFT) са две различите методе, при чему су резултати добијени коришћењем генерализоване апроксимације градијента са Пердев-Бурке-Ернцерноф функционала (*енг.* Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof, GGA-PBE) показали најбоље слагање са постојећим експерименталним подацима.

У оквиру истраживања утицаја параметара НРТ поступка на макротврдоћу крупнозрне и ситнозрне легуре утврђено је да је смањење величине зрна у микроструктури утицало на повећање макротврдоће, док је испитивањем микротврдоће дуж пречника узорака ситнозрне легуре применом Викерсове методе установљена релативна хомогеност материјала након НРТ обраде. Осим тога, у оквиру испитивања утицаја параметара површинске модификације Ti-45Nb легуре у крупнозрном и ситнозрном стању на њена својства, карактеризација легуре применом методе наноиндентације указала је на повећање вредности тврдоће и модула еластичности након НРТ обраде и ласерског третмана. Наиме, крупнозрна Ti-45Nb легура пре ласерске површинске модификације се одликује најмањом вредношћу модула еластичности, док је највећа вредност тврдоће запажена код узорка ситнозрне легуре озрачен енергијом ласерског импулса од 5 mJ. Предвиђањем утицаја микроструктурних карактеристика легуре на њена механичка својства теоријским моделовањем на *ab initio* нивоу показано је одлично подударање експериментално и теоријски добијених резултата.

Електрохемијска испитивања крупнозрне и ситнозрне легуре пре и након додатне ласерске површинске модификације, која су извршена у условима који симулирају услове присутне у људском организму, показала су значајна побољшања корозионе постојаности материјала након модификације како микроструктурних тако и површинских својстава. Иако се и крупнозрна и ситнозрна легура након ласерске модификације одликују побољшаном отпорношћу према корозионом оштећењу, легура подвргнута озрачивању при нижој излазној

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

енергији ласерског зрака од 5 mJ показује најбољу отпорност према корозији услед формирања стабилног двослојног оксидног површинског филма. У оквиру истраживања обухваћених овом докторском дисертацијом такође је испитан утицај НРТ обраде и ласерске површинске модификације легуре на њену биокомпатибилност и цитотоксичност применом *in vitro* метода чиме је утврђено да Ti-45Nb легура нема цитотоксичан утицај у датим експерименталним условима, као и да повећање енергије ласерског импулса доводи до повећања храпавости површине што је заузврат подстакло појаву филоподија и ширење ћелија фибробласта по површини легуре. Штавише, посматрање ћелија распоређених по површинама узорака показало је да је површинска ласерска модификација резултирала побољшаним везивањем, адхезијом и пролиферацијом ћелија, што указује на побољшање биокомпатибилног одговора легуре у условима био-средине и пре и после ласерског зрачења.

Резултати истраживања изведених у оквиру ове докторске дисертације су показали да се методе интензивне пластичне деформације и ласерске површинске модификације могу успешно користити за побољшање перформанси легуре у биолошкој средини.

Кључне речи: метални имплантни материјали, Ti-45Nb легура, НРТ обрада, микроструктурна рафинација, ласерска површинска модификација, површинске карактеристике, механичка својства, корозиона отпорност, цитотоксичност, биокомпатибилност

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Инжењерство материјала

THE STRUCTURE AND PROPERTIES MODIFICATION OF TITANIUM ALLOY WITH HIGH NIOBIUM CONTENT FOR BIOMEDICAL APPLICATION

Abstract

Modern metallic biomaterials should ensure the long-term functionality of medical implants in the human body without adverse effects on the surrounding tissues. Therefore, further development of metallic implant materials is nowadays focused on the enhancement of their resistance to damage caused by the significant mechanical loads and corrosive environment present in the human body, as well as implant interaction with living cells and tissues. On the other hand, the quality of metallic implant surface is extremely important for the response of biological systems to the implanted medical devices with which they interact. For this reason, the scope of modern research in the field of metallic biomaterials is to modify the implant materials composition, as well as the production and post-production processes to attain the optimized structural, surface, mechanical, corrosive, and biological properties.

This doctoral dissertation presents a detailed study of the influence and effects of the titanium-based implant materials' structural and surface alterations induced by modern material processing and surface modification treatments on the resistance of modern implant devices to damage in the conditions present in the human body. By applying the High Pressure Torsion (HPT) procedure, as a severe plastic deformation (SPD) method, the conventionally made Ti-45Nb (mass%) alloy structure was modified and the material was obtained in a nanoparticle state. The alloy was tested in the initial condition after the conventional processing, as well as after applying the HPT technique. The applied parameters of the HPT process resulted in the material microstructure refinement that can ensure the improvement of bio-metallic material corrosion resistance, mechanical properties, and biocompatibility. In order to investigate the influence of Ti-45Nb alloy manufacturing and processing parameters, the alloy characterization before and after HPT treatment was carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), electron backscatter diffraction (EBSD), and transmission electron microscopy (TEM). The homogeneity of Ti-45Nb alloy structure attained through the plastic deformation was examined by the microhardness testing complemented with the microhardness profile analysis of the alloy after the HPT processing. Additionally, the Ti-45Nb alloy mechanical characteristics, i.e. hardness and elastic modulus, were determined utilizing the Vickers macrohardness method and the nanoindentation technique. The production of the β -alloy with a coarse-grained structure by the conventional processing method, the subsequent alloy processing by applying the HPT technique for the obtainment of refined microstructure, as well as the results of alloy microstructural characterization, were the starting points for the theoretical investigation of the alloy structure and phase composition at the *ab initio* level. The aforementioned investigations were used to predict the structure and properties of the Ti-45Nb alloy in correlation to its microstructural characteristics and to envisage the impact of alloy HPT processing on the investigated alloy properties. Further research was then focused on the prediction of the alloy microstructural characteristics and phase composition influence on the material mechanical properties by applying theoretical research methods and modeling at the *ab initio* level. Verification of the results obtained using theoretical methods was conducted by the comparison analysis of these results and the results obtained during experimental research. Considering that for the application of metallic materials in the human body, in addition to good biomechanical compatibility, excellent corrosion resistance is required; the electrochemical tests were performed in the simulated human body conditions using a simulated body fluid at a temperature of 37°C, which enabled the assessment of material corrosion resistance after its potential implantation in the patient's body. The alloy corrosion resistance was examined using the potentiodynamic measurements and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method, whereby the electrochemical parameters, nature and characteristics of the surface layers formed during the alloy's exposure to a corrosive environment, which simulates the conditions present in the human body, were determined. In addition, a comparative analysis of the corrosion degradation and damage degree of the alloy in the coarse-grained state, obtained by the

The structure and properties modification of titanium alloy with high niobium content for biomedical application

conventional processing method, and in the ultrafine-grained state, obtained by applying the subsequent HPT processing, was performed and it was observed that the investigated alloy after the HPT treatment is characterized with improved corrosion resistance..

Given that it is expected that the conversion of coarse-grained to ultrafine-grained metallic material leads to the improvement of implant material biocompatible properties and the solid-bone-implant osseointegration ability, the further research was focused on the impact of HPT deformation on the material cytotoxicity, as well as the analysis of the morphological and adhesion characteristics of cells which are in contact with the tested material surface. Assessment of the tested material's cytotoxicity was performed using in vitro methods, *i.e.* dye exclusion test (DET) and colorimetric assay with tetrazolium salts (3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5 diphenyl tetrazolium bromide) (MTT) using human fibroblast cell lines (MRC-5), while the cells morphology and adhesion in contact with the tested material was examined using the SEM analysis.

The possible successful improvement of the mechanical, corrosive, and biological response of a metallic implant after its surgical implantation in the patient's body was examined considering the implant alloy's surface modification through its interaction with high-intensity laser irradiation. For this reason, the investigation presented in this doctoral dissertation was focused on the influence of laser irradiation parameters (gas atmosphere, irradiation time, number of accumulated pulses, and laser pulse energy) on the surface chemical and morphological characteristics of the alloy of interest, and consequently on its mechanical, corrosive, biocompatible and cytotoxic properties.

The first laser surface modification tests included the usage of different laser irradiation parameters for the interaction of the laser beam with different titanium-based materials, *i.e.* commercially pure titanium (CP-Ti) and Ti-13Nb-13Zr alloy, to determine the optimal parameters of the modification process for successful alteration of the Ti-45Nb alloy surface with different microstructural characteristics. The conducted tests resulted in the modification of the entire surface of the Ti-45Nb alloy samples before and after additional material processing by plastic deformation using the "surface scanning" technique, which ensured the formation of surfaces with specific chemical and morphological features. This part of the research aimed to examine the influence of such modified surfaces on the alloy's mechanical, corrosive, biocompatible, and cytotoxic properties by determining the alloy surface hardness and elastic modulus, the corrosion resistance of the alloy in conditions that simulate the human body conditions, as well as the alloy biocompatibility and cytotoxicity in contact with the human fibroblast cell lines. Characterization of laser-modified surfaces was performed using light optical microscopy (LOM), SEM, energy dispersive spectroscopy (EDS), and profilometric analysis. The results showed that the change in laser irradiation parameters directly affected the surface damage characteristics formed on the coarse- and ultrafine-grained Ti-45Nb alloy surface. The interaction of laser irradiation with the investigated alloy surface caused melting, solidification, and ablation of the material. Distinct surface features, that include microcracks and hydrodynamic effects in the form of periodic wave-like structures, ripples, and solidified droplets, were formed. Also, the laser surface scanning of the Ti-45Nb alloy in the coarse- and ultrafine-grained state resulted in the formation of specific surface structures with uniform linear patterns in the scanning direction. More pronounced surface damage features were recorded in the case of ultrafine-grained alloy subjected to irradiation with a higher output energy of 15 mJ. In addition, EDS analysis determined the presence of oxygen in the central modified area after material surface irradiation in air, which suggests a positive influence of laser surface modification on the formation of a titanium oxide surface layer that improves the bioactivity and biointegration of the material. Namely, the maximum value of oxygen in the central modified area was recorded after the investigated alloy surface was irradiated with a lower output energy of 5 mJ. In addition, the profilometric surface analysis of the HPT-untreated and HPT-treated alloy samples subjected to the additional laser modification showed that laser irradiation led to an increase in surface roughness, with the maximum roughness value observed in the case of the ultrafine-grained alloy after irradiation at 15 mJ. In addition, a higher damage degree along the depth of both alloy sample groups, *i.e.* coarse-grained and ultrafine-grained, was achieved after

laser treatment with an energy of 15 mJ although there were no significant changes compared to irradiation at 5 mJ.

Characterization of the studied alloy revealed that two phases, β -Ti and Ti4Nb, are present in the Ti-45Nb alloy microstructure in the initial state before the additional HPT treatment. The initial alloy microstructure is relatively homogeneous with a pronounced texture. On the other hand, analysis of the alloy microstructural characteristics after additional HPT processing shows that severe plastic deformation resulted in a significant grain refinement and obtainment of a homogeneous ultrafine-grained microstructure, however, no phase transformation occurred. In addition, it was established that the phase transformation did not occur during the laser irradiation, however, during that process the surfaces of coarse-grained and ultrafine-grained alloy were oxidized resulting in the appearance of Ti- and Nb-oxides. Moreover, it was observed that with an increase of the laser pulse energy the formation of a thicker surface oxide layer occurs. In addition to the experimental part of the research, the subject of this research was also the theoretical prediction of crystal structures in the Ti4Nb system. By using this method and the database search method, *i.e.* data mining, several new structural candidates were obtained. For each of the obtained candidates, local *ab initio* optimization was performed using the Density Functional Theory (DFT) with two different methods, whereby the results obtained using the Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) functional showed the best agreement with the experimentally obtained data.

As part of the investigation of HPT processing parameters' influence on the macrohardness of coarse-grained and ultrafine-grained alloy samples, it was determined that the grain size reduction attained in the alloy microstructure induced an increase of the alloy macrohardness, while the examination of microhardness along the diameter of ultrafine-grained alloy samples using the Vickers method revealed the relative alloy homogeneity after its additional HPT processing. Moreover, as part of the investigations of surface modification parameters impact on the coarse- and ultrafine-grained Ti-45Nb alloy properties, the alloy characterization using the nanoindentation method was used and the attained results indicated an increase in the alloy surface hardness and elastic modulus after its combined HPT and laser irradiation treatment. Namely, the coarse-grained Ti-45Nb alloy before laser surface modification is characterized by the lowest elastic modulus value, while the highest hardness value was observed for the ultrafine-grained alloy sample irradiated with a laser pulse energy of 5 mJ. Prediction of the alloy's microstructural characteristics influence on its mechanical properties using the theoretical modeling approach at the *ab initio* level showed an excellent match between experimentally and theoretically obtained results.

Electrochemical testing of the coarse-grained and ultrafine-grained alloy samples before and after their additional laser surface modification, performed in conditions that simulate the conditions present in the human body, showed a significant improvement of the alloy's corrosion resistance after the alloy was subjected to modification of both, microstructural and surface, groups of properties. Although both alloy sample groups, *i.e.* coarse- and ultrafine-grained, after the laser modification are characterized by improved resistance to corrosion damage, the ultrafine-grained alloy subjected to additional irradiation with lower output energy of the laser beam of 5 mJ shows the best corrosion resistance in the simulated physiological conditions due to the formation of a stable two-layer oxide surface film. As part of the research included in this doctoral dissertation, the influence of alloy's HPT processing and laser surface modification on its biocompatibility and cytotoxicity was also examined using the *in vitro* methods, which determined that the Ti-45Nb alloy does not show cytotoxicity under the given experimental conditions. Furthermore, the attained results revealed that an increase in the laser pulse energy leads to an increase in surface roughness, which in turn supported the appearance of filopodia and the fibroblast cells spreading on the alloy surface. Moreover, the examination of cell distribution over the alloy sample surfaces showed that the laser surface modification resulted in improved fibroblast cell binding, adhesion, and proliferation indicating an improved alloy's biocompatible response to the bio-environmental conditions.

The structure and properties modification of titanium alloy with high niobium content for biomedical application

The results of the research carried out within this doctoral dissertation showed that the methods of intensive plastic deformation and laser surface modification can be successfully used to improve the alloy performance in the biological environment.

Key words: metallic implant materials, Ti-45Nb alloy, HPT processing, microstructural refinement, laser surface modification, surface characteristics, mechanical properties, corrosion resistance, cytotoxicity, biocompatibility

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Materials engineering

Садржај

1. УВОД	1
2. МЕТАЛНИ МАТЕРИЈАЛИ У БИОМЕДИЦИНСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ	3
2.1. Историјски развој металних биоматеријала	4
2.2. Захтеви које биоматеријали треба да испуне	5
2.3. Предности и недостаци металних биоматеријала	5
2.4. Утицај средине на интеракције имплантних материјала у људском телу	7
2.4.1. Интеракције имплантних материјала у људском телу	7
2.4.2. Интеракција ћелија/метални материјал	9
2.5. Утицај биолошке средине на механичка, корозиона и биолошка својства материјала	10
2.5.1. Механичка својства имплантираних металних материјала	10
2.5.2. Корозиона својства имплантираних металних материјала	12
2.5.3. Биокompatibilна и остеоинтеграциона својства имплантираних металних материјала	14
3. МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ТИТАНА ЗА БИОМЕДИЦИНСКУ ПРИМЕНУ	15
3.1. Титан	15
3.2. Легуре титана	15
3.3. Примена титана и легура титана у биомедицинском инжењерству	18
4. МЕТОДЕ МОДИФИКАЦИЈЕ СТРУКТУРЕ МЕТАЛНИХ БИОМАТЕРИЈАЛА	22
4.1. Конвенционалне методе израде материјала	22
4.2. Савремене методе за израду ситнозрних материјала	26
4.2.1. Интензивно (јако) пластично деформисање (SPD)	26
4.2.2. Увијање под високим притиском (HPT)	28
4.2.3. Својства и примена металних материјала добијених SPD процесима	30
5. МЕТОДЕ МОДИФИКАЦИЈЕ ПОВРШИНСКИХ СВОЈСТАВА МЕТАЛНИХ БИОМАТЕРИЈАЛА	31
5.1. Класификација метода површинске модификације имплантних материјала	31
5.2. Ласерска модификације површине	33
5.2.1. Ласерски системи	34
5.2.2. Интеракција ласерског зрачења са површином материјала	35
5.2.2.1. Топљење површине	36
5.2.2.2. Формирање плазме	37
5.2.2.3. Аблација материјала	38
6. МОДЕЛОВАЊЕ И ПРЕДВИЂАЊЕ СТРУКТУРА МАТЕРИЈАЛА КОРИШЋЕЊЕМ МЕТОДА АВ INITIO И РУДАРЕЊА БАЗА ПОДАТАКА	41
6.1. Моделовање и предвиђање структура	42
6.2. Предвиђање структура методом рударења базе података	45
6.3. Теорија функционала густине (DFT)	47
6.4. Базични сетови	49
7. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПОСТУПАК	52
7.1. Материјали и израда материјала	52
7.1.1. Конвенционални поступак израде материјала	52
7.1.2. Савремени поступци израде и прераде материјала	54

7.1.2.1. Модификација материјала НРТ поступком	54
7.1.2.2. Ласерска модификација материјала	54
7.2. Микроструктурна карактеризација	56
7.3. Испитивање површинских својстава	57
7.3.1. Испитивање морфолошких карактеристика површине	57
7.3.2. Испитивање хемијских карактеристика површине	57
7.3.3. Испитивање механичких карактеристика површине	57
7.4. Испитивање корозионих својстава	58
7.5. Испитивање биокompatibilности	60
7.5.1. Ђелијске линије	61
7.5.2. Колориметријски тест са тетразолијум солима (МТТ)	61
7.5.3. Тест одбацавања боје (DET)	62
7.5.4. Морфологија ћелија	62
7.6. Теоријско моделовање структуре и својстава материјала	63
8. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	67
8.1. Утицај НРТ процеса на својства Ti-45Nb легуре	67
8.1.1. Утицај НРТ прераде на микроструктурне карактеристике Ti-45Nb легуре	67
8.1.1.1. Микроструктурна карактеризација легуре применом експерименталних метода	67
8.1.1.2. Микроструктурна карактеризација легуре применом теоријских метода	70
8.1.2. Утицај НРТ прераде на механичка својства Ti-45Nb легуре	75
8.1.2.1. Тврдоћа Ti-45Nb легуре по Викерсовој методи	75
8.1.2.2. Површинска механичка својства Ti-45Nb легуре	77
8.1.2.3. Теоријско предвиђање механичких својстава Ti-45Nb легуре	79
8.1.3. Утицај НРТ прераде на отпорност према корозији Ti-45Nb легуре	81
8.2. Оптимизација параметара ласерске модификације површине	87
8.2.1. Ласерска модификација површине CP-Ti	87
8.2.1.1. Ласерска модификација површине CP-Ti на ваздуху	87
8.2.1.2. Ласерска модификација површине CP-Ti у струји аргона	91
8.2.1.3. Ласерска модификација површине CP-Ti у струји азота	94
8.2.1.4. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства CP-Ti	97
8.2.2. Ласерска модификација површине Ti-13Nb-13Zr легуре	100
8.2.2.1. Ласерска модификација површине Ti-13Nb-13Zr легуре на ваздуху	100
8.2.2.2. Ласерска модификација површине Ti-13Nb-13Zr легуре у струји аргона	102
8.2.2.3. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства Ti-13Nb-13Zr легуре	104
8.2.3. Ласерска модификација површине Ti-45Nb легуре	107
8.2.3.1. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре	107
8.2.3.1.2. Ласерска модификација на ваздуху	107
8.2.3.1.2. Ласерска модификација у струји аргона	111
8.2.3.1.3. Ласерска модификација у струји азота	115
8.2.3.1.4. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства крупнозрне Ti-45Nb легуре	118
8.2.3.2. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре	121
8.2.3.2.1. Ласерска модификација на ваздуху	121
8.2.3.2.2. Ласерска модификација у струји аргона	125
8.2.3.2.3. Ласерска модификација у струји азота	129
8.2.3.2.4. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства ситнозрне Ti-45Nb легуре	132
8.3. Ласерска модификација (скенирање) површине Ti-45Nb легуре	136
8.3.1. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре	137

8.3.1.1. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 5 mJ	137
8.3.1.2. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 15 mJ	138
8.3.2. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре	139
8.3.2.1. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 5 mJ	139
8.3.2.2. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 15 mJ	139
8.4. Утицај ласерске модификације на површинска својства крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре	140
8.4.1. Храпавост и аблација	140
8.4.2. Хемијски састав површине	142
8.4.3. Рендгеноструктурна анализа	143
8.4.4. Површинска механичка својства	144
8.4.5. Теоријско предвиђање механичких својстава легуре пре и после ласерске површинске модификације	147
8.4.6. Отпорност према корозији	149
8.5. Утицај модификације структуре површинских својстава на биокompatibilност крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре	158
8.5.1. MTT тест	159
8.5.2. DET тест	159
8.5.3. Морфолошка својства ћелија на површини крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре	160
9. ЗАКЉУЧАК	166
10. ЛИТЕРАТУРА	171

Теоријски део

1. УВОД

Метални биоматеријали се користе за израду чврстих импланата који могу да ступе у интеракцију са биолошким системима без икаквог нежељеног или неодговарајућег утицаја једно на друго како би несметано функционисали у захтевним условима присутним у људском организму [1,2]. За било коју примену у биомедицинском инжењерству (нпр. ортопедска и дентална хирургија, кардиоваскуларна хирургија) дати материјал мора омогућити трајну употребу без одбацивања од стране људског организма [3]. Да би се то постигло, дизајн и избор биоматеријала морају узети у обзир више својстава: механичка, хемијска, физичка, корозиона и биолошка, и она су често међусобно испреплетена.

Метални биоматеријали се већ деценијама са успехом користе у биомедицини као материјали који се уграђују у биолошки систем привремено или трајно, да би се заменила и/или обновила нека функција људског организма [1-3]. Биометали погодни за имплантацију су они које тело добро подноси и који могу да издрже оптерећења у агресивном окружењу тела што значи да се највише пажње посвећује отпорности ових материјала према оштећењима до којих може доћи услед присуства значајних механичких оптерећења, корозионе средине и интеракције импланата са живим ћелијама и ткивима [3-5]. Оштећења импланата могу значајно нарушити здравље пацијента с обзиром на то да могу узроковати како лом импланта услед оштећења материјала и немогућности да издрже значајна механичка оптерећења, тако и ослобађање делова имплантног материјала у околна жива ткива услед појаве њихове корозионе или триболошке деградације. Из тог разлога се истраживања у овој области усмеравају на израду нових материјала који су постојани у захтевним биомеханичким условима, али и на модификацију својстава како комерцијалних тако и савремених имплантних материјала кроз оптимизацију структуре, својстава и површинских карактеристика ових материјала [2,3,6].

Уобичајено коришћени метални биоматеријали за примену у биомедицини су нерђајући челик, Со-Сг легуре, и титан и легуре на бази титана [1,7]. Због своје изузетне биокомпатибилности, корозионе постојаности, смањене цитотоксичности и добрих механичких карактеристика материјали на бази титана нашли су своју примену у ортопедији као фиксатори прелома (плочице, завртњи, екстерни фиксатори), фиксатори за кичму, импланти за замену комплетног коштаног ткива (тоталне протезе кука, колена и лакта) и као импланти у стоматологији [3,6,7]. Материјали на бази титана који се најчешће користе за израду биомедицинских уређаја и помагала јесу комерцијално чист титан (Commercially Pure Titanium, CP-Ti) и легуре титана $\alpha+\beta$ типа, као што је Ti-6Al-4V (мас.%) легура [3,7-9,10].

Развој и карактеризација нових легура на бази Ti, које садрже нетоксичне елементе, постали су тема истраживања због свести о ефектима корозије материјала који се обично користе у производњи биомедицинских импланата [9,11]. У потрази за новим материјалима, β -Ti легуре се сматрају најперспективнијим. Како би се добиле легуре са ниским модулом еластичности, високом чврстоћом и одличном отпорношћу према корозији развијене су нове β -Ti легуре које садрже Nb, Ta, Zr и Mo као легирајуће елементе [12-14].

Када је у питању примена у људском телу, својства површине и отпорност према оштећењу сматрају се за најважније карактеристике материјала, које одређују њихову биокомпатибилност. Један од начина побољшања ових карактеристика је примена интензивне пластичне деформације (енг. Severe Plastic Deformation, SPD) која доводи до стварања врло специфичне микроструктуре материјала [15-17]. Обрада поступцима пластичне деформације користи се за побољшање механичких својстава и биокомпатибилности материјала, а уситњавање (рафинација) зрна и појава ситнозрне микроструктуре утиче и на корозионо понашање материјала [17,18]. Ситнозрни материјали имају предности веће чврстоће и веће дуктилности у односу на крупнозрне материјале, а њихова израда може се сматрати главним усмерењем развоја савремених биомедицинских материјала [18,19].

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

С обзиром на то да се метални биоматеријали налазе у дуготрајном директном контакту са живим ткивима, при развоју нових материјала за биомедицинску примену највише пажње посвећује се биокомпатибилности имплантних материјала, њиховој нетоксичности и остеоинтеграцији. Неспособност површине имплантата да се повеже са суседном кости и околним ткивима проузрокује стварање влакнастог ткива око имплантата, а самим тим и слабљење везе имплант/кост. Због тога је потребно да имплант има одговарајућу површинску морфологију, хемију и топографију, што би обезбедило његову добру интеграцију [20,21]. Сходно томе, понашање металних биоматеријала одређују и карактеристике површине, које су и један од кључних фактора у интеракцијама имплантата са околним ткивом. За оптимизацију и побољшање биолошких и механичких својстава имплантата, као и за обезбеђивање одговарајуће остеоинтеграције, са циљем промене физичко-хемијских својстава површине често је неопходна модификација њихове површине [10,20,21]. Методе које се у ту сврху користе, познате као површински третмани или модификације, могу се поделити у четири групе: механичке, физичке, хемијске и биолошке површинске модификације. Ласерска површинска модификација се издваја од осталих метода површинске модификације као савремена техника којом се могу значајно побољшати хемијске карактеристике, морфологија и храпавост површине и на тај начин побољшати трибо-корозиона својства, биокомпатибилност и остеоинтеграционе карактеристике имплантата [22-27]. Овом бесконтактном техником модификације избегава се могућност контаминације површине имплантата током његове модификације што је додатна предност ове методе када је њена биомедицинска примена у питању. Осим тога, интеракција ласерског зрака са површином материјала је често праћена и појавом плазме изнад површине чиме је омогућена додатна стерилизација површине имплантног материјала.

Предмет научног истраживања обухваћеног овом дисертацијом је испитивање могућности побољшања биокомпатибилности и понашања у корозионој средини легуре на бази титана новије генерације изменом њене структуре и својстава применом савремених метода пластичног деформисања и површинске модификације чиме би се унапредила отпорност према оштећењу савремених имплантних уређаја у условима присутним у људском организму.

Циљ изведених истраживања обухватио је израду имплантног материјала, његову микроструктурну карактеризацију, испитивање механичких, корозионих и биолошких својстава, модификацију материјала применом савремених поступака пластичног деформисања, као и површинску ласерску модификацију материјала у циљу побољшања његових биокомпатибилних карактеристика. Посебна пажња током истраживања била је усмерена и на моделовање саме структуре материјала и последични утицај модификације структуре на својства биокомпатибилног материјала.

Поред експерименталног дела истраживања, предмет овог истраживања било је и теоријско предвиђање кристалних структура у систему Ti-Nb и њихових својстава како би се допринело бољем познавању Ti-Nb система, његовог понашања приликом различитих модификација структуре и својстава, као и бољем уређивању/утврђивању односа између могућих метастабилних фаза Ti-Nb система и могућности њихове експерименталне израде.

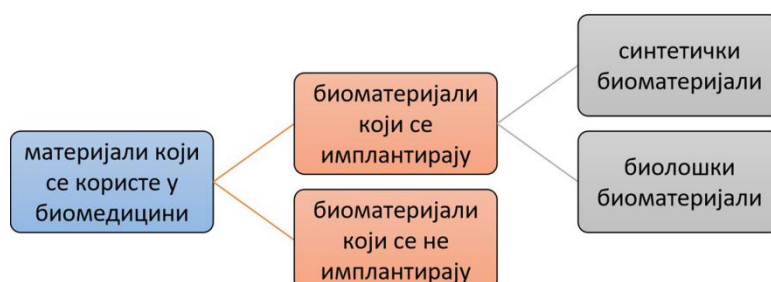
2. МЕТАЛНИ МАТЕРИЈАЛИ У БИОМЕДИЦИНСКОМ ИНЖЕЊЕРСТВУ

Европско друштво за биоматеријале је 1987. године стандардизовало важне термине и дефиниције у области биомедицинског инжењерства [1] који су приказани у Табели 2.1.

Табела 2.1. Термини и дефиниције које је установило Европско друштво за биоматеријале.

Појам	Дефиниција
Биоматеријал	материјал који се користи за конструисање вештачких органа, уређаја за рехабилитацију/протеза или импланата, који могу бити близу или у директном контакту са телом
Имплант	било који медицински уређај направљен од једног или више материјала који је са намером постављен у тело, било потпуно или делимично испод површине епитела
Протеза	уређај који замењује орган или ткиво људског тела
Вештачки орган	медицинско средство које замењује, делимично или у целини, функцију једног од органа у телу

Биоматеријали су дефинисани као материјали који се уграђују или имплантирају у биолошки систем привремено или трајно, да би се заменила и/или обновила нека његова функција [28-30] и намењени су за интеракцију са живим организмом (слика 2.1).



Слика 2.1. Схематски приказ поделе биоматеријала за примену у медицини [3].

По свом пореклу биоматеријали се могу класификовати као природни, попут целулозе, и синтетички, који обухватају керамичке, полимерне, композитне и металне материјале [2,3,28]. Када је у питању њихова биолошка активност класификују се као инертни или биолошки неактивни, ако не реагују са биолошком околином која их окружује или са њом имају минималну реакцију; биоактивни или биолошки активни ако активно учествују у поправљању органа и ткива и ресорптивни или биоразградиви, уколико се временом разграђују у биолошком окружењу и околно ткиво га замењује при чему обезбеђују елементе неопходне за обнављање ткива [1,29,30]. Поред тога, биоматеријали, у зависности од времена своје употребе и рада се сврставају у трајне или изменљиве.

Осим у медицинске сврхе, биоматеријали се употребљавају за узгајање ћелијских култура, тестирање крвних протеина у клиничким лабораторијама, код процесирања биомолекула у биотехнологији, израду импланата за регулацију плодности код животиња, у дијагностици гена, истраживање ћелијско-силиконских биочипова, итд. [5,30,31].

2.1. Историјски развој металних биоматеријала

Будући да је главна функција дугих костију доњег дела тела да делују као носиви елементи, први материјали уведени за њихову замену су били метали [1,28,29]. И поред тога што њихова крутост, флексибилност и чврстоћа знатно премашују коштане, метални материјали су и данас централна компонента костних импланата с обзиром на то да се одликују високом чврстоћом, дуктилношћу, жилавошћу при лому, тврдоћом, отпорношћу према корозији и биокомпатибилношћу, који су неопходни за носеће елементе људског организма [32-34]. Метални материјали, који су се у прво време користили за израду костних импланата, су првобитно развијени за поморску и ваздухопловну употребу, где су механичка својства и отпорност према корозији, најважнији. У стоматологији и ортопедији, а посебно при потпуној замени зглобова, најчешће се користе три основне групе металних материјала: (1) легуре на бази титана; (2) легуре на бази кобалта; и (3) легуре на бази гвожђа [3,4,28]. Специфичне разлике у њиховој чврстоћи, жилавости и тврдоћи у највећој мери одређују која ће се од ове три групе материјала користити за одређену примену или израду компоненте импланта. Међутим, висока отпорност све три групе материјала према корозији, више од свега, довела је до њихове широке употребе као носивих материјала за израду импланата.

Метали се већ вековима користе као медицински имплантни материјали (слика 2.2) [3,29,33,35]. Злато је у стоматолошкој употреби још од 500. године пре нове ере, а племенити метали су се користили у структуралној стоматологији за испуне, израду круница, мостова и протеза још од 15. века. Употреба металних материјала за израду медицинских импланта највећу пажњу је привукла у 19. веку када су се ови материјали почели користити у ортопедији за репарацију костију [3,4,29,36]. Од 1860-их метални материјали узимају примат када је у питању примена у ортопедској хирургији имајући главну улогу у изради већине ортопедских импланата, укључујући и привремене уређаје (плочице, игле и шrafoве за фиксацију костију) и трајне импланте (тотална замена зглоба). Истовремено, примена метала је узела маха и у стоматологији и ортодонцији [36-38]. Последњих година доста напора се улаже у развој нових металних биоматеријала за примену у неконвенционалној реконструктивној хирургији тврдых ткива, као што су NiTi легуре за израду васкуларних стентова и легуре на бази Mg за ткивну регенерацију костију [7,34]. Упркос великом броју металних материјала, који се у данашње време могу произвести у индустрији, само мали број њих задовољава основне захтеве биомедицинске примене и омогућава дугорочни успех при изради импланата [3,7].



Слика 2.2. Метални импланти који се користе у стоматологији и ортопедији [35].

2.2. Захтеви које биоматеријали треба да испуне

Избор биоматеријала за израду одређеног импланта зависи од услова, које је неопходно испунити како би дати имплант добро и дугорочно функционисао у људском организму замењујући неку његову функцију или део због чега су и захтеви које ови материјали морају испунити изузетно рестриктивни [28,30,39]. Како би се обезбедило безбедно, нешкодљиво и дугорочно коришћење биоматеријала након његове хируршке имплантације у тело пацијента неопходно је да такав метални материјал поседује следеће карактеристике [3,39]:

- одлична биокомпатибилност (нетоксичност),
- одлична отпорност према корозији,
- погодна механичка својства,
- велика отпорност према хабању и
- изузетна остеоинтеграција

Биоматеријали се имплантирају у различите делове људског тела и у директном су контакту са органима, ткивима и различитим физиолошким медијима, попут крви и пљувачке, што утиче како на прихватање импланата тако и на здравље пацијената [3,5,20]. Из тог разлога је за израду чврстих импланата неопходна употреба биокомпатибилних материјала отпорних према механичком и корозионом оштећењу односно материјала који у људском телу изазивају минимални степен одбацивања [5,38]. Израда таквих материјала представља још увек неиспуњени циљ инжењерства материјала и тренутно је немогуће постићи замену оштећеног чврстог ткива са стопом успешности од 100% у периоду дужем од 30 година.

Из тог разлога материјали, који се користе за израду костних импланата, морају показати одличну биокомпатибилност, супериорну отпорност према корозији у телесном окружењу, одличну комбинацију високе чврстоће и ниског модула еластичности, добру отпорност према замору и хабању, изражену жилавост и минималну цитотоксичност [28,33,39,40]. Материјали који испуњавају ове захтеве су нерђајући челик 316L, легуре Co-Cr и материјали на бази титана. Ипак, CP-Ti и легуре титана се сматрају материјалима првог избора за израду костних импланата и због тога што се лако интегришу [3,38,40]. Ови материјали се лако обрађују у жељене облике, због чега се обично користе за израду различитих врста импланата у ортопедији, стоматологији и кардиоваскуларној хирургији. Осим тога, материјали на бази титана се сматрају отпорним према биокорозији и спонтано формирају површински слој титан-диоксида, који је стабилан, биолошки инертан и омогућава таложње минерализоване коштане матрице на њеној површини [6,11,33].

С обзиром на то да се очекивани животни век знатно продужио, а како би се квалитет живота пацијената са проблемима повезаним са бављењем спортом, незгодама и узрастом побољшао, развој одговарајућих биоматеријала са продуженим веком трајања и одличном биокомпатибилношћу је од суштинске важности.

2.3. Предности и недостаци металних биоматеријала

Метални чврстоткивни импланти су побољшали квалитет живота милионима ортопедских, кардиоваскуларних и стоматолошких пацијената током последњих деценија. Због специфичности њихове намене неопходно је да материјали од којих се израђују чврстоткивни импланти, као и њихов дизајн, након њихове имплантације у тело пацијента обезбеде минимално физиолошко оптерећење за преостали коштани систем на такав начин да се интегритет и функционалност костију и протетских материјала одржава током дужег временског периода. Самим тим сматра се да су материјали који су погодни за имплантацију они које тело добро подноси и који могу да обезбеде добру функционалност у агресивном

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

биомеханичком окружењу какво представља људско тело. Сви метални имплантни материјали деле ова својства што их чини најчешће коришћеним типом материјала за израду чврстоткивних импланата [5]. Метали такође пружају високу видљивост рендгенских снимака што се сматра кључним за даља испитивања којима се могу подвргнути пацијенти. Трибо-корозиона својства имплантних материјала такође играју кључну улогу у даљем развоју ове групе биоматеријала с обзиром на то да хабање и корозија, пре свега ортопедских импланата, представљају главне узрочнике деградације хируршких импланата који се јављају након 10-15 година употребе [3,29].

Табела 2.2. Специфична примена металних биоматеријала, њихове неопходне карактеристике за дату примену и ефекти који се могу постићи [3,7].

Примена	Карактеристике	Ефекат
плочице за фиксацију кичме и костију	издужење до лома	побољшање издржљивости
фиксација кичме; фиксација костију	модул еластичности	превенција општећења кости и слабљења везе имплант/кост
вишенаменска	супереластичност (ефекат паметних материјала)	побољшање механичке компатибилности
вештачки кукови; срчани записци	заморна чврстоћа	побољшање издржљивости и продужење животног века
сви медицински уређаји/импланти	отпорност према корозији	побољшање издржљивости и биокompatibilности
вештачки кукови; протеза колена	отпорност према хабању	превенција дужег нарушавања хабања; побољшање издржљивости
стент; вештачки зглобови; фиксација костију	биоразградивост	елиминација материјала након лечења
струк и чаша вештачког кука; зубни импланти	везивање/причвршћавање за кости	фиксација импланта у кост
шrafoви за кости; ексери за кости	превенција при формирању кости	превенција удубљења
дентални импланти; спољашња фиксација; заштитне кутије у пејсмејкерима	адхезија меког ткива	фиксација меког ткива; превенција инфективних болести
уређаји у додиру са крви	инхибиција ћелијске адхезије	анти тромботична својства
сви имплантни уређаји; алати и апарати за интервенције	инхибиција формирања биофилма	превенција инфективних болести
сви имплантни уређаји; алати и апарати за интервенције	ниска магнетна осетљивост	нема контаминације при магнетној резонанцији

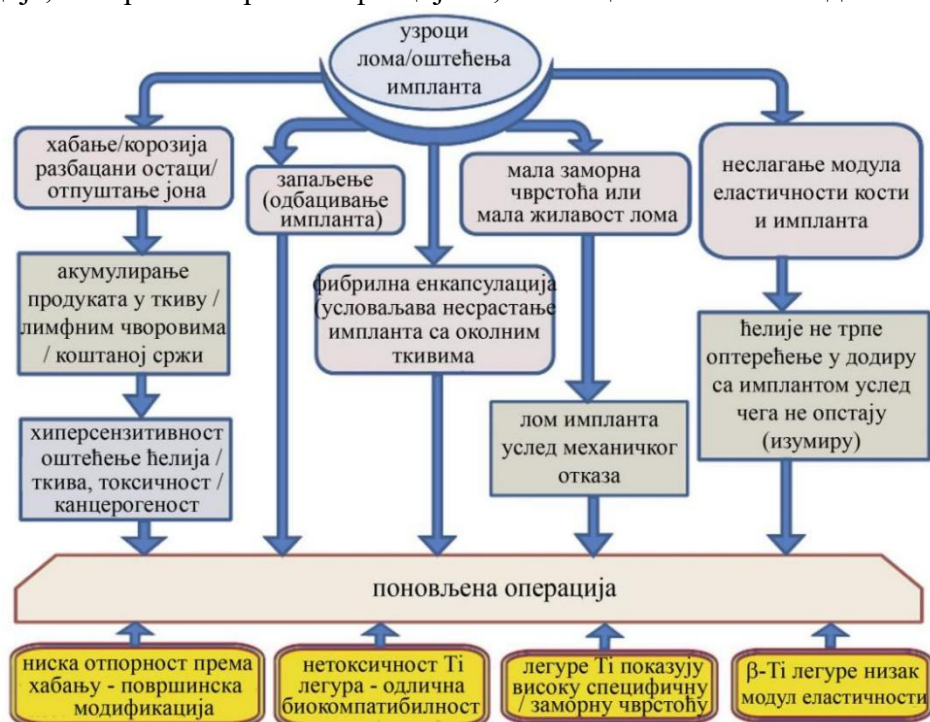
Основни недостатак металних материјала у биомедицини је то што се електрохемијске реакције одвијају на металним површинама у људском телу. Познато је да метали кородирају у контакту са телесним течностима. Већина ћелија не може да метаболише кородиране честице, што доводи до појаве штетних инфекција за тело. Из тог разлога се даљи развој металних биоматеријала усмерава ка побољшању њихове корозионе постојаности како би се смањило ослобађање токсичних јона *in vivo* и тако се предупредили бројни здравствени проблеми које они могу изазвати.

Други проблем повезан са применом металних импланата је у томе што су они биолошки инертни [3,7]. Наиме, биоинертни материјали нису у стању да изазову позитивно везивање ћелија и ткива или нови коштани раст због чега постоји могућност стварања слабе везе између импланта и кости. Да би се решила ова ограничења истражују се и нови биометални материјали и развијају се различите технике за модификацију њихове површине [28]. У табели 2.2 наведена је специфична примена металних биоматеријала, карактеристике које ти материјали морају поседовати и ефекти који се постижу њиховом применом.

2.4. Утицај средине на имплантне материјале у људском телу

2.4.1. Интеракције имплантних материјала у људском телу

Упркос непрестаном развоју биокомпатибилних материјала, њихово прихватање или одбацивање од стране људског тела такође зависи од њихове интеракције са органима и ткивима, што подразумева низ ћелијских процеса [1,29,30,39]. Штавише, приликом интеракција биоматеријал-ткиво може доћи до разних компликација, које могу узроковати штетне последице као што су запаљења, инфекције, нежељене алергијске или токсичне реакције, отказ импланта, чак и смрт пацијента (слика 2.3) [29,41]. Да би се смањило ризик од нежељених реакција неопходно је да биоматеријал задовољава одређене критеријуме као што су биокомпатибилност, нетоксичност, изузетна отпорност према корозији и хабању, издржљивост, чврстоћа и жилавост, ниска вредност модула еластичности, добра остеоинтеграција (у случају костних импланата) [33,40,41]. Ипак, приликом избора биоматеријала у обзир се могу узети и неки додатни критеријуми попут биоактивности, биодеградације, отпорности према инфекцијама, ниска цена коштања итд.



Слика 2.3. Узроци отказа/оштећења импланата приликом интеракције биоматеријал - ткиво [41].

медијум, (в) упале у близини импланата, (г) ослобађања протеина (д) стварања ламине (у денталним имплантима) и адхезије ћелија, (ђ) таложења костију на изложеној кости и површини импланата и (е) реформације и/или одржавања новонасталог ткива што у великој мери одређује успешност хируршке интервенције [47].

2.4.2. Интеракција ћелија/метални материјал

За интеракције ћелија са спољашњим окружењем заслужни су рецептори у ћелијској мембрани, који су у интеракцији са протеинима који се адсорбују на површину биоматеријала [30,47]. У кратком времену (краће од 1 секунде) након имплантације у људски организам површину биоматеријала покривају протеинима из околних телесних материја. За неколико минута монослој протеина је адсорбован на површини пре него што ћелије стигну до површине. Из тог разлога ћелије су прво у додиру са протеинским слојем, а не са стварном површином биоматеријала [30,39,47].

Интеракција ћелија/метал зависи у великој мери од саме површине материјала, а пре свега од њене топографије, хемије и површинске енергије [29,31]. Поменуће карактеристике површине одређују како ће се биолошки молекули адсорбовати на површину и одредиће оријентацију адсорбованих молекула. Ове карактеристике ће такође одредити ћелијско понашање приликом контакта са металном површином. Као што је познато, ћелије које се налазе у контакту са површином биоматеријала прво ће се за њу закачити, прилепити и затим раширити преко ње [29,31,47]. Прва фаза приањања ћелија за површину биоматеријала зависи од претходног приањања протеина за површину. Касније ће на квалитет приањања утицати површинска морфологија биоматеријала и способност ћелија да се размножавају.

Прва документована *in vitro* и *in vivo* испитивања цитокомпатибилности различитих биоматеријала била су фокусирана на морфолошки изглед, капацитет раста и статус диференцијације ћелија у контакту са материјалима са различитим хемијским саставима [48-50]. У разноликости ћелијских одговора на различите материјале издваја се способност ћелија да разликују површинска хемијска својства. Међутим, осетљивост *in vitro* биолошких тестова је понекад била премала да би се разликовали ефекти суптилних промена услед промена површине подлоге [47]. Површине се разликују од запремине материјала из термодинамичких разлога, садрже незасићене везе које омогућавају површински реактивне филмове, као и адсорпцију других супстанци на њима, које могу бити реактивне или не у интеракцији са медијумом [48,49]. Други важни аспекти су ефекти техника припреме површине, попут стерилизације [20,47]. После стерилизације, показало се да метали попут СР-Ті показују ћелијску адхезију, што указује да стерилизација индукује промене у површинској хемији. У том смислу, неодговарајуће отпуштање са одређеном количином плазме (често УВ зраци) значајно мења хемијске карактеристике површине и даје неповратне резултате.

С друге стране, ћелије не ступају у интеракцију са голим материјалом ни *in vitro* ни *in vivo* [1,29,30]. У свакој фази, материјал је условљен компонентама биолошке течности. рН, као и јонски састав, температура и функционалне групе супстанци су фактори који одређују адсорпцију протеина. Површинска енергија има директан утицај на адсорпцију протеина и њихов структурни распоред на биоматеријалу.

Биоматеријали, поред изазивања адекватног биолошког одговора у различитим медијима у којима су у контакту, такође морају на одговарајући начин одговорити и на различита механичка оптерећења [28]. Ово је важно због чињенице да су импланти изложени различитим оптерећењима, трењу, савијању и цикличном замору, тако да биоматеријали пре и након имплантације морају бити у складу са овим биомеханичким захтевима.

2.5. Утицај биолошке средине на механичка, корозиона и биолошка својства материјала

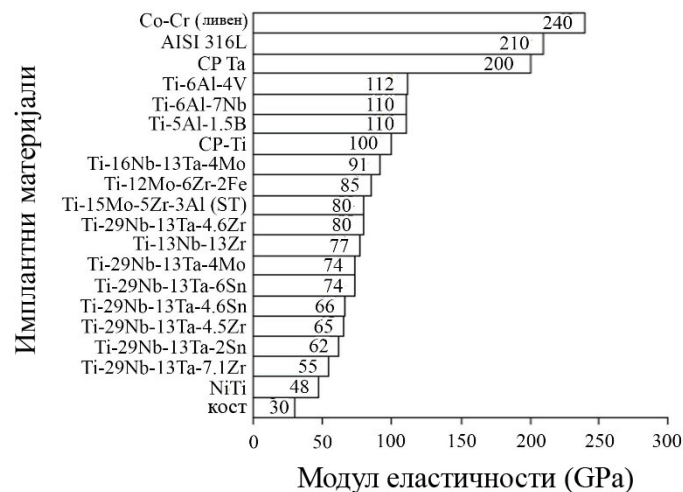
2.5.1. Механичка својства имплантираних металних материјала

При одабиру одговарајућег имплантног материјала за израду чврстоткивних заменских уређаја и протеза посебна пажња се мора посветити механичким својствима материјала како би се обезбедила одговарајућа биомеханичка компатибилност импланта и избегло одбацавање импланта, његово оштећење и/или додатно оштећење и пропадање чврстих и меких ткива са којима су у непосредном контакту [40,51-53]. С обзиром на то да су површине зглобних склопова у сталном међусобном контакту уз постојање непрестаних микропокрета, имплантни делови зглобова су подложни хабању због чега се посебна пажња при дизајнирању металних импланата мора обратити на њихову тврдоћу и отпорност према хабању [3,5]. Наиме, услед хабања металних имплантних делова зглобних склопова може доћи до стварања металних опилака чијом акумулацијом у околним ткивима се могу јавити различити упални процеси и болна стања, интоксикација пацијента, па чак и одбацавање импланта. Посебан аспект дизајнирања металних импланта је обезбеђивање њихове функционалности уз дугорочну стабилност њихових физичких, хемијских и механичких својстава [54]. У идеалном случају, хируршким путем имплантирани уређај или протеза би требао да без оштећења обавља своју функцију током читавог живота пацијента тако да ревизиона хируршка интервенција није неопходна. Ипак, предвиђени радни век савремених чврстих импланата је од 10 и 15 година након чега мора уследити хируршка интервенција њихове замене што је код млађих пацијената, који воде активан начин живота, посебан проблем због дужине предвиђеног животног века, а код старијих пацијената представља посебну опасност због додатног слабљења здравља и виталности организма. Из тог разлога постоји велико интересовање за развој чврстих импланата продужене трајности [3,5].

Посебна пажња при изради дуготрајних металних импланата се свакако мора обратити на постизање одговарајућих вредности Јунговог модула еластичности, затезне чврстоће и жилавости материјала [5,34,50]. Из тог разлога је у табели 2.3 дат упоредни преглед поменутих својстава у данашње време најчешће коришћених металних имплантних материјала и људске кости [3].

Табела 2.3. Механичка својства у данашње време најчешће коришћених имплантних металних материјала и кости [3].

<i>Материјали</i>	<i>Јунгов модул еластичности/GPa</i>	<i>Затезна чврстоћа/MPa</i>	<i>Жилавост лома (MPa m^{1/2})</i>
CoCrMo легуре	240	900-1540	~100
316L нерђајући челик	200	540-1000	~100
Ti легуре	105-125	900	~80
Mg легуре	40-45	100-250	15-40
NiTi легуре	30-50	1355	30-60
Кост	10-30	130-150	2-12



Слика 2.5. Модул еластичности различитих имплантних материјала [34].

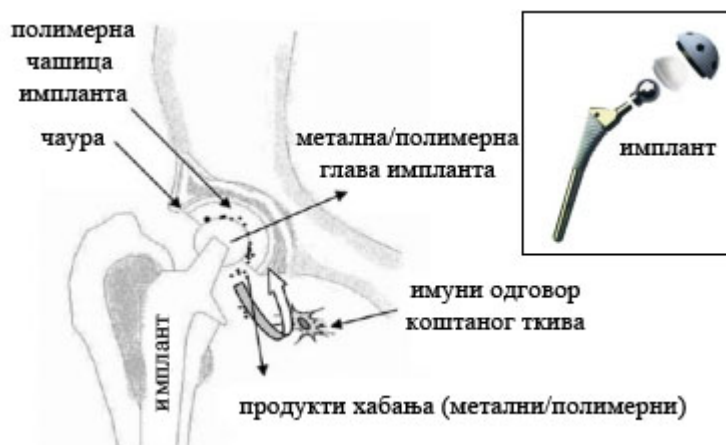
Изузетно је битно истаћи да нерђајући челик, легуре на бази кобалта и легуре на бази титана, које се у данашње време могу наћи у биомедицинској примени, имају много већи модул еластичности од кости (слика 2.5) [3,4,34]. Већи модул еластичности металног импланта, који је у контакту са кости знатно нижег модула еластичности, условљава појаву великог броја проблема јер у таквим ситуацијама имплант трпи готово целокупно оптерећење због чега костне ћелије, које готово да и нису оптерећене, престају да се обнављају што за последицу има даље оштећивање коштаног ткива па чак и његову атрофију. Из тог разлога је неопходно да се вредност модула еластичности импланта не разликује много од модула еластичности кости.

Ипак, имплантни материјали не могу бити идеални и одређене несавршености ће увек бити присутне без обзира на студиозност са којом се поступа њиховом даљем развоју. Узрок њихове несавршености могу бити нехомогености микроструктуре (нпр. нечистоће, честице друге фазе, границе зрна), грешке у производњи металних компоненти (нпр. рупе, заварени спојеви, удубљења) или површинске несавршености изазване поступцима обраде [2,3,35]. Концентрација напона на овим местима под дејством спољашњег оптерећења може да изазове трајне дефекте (нпр. дислокације и микропрслине), које се не могу уклонити након престанка оптерећења. Уместо тога, оне се или акумулирају или расту на овим слабијим местима током процеса цикличног оптерећења какво у људском организму представља ходање (зглобне компоненте) или жвакање (вилица и зуби). На крају, прогресивно растућа прслина се развија у нормалним условима рада до коначног лома [5].

Механичка оптерећења у људском телу су сложена [3,4,28]. Људска бића нормално ходају неколико хиљада корака дневно по стопи од 1 Hz. Из тог разлога, импланте костију као што су вештачки зглобови, кукови, колено, спинални фиксатори, плоче и жице изложени су замору услед цикличног оптерећења. У случају вештачких кукова, а током њиховог радног века, ниво њиховог оптерећења је неколико пута већи од телесне тежине пацијента [53]. Ова врста цикличног оптерећења јавља се и код денталних импланта током покрета жвакања, али и код импланта као што су електроде пејсмејкера. Медицински уређаји за које се очекује да ће издржати милионе цикличних деформација током њиховог животног века зато захтевају анализу отпорности према замору и лому, јер је заморни прелом главни узрок прераног отказивања биомедицинских импланата. Такође, замор је најчешће праћен и истовременом корозијом, тзв. корозиони замор [3,5,34]. Осим тога, унутар тела површинско хабање металних материјала доводи и до ослобађања јона метала, једињења метала и остатака (слика 2.6) [34]. Ослобађање ових производа хабања у ткива која окружују имплант могу изазвати цитотоксичност и обољевање локалних ткива или органа. Метални импланте имају тенденцију и оштећења услед корозије или корозионог замора у људском телу. Све ово

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

упућује на то да је људски организам изузетно захтевна радна средина за металне биоматеријале у односу на хемијска и механичка оптерећења.



Слика 2.6. Хабање имплантата [34].

Стога, низак модул еластичности, висока чврстоћа, одлична отпорност према корозији и хабању су кључна својства која одређују издржљивост и животног век имплантата у људском телу.

2.5.2. Корозиона својства имплантираних металних материјала

Физичка и хемијска својства метала се мењају након имплантирања у људски организам [1,3,55]. Самим тим, метал који добро функционише у ваздуху (инертан је или пасиван) може претрпети висок степен корозије у телу. Заправо, нерђајући челици отпорни према корозији обично изазивају хроничне алергије и токсичне реакције у телу, које се дијагностикују тек након довољно дугог постимплантацијског периода [33-35]. Осим тога, различити делови тела имају различите рН вредности и концентрације кисеоника па имплант који добро функционише у једном делу тела може због тога да трпи неприхватљиво ширење корозије у другом делу, услед киселе ерозије и оксидације. У нормалним условима, ванћелијске течности људског тела могу се сматрати растворима који садрже различите соли (NaCl , MgCl_2 , KCl), глукозу итд. [5]. Поред тога, могу да садрже и низ растворљивих протеина, па је то електролитичка средина која садржи хлоридне јоне и преноси електроне, што олакшава настанак електрохемијских појава корозије. Нормални рН телесних течности је скоро неутралан, у распону од 7,2 до 7,4. Ова вредност пада на рН 5,2 (кисела) на местима где постоји упала изазвана хируршком интервенцијом или повредом, а после хируршке процедуре за уградњу имплантата може да достигне и рН 4. Насупрот томе, у инфективним процесима рН расте до алкалних вредности. На местима где се јавља корозија, медијум постаје кисео услед присуства корозионих производа, што још више фаворизује овај процес [54,56]. У комбинацији са флукуацијама јонске снаге у односу на високи крвни притисак или због присуства јонских наслага, људско тело представља агресивно окружење за сваки имплант. Осим тога, унутрашњи парцијални притисак кисеоника је око једне четвртине атмосферског притиска кисеоника па иако мање реактиван у погледу оксидације, кисеоник заправо убрзава корозију металних имплантата успоравајући формирање заштитних пасивних оксидних филмова на металним површинама када се имплант оштети [28,51].

У идеалном случају, отпорност према корозији треба да буде таква да ослобађање јона метала из металног имплантата буде сведено на минимум у најнеповољнијим условима рада и да остане на задовољавајућем нивоу током дугог периода рада у нормалним физиолошким условима [4,7].

Велика отпорност према корозији титана и његових легура као најзаступљенијих металних имплантних материјала зависи од заштитног пасивног оксидног слоја, састављеног

углавном од TiO_2 , који спонтано прекрива њихову површину у присуству кисеоника [3,5,11,34]. Хемијска својства овог оксидног слоја играју фундаменталну улогу у биокомпатибилности импланта и процесу остеоинтеграције, будући да ограничавају везу између биолошког медијума и метала, одређујући биолошки одговор имплантата као и његову отпорност према корозији у биолошкој средини [51,54,57]. Међутим, ако се такав површински оксидни слој uklони или разгради, метал постаје подложен корозији. Још једно јединствено својство TiO_2 је његова висока диелектрична константа, која варира између 50 и 170 у зависности од кристалне структуре, што резултира већим Ван дер Валсовим везама у односу на друге оксиде, што је чињеница која може бити важна за биохемију површине TiO_2 . Ове физичке везе су слабе, али оне преовлађују када је растојање између оксидног слоја и биомолекула приближно $1 \mu\text{m}$ [34,51]. TiO_2 је каталитички активан за бројне органске и неорганске хемијске реакције, које такође могу утицати на хемијске карактеристике површине. Једном када се формира почетни пасивни слој, састављен од моно или двоатомског оксидног слоја, његов даљи раст се у основи одвија као последица феномена јонске миграције кроз њега, подстакнут јаким електричним пољем створеним између његових екстрема, с обзиром на то да је међуповршина метал-филм позитивно наелектрисана, а међуповршина филм-електролит негативно наелектрисана [53,54]. Како филм расте тако се електрично поље смањује све док се не постигне стабилно стање у коме је брзина формирања филма једнака брзини растварања филма у медијуму.

Феномен пасивације почиње при одређеној вредности потенцијала, познатој као потенцијал пасивације (E_p), и остаје стабилан у опсегу потенцијала за које се густина струје не мења, и назива се густина струје пасивације (j_p) [9,54]. Овај опсег потенцијала дефинише зону пасивације где је корозија метала занемарљива.

У одређеним ситуацијама, које зависе од састава пасивног слоја при овим високим вредностима потенцијала и у зависности од медијума у коме се метални материјал налази, може доћи до повећања вредности густине струје, а у условима интензивније оксидације формирају се различити производи који више нису стабилни у датом медијуму и постају растворљиви, при чему метал прелази из пасивне зоне у транспасивну зону у којој корозија поново постаје релевантна [28,51,53,54]. У ситуацијама када је пасивни слој локално деградиран, нагло повећање густине струје биће забележено на потенцијалу питинга (*eng. pitting*). Када је материјал подложен овој врсти локализоване корозије, цртање цикличне потенциодинамичке криве омогућава одређивање карактеристичних параметара капацитета репасивације материјала, као што су густина струје репасивације (j_{rep}) и потенцијал репасивације (E_{rep}). Овај последњи параметар омогућава да се утврди потенцијал испод којег је пасивност материјала савршена (могућност репасивације).

Из тог разлога се може рећи да су одређени метал или легура погодни за примену у одређеном медијуму када је вредност његовог потенцијала корозије између вредности потенцијала пасивације и транспасивације, тако да ће се пасивни слој формирати и остати стабилан, а брзина корозије ће бити занемарљива јер ће одговарати струји пасивације [5,28,53,54]. Ако је пак пасивни слој механички оштећен, метал је изложен агресивном медију и густина струје се повећава, поново опадајући како се пасивни слој регенерише што одговара феномену репасивације. Ако је стопа репасивације спора, ризик од локализованог корозионог напада се значајно повећава. Поменути феномен је карактеристичан и за имплантне металне материјале у физиолошким условима, као и за друге металне материјале у различитим медијумима.

Одређени анјони, обично познати као агресивни анјони, као што су флуориди (F^-) и хлориди (Cl^-) присутни у оралном окружењу, могу довести и до лома образованих пасивних филмова захваљујући својој великој еластичности, што им омогућава да се деформишу и продиру кроз оксидне пасивне слојеве у областима где постоји нека неправилност или структурни недостатак [52,56,57]. Велика разлика потенцијала између обложених и необложених зона површине металног имплантног материјала и висока густина анодне струје могу условити корозију уз појаву ослобађања јона метала у околну биолошку активну

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

средину [34]. Самим тим се може рећи да процес корозије имплантних металних материјала зависи пре свега од оксидо-редукционих реакција и успешности процеса пасивације њихове површине [54].

2.5.3. Биокомпатибилна и остеоинтеграциона својства имплантираних металних материјала

Биоматеријали се разликују од других материјала пре свега због могућности коегзистенције у контакту са ткивима људског тела без изазивања значајног степена оштећења [1,30]. У идеалном случају, биомедицински импланти морају бити изузетно нешкодљиви за живи организам и то на такав начин да не изазивају појаву било каквих запаљенских и/или алергијских реакција у људском телу. Успешност имплантације пре свега зависи од реакције људског тела на хируршким путем уграђен имплант што одређује и саму биокомпатибилност биоматеријала [20,47,54]. Развој различитих типова биоматеријала пре свега је условљен разноликошћу њихове примене у медицини и стоматологији где у одређеним случајевима постоји потреба за јасном интеракцијом биоматеријала са ткивом домаћина, док је у другим случајевима неопходно да биоматеријал буде разградив и у потпуности апсорбован или да се чак апсорбује без претходне разградње [39,47].

С друге стране, остеоинтеграција представља директну, структурну и функционалну везу живе кости и површине импланата, која се успоставља у зависности од морфолошких карактеристика површине импланта [7,35]. Имплант се сматра интегрисаним ако се хистолошки може посматрати спој површине импланта и кости, што указује на недостатак локалног или системског биолошког одговора организма на површину импланта [35,38]. Према томе, остеоинтеграција није резултат биолошког одговора ткива, већ у ствари представља недостатак негативног одговора ткива.

3. МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ТИТАНА ЗА БИОМЕДИЦИНСКУ ПРИМЕНУ

3.1. Титан

Титан је метал IVB групе периодног система, познате и као група прелазних метала. Титан у својој електронској структури има непотпуно испуњену d љуску. Некомплетна d љуска омогућава титану да формира чврсте растворе са већином супституцијских елемената са фактором величине у оквиру $\pm 20\%$. Титан је заступљен у земљиној кори у облику минерала и одликује се малом густином, високом чврстоћом и добром отпорношћу према корозији због чега има широку примену у различитим областима [34,58,59].

Јавља се у две алотропске модификације при чему је температура трансформације из једне у другу модификацију $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [52]. Наиме, на $882,5^{\circ}\text{C}$ чист титан трансформише се из хексагонално густо паковане (х.г.п.) кристалне структуре (α -Ti) у просторно центрирану кубну (пов.ц.к.) кристалну структуру (β -Ti) која је стабилна све до тачке топљења [5].

У реакцијама са другим елементима титан може да формира чврсте растворе и једињења са металним, ковалентним или јонским везама [20,58]. На високим температурама, само два чврста материјала, итријум и молибден, не реагују или реагују врло споро са титаном што значајно отежава проналажење одговарајућег материјала за израду алата у којем би се могло вршити топљење титана и његових легура и њихово третирање у растопљеном стању.

Комерцијално чист (енг. commercially pure, CP) титан је нашао значајну примену као материјал за израду импланата у медицини [5,20]. CP-Ti је заправо легура титана која садржи до $0,5\%$ кисеоника и према садржају кисеоника, угљеника и гвожђа класификује се у 4 класе, тј. 4 степена чистоте [20,53]. Поседује велику отпорност према корозији, изванредну биокомпатибилност и не изазива алергијске реакције. Одлична хемијска инертност, отпорност према корозији, способност репасивације, па чак и биокомпатибилност титана и већине његових легура сматра се да је резултат хемијске стабилности и структуре филма титан-оксида, који се спонтано формира у присуству кисеоника и који је обично дебљине само неколико нанометара и најчешће се састоји од стабилног оксида TiO_2 [28].

3.2. Легуре титана

Опште узевши легирање титана се врши елементима који имају способност да стабилишу било коју од фаза титана, α - или β -фазу у зависности од финалних својстава легуре које је неопходно постићи и њене жељене примене [5,47,51]. Легирајући елементи са односом електрон/атом (e/a) < 4 стабилишу α -фазу, елементи са односом $e/a = 4$ су неутрални, док елементи са односом $e/a > 4$ стабилишу β -фазу.

За разлику од нерђајућих челика и легура на бази кобалта, који се такође примењују у биомедицини и за које је основна сврха легирања побољшање њихове отпорности према корозији, при изради легура титана за примену у имплантологији легирање се првенствено врши у циљу оптимизације механичких својстава, јер титан већ сам по себи има одличну отпорност према корозији [51,59]. Додавање легирајућих елемената титану у великој мери утиче на температуру $\alpha \rightarrow \beta$ трансформације па се сходно томе легирајући елементи категоришу као α или β стабилизатори, у зависности од тога да ли повећавају или смањују температуру $\alpha \rightarrow \beta$ трансформације [4]. Наиме, елементи који се сврставају у α стабилизаторе, као што су алуминијум (Al), галијум (Ga), угљеник (C), кисеоник (O) и азот (N), повећавају температуру $\alpha \rightarrow \beta$ трансформације и на тај начин шире област стабилности α фазе, док β стабилизатори као што су молибден (Mo), ванадијум (V), тантал (Ta), ниобијум (Nb) и манган (Mn), гвожђе (Fe), хром (Cr), кобалт (Co), никл (Ni), бакар (Cu) и силицијум (Si),

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

смањују температуру трансформације и тиме стабилишу β -фазу на ниским температурама. Постоје и тзв. неутрални легирајући елементи, попут цирконијума и калаја, са веома slabим α или β стабилишућим утицајем [3,58]. на основу присуства одређених легирајућих елемената, а самим тим и доминантне фазе у структури легура на бази титана ове легуре се могу у основи класификовати на α , $\alpha+\beta$ и β легуре, док посебну класу представљају легуре на бази интерметалних једињења титана као што су титаналуминиди [4].

Интерстицијални елементи у које се убрајају кисеоник, азот и угљеник су изразити α стабилизатори [3-5,20]. Висока растворљивост кисеоника и азота у титану чини титан јединственим међу металима, али и условљава проблеме који се не јављају код већине других метала. Приликом загревања на ваздуху доводи до оксидације и унутрашње дифузије О и N чиме се нарушава заморна чврстоћа и дуктилност. Супституциони α легирајући елементи такође имају важну улогу у контроли микроструктуре и својстава легура титана [51]. Најзначајнији супституциони α стабилизатор је Al који као јак α стабилизатор има комерцијални значај и улази у састав већине легура титана [5]. Други стабилизатори попут бор (B), германијум (Ge), Ga и елементи ретких земаља су слабији α стабилизатори у поређењу са Al или О и ниједан од ових елемената се тренутно не користи као легирајући елемент.

Постоји много више елемената који су растворни у β -Ti него у α -Ti [3,5,58]. β стабилизатори су пожељни као легирајући елементи, јер они не формирају интерметална једињења са титаном. Еутектоидни системи се формирају са V, Mo, Nb, Cr, Fe, Cu, Ni, Pd, Co, Mn и неким другим прелазним металима. Обично се додају легурама у комбинацији са једним или више β изоморфних елемената (Mo, V, Nb и Ta) ради стабилизације β -фазе и спречавања или минимизирања формирања интерметалних једињења који се могу појавити на повишеним температурама током термомеханичке или термичке обраде. Најчешће коришћени β стабилизатори су V, Mo, Nb, Cr, Fe и Si [6,7,11,34]. Fe, Cr и други елементи за легирање понекад се користе у $\alpha+\beta$ легурама које су богате β -фазом или у β легурама, јер су јаки стабилизатори и могу побољшати тврдоћу. Ni, Mo, Pd и Ru побољшавају отпорност према корозији нелегираног титана.

Осим тога, неки елементи као што су цирконијум (Zr), хафнијум (Hf) и калај (Sn) су заправо неутрални, јер имају значајну растворљивост и у α - и у β -фази, али могу благо смањити температуру α/β трансформације, а затим је поново повећати при вишим концентрацијама [3,7,34]. Al, Sn и Zr се обично користе заједно у α легурама, док су у α - β легурама ови елементи распоређени у приближно једнаким концентрацијама између α - и β -фазе.

Када су у питању савремени материјали за биомедицинску примену онда се са посебном пажњом треба усмерити управо на развој легура титана β -типа пре свега због биолошке инертности β -стабилишућих елемената, али и због њихових механичких карактеристика које су знатно ближе својствима чврстих ткива људског организма. Из тог разлога се управо β легуре титана описују као биоматеријали друге генерације [3,6,34,60]. Пре свега је неопходно истаћи да ова група легура титана у највећем броју случајева одликује модулом еластичности који је ближи модулу кости него што је то случај код других савремених металних биоматеријала (табела 3.2) [3]. Предности ових легура су свакако и њихова висока чврстоћа, добра отпорност према корозији, одлична биокомпатибилност и лакоћа израде у поређењу са другим легурама високих перформанси [4,57,60].

Механичка својства и микроструктура ових легура се обично оптимизују термомеханичком обрадом, након чега следи растварајуће ојачање и процес старења [3,60]. Метастабилна п.ц.к. β фаза се разлаже тако да формира равнотежу х.г.п. α -фазних преципитата. Средње метастабилне фазе, као што је изотермна ω -фаза, формирају се прво и служе као хетерогена нуклеацијска места за равнотежну α -фазу. Упркос својим предностима, због високих трошкова везаних за екстракцију, прераду и легирање, β -Ti легуре су се до сада користиле само када је то било неопходно [60]. Такође, многи од легирајућих елемената су скупии ватростални, попут Mo, V и Nb, мада у случају биомедицинских импланата они могу

остварити предности ниже токсичности и побољшане биокompatibilности материјала. β -Ti легуре имају већу густину него друге класе легура Ti услед високих концентрација β стабилизатора, што је недостатак када се захтева мала маса [4,53]. Такође, чврстоћа при замору β -Ti легура је нижа од легура кобалта, што представља један од недостатака ових легура [3-5]. Још један недостатак β легура је њихова слаба отпорност према хабању.

С обзиром на то да структура материјала зависи од начина израде материјала, побољшање механичких карактеристика за жељену примену, попут ниског модула еластичности који треба да буде што ближи модулу еластичности кости, може се постићи променом структуре процесом прераде материјала [60,61]. Под одређеним условима прераде и дејством спољашњих сила долази до значајних промена у микроструктури материјала, а самим тим и до промена њихових својстава што у великој мери утиче на перформансе материјала [5,28,62]. Из тог разлога су истраживања β -Ti легура усмерена на развој легура нових генерација ове класе титана, које поседују одговарајуће механичке карактеристике тако да задовоље захтеве неопходне за примену у биомедицини.

Табела 3.1. Упоредни приказ механичких својстава материјала на бази титана и других материјала за израду чврстоткивних импланата [3].

Материјал	Јунгов модул еластичности, GPa	Напон течења 0,02%, MPa	Затезна чврстоћа, MPa	Издужење при лому, %
α микроструктура				
CP-Ti класе 1	115	170	240	24
CP-Ti класе 2	115	280	340	20
CP-Ti класе 3	115	380	450	18
CP-Ti класе 4	115	480	550	15
$\alpha+\beta$ микроструктура				
Ti-6Al-4V	110	860	930	10-15
Ti-6Al-7Nb	105	795	860	10
Ti-5Al-2,5Fe	110	820	900	6
Ti-3Al-2,5V	100	585	690	15
β микроструктура				
Ti-13Nb-13Zr	79-84	840-910	970-1040	10-16
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	74-85	1000-1060	1060-1100	18-22
Ti-15Mo	78	655	800	22
Ti-15Mo-5Zr-3Al	75-88	870-970	880-980	17-20
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-0,26O	83	950-990	980-1000	16-18
Ti-16Nb-10Hf	81	730-740	850	10
Ti-(10-80)Nb	65-93	760-930	900-1030	
Ti-35,5Nb-7,3Zr-5,7Ta	55-66	800	830	20
Ti-(70-80)Ta	80-100	350-600	600-650	10-25
Ti-Ta-Nb/Nb/Sn	40-100	400-900	700-1000	17-26
Ti-Zr-Nb-Ta	46-58	-	650-1000	5-15
Нерђајући челик и легуре кобалта				
316L	200	200-700	500-1350	10-40
легура кобалта	240	500-1500	900-1800	10-50

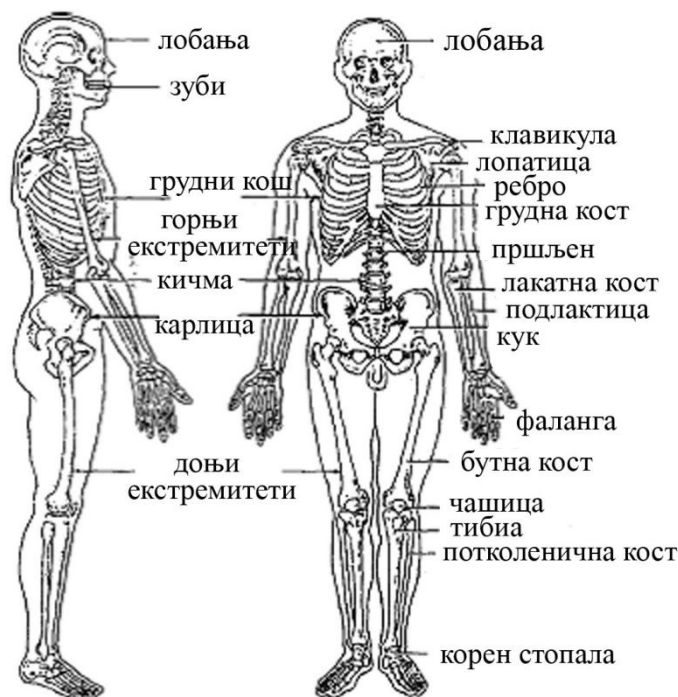
3.3. Примена титана и легура титана у биомедицинском инжењерству

Легуре титана се дуго користе као имплантни материјали за замену или надоградњу оштећених делова скелетног система у ортопедској хирургији, али је њихова примена у денталној и кардиоваскуларној хирургији такође изузетно значајна и данас готово незаменљива [63,64].

Када су у питању конвенционални имплантни материјали онда се пре свега мора говорити о Ti-6Al-4V легури, која већ деценијама представља стандард у ортопедској имплантологији. Наиме, иако се ова $\alpha+\beta$ легура титана одликује релативно добром биомеханичком компатибилношћу и отпорношћу према корозионом оштећењу у физиолошким условима, присуство и ослобађање јона V и Al из имплантне легуре у ткива која окружују имплант дугорочно могу угрозити здравље пацијената што и ограничава практичну употребљивост овог материјала [51]. Осим тога, модул еластичности ове, као и других легура са високим или вишим садржајем α фазе у микроструктури, превазилази жељене вредности па се даљи развој имплантних легура титана усмерава ка изради легура титана које садрже биоинертне β -стабилишуће елементе, који немају негативне реакције у биолошким системима а истовремено утичу и на повећање садржаја β фазе у структури легуре [5,11]. Наиме, досадашња истраживања су показала да легуре титана са високим процентом β фазе (нпр. Ti-35Nb-7Zr-5Ta, Ti-29Nb-4.6Zr-13Ta, Ti-15Mo, Ti-15Mo-5Zr-3Al, и Ti-45Nb) имају већу отпорност према корозији и бољу дуктилност у поређењу са $\alpha+\beta$ легурама титана (Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V) [11,65-68].

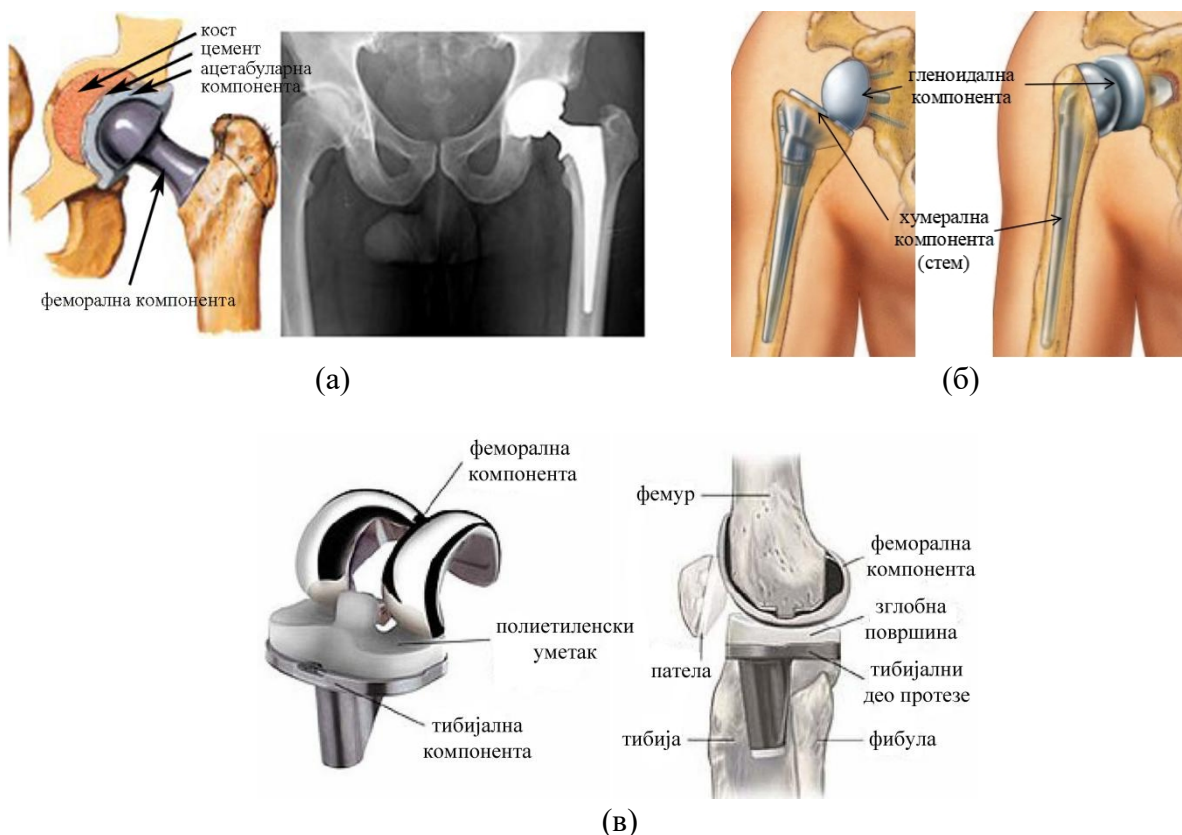
Повећана употреба титана и његових легура као биоматеријала последњих деценија произилази из његових пре свега пожељних механичких карактеристика (низак модул еластичности и висока чврстоћа), супериорне биокompatibilности и боље отпорности према корозији у поређењу са конвенционалним металним имплантним материјалима као што су нерђајући челици и легуре на бази кобалта [7,35,58]. Поменуте карактеристике биле су покретач за рано увођење α легура (CP-Ti) и $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) легура на бази титана у биомедицинску примену, као и развој савремених метастабилних β и β легура на бази титана. Ипак, даљи развој материјала на бази титана за примену у имплантологији је неопходан како би се постигла још боља биомеханичка компатибилност и отпорност према трибо-корозионом оштећењу, како већ примењиваних, тако и савремених имплантних материјала нове генерације, чиме би се продужио радни век имплантираног помагала, смањила потреба за ревизионом хируршком интервенцијом, повећала успешност хируршког поступка и олакшао опоравак пацијената.

Имплантни материјали на бази титана се пре свега користе за замену или надоградњу чврстих ткива људског организма до чијих је оштећења дошло услед незгода, болести или старења [30,53,58]. Схематски приказ чврстих ткива чија се оштећења могу надоместити применом материјала на бази титана дат је на слици 3.1 [58]. Уобичајена пракса је да се оштећена чврста ткива хируршким путем надомешћују вештачким заменама [58,62]. У зависности од региона у који су уметнути импланти и функција које треба да обезбеде, захтеви за ендопротезне материјале су различити [3-6]. Због наведених пожељних својстава, титан и легуре титана се широко користе као замена чврстих ткива кости, зглобова и зуба. Код замена чврстог ткива, нижи модул еластичности титана и његових легура у поређењу са другим металним материјалима, који се користе у биомедицини, се сматра за биомеханичку предност јер мањи модул еластичности материјала доводи до боље биомеханичке компатибилности и спречава појаву тзв. “stress shielding” ефекта услед које може доћи до даље деградације и оштећења природних чврстоткивних елемената који су у додиру са металним имплантом [53,58].



Слика 3.1. Схематски приказ тврдых ткива у људском телу [58].

Најчешћа примена титана и његових легура у ортопедској хирургији везана је за замену оштећених и нефункционалних зглобних склопова имплантним зглобним протезама кука, рамена и колена (слика 3.2), које се састоје од зглобног лежaja и основе вештачког зглоба [3,69-71].

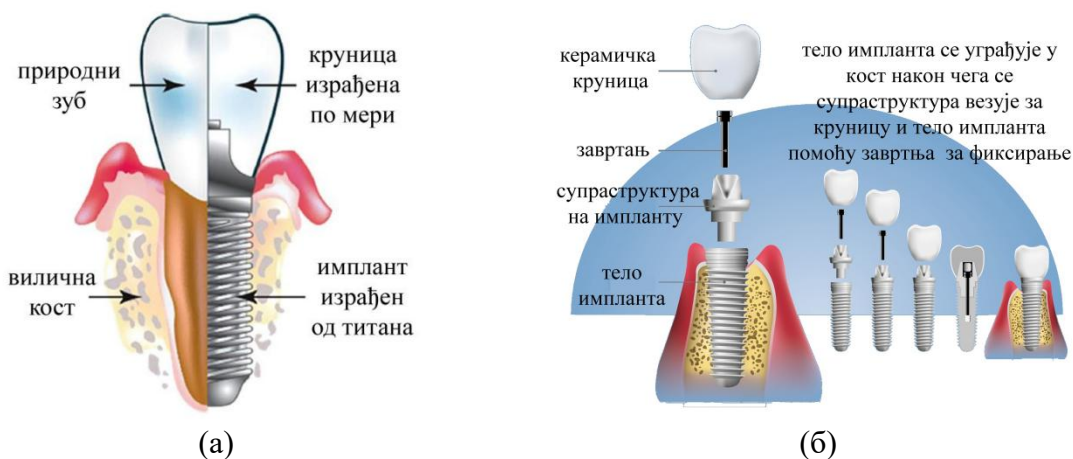


Слика 3.2. Приказ имплантиране (а) зглобне протезе кука [69], (б) протезе раменог зглоба [70] и (в) протезе колена [71].

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Приликом хируршке имплантације вештачких протеза зглоба неопходно је водити рачуна да зглобни кружни лежајеви буду постављени тако да се може остварити природно кретање унутар зглобне протезе, док је сигурно постављање главе вештачког зглоба у односу на остале компоненте зглоба постигнуто помоћу основе вештачког зглоба. Основа вештачког зглоба је при томе трајно везана за медуларни канал кости, док се омотач зглобне чашице користи за фиксирање главе вештачког зглоба.

Изузетно је значајна и примена имплантних материјала на бази титана у стоматолошкој пракси, како за израду металних импланата различитог типа у денталној хирургији, тако и за израду делова протетских помагала у стоматолошкој протетици и ортодонцији (слика 3.3). Зубни импланти се могу класификовати према свом положају и облику у субпериосталне, трансденталне и ендоосеалне [58]. Субпериостални импланти се састоје од оквира за ливење по мери, која се ослања на површину кости испод мембране потпорним стубовима који продиру кроз мембрану у усну шупљину [54,72,73]. Трансдентални импланти се могу поставити само у предњу доњу вилицу кроз канал корена зуба, док се ендоосеални импланти уграђују у коштану ткиво и горње и доње вилице применом посебне хируршке технике. Поменути типови зубних импланата се користе у преко 95% случајева. Основни захтев који је неопходно испунити при избору одговарајућег зубног импланта јесте његова добра остеоинтеграција у циљу које је уобичајено и пожељно вршити додатну припрему и модификацију површине импланта [7,20,53,69].



Слика 3.3. Примена титана и легуре титана у стоматологији када је зубни имплант израђен као (а) део зуба [73] и (б) фиксни дентални имплант [74].

Како би се обезбедила дугорочна успешна примена металних имплантних материјала у стоматологији неопходно је постићи биокомпатибилан хемијски састав ових материјала како би се избегле негативне реакције ткива, одличну отпорност према корозионој деградацији у људском телу, прихватљиву чврстоћу при изложености променљивом радном оптерећењу, довољно низак модул еластичности за свођење ресорпције кости на минимум и високу отпорност према хабању, као и изузетну биоактивност која би обезбедила остеоинтегративност импланата [3-6,20,28].

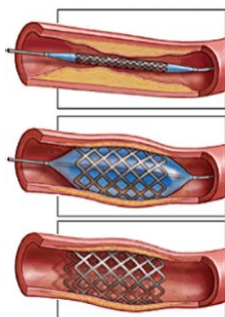
Осим за израду зглобних протеза, зубних импланата и протеза, титан и легуре титана се често користе и у процесима остеосинтезе како би се потпомогла санација и срастање фрактура кости (слика 3.4) [3,5]. Фрактура кости онемогућава функцију повређеног екстремитета. Рана и потпуна рестаурација може се постићи остеоинтезом, методом третирања прелома кости хируршким средствима. Типични импланти за остеоинтезу обухватају завртње за кости, коштане плоче, максиларне импланте итд. [5,58]. Завртњи се користе за директну фиксацију костију или за фиксирање плоча или других уређаја на кости. Коштане плоче се примењују на готово свим скелетним површинама, углавном као унутрашњи фиксатори. Титан и његове легуре са грубим површинама или биоактивним површинама које могу побољшати таложење апатита сличног кости

побољшавају остеоинтеграцију јер се чврсто вежу за кост и тако смањују релативне покрете који иначе могу продужити ток зацељивања [3,5].



Слика 3.4. Приказ различитих облика импланата од титана и легура титана који се користе за фиксацију кости.

Титан и легуре титана се захваљујући својим јединственим својствима примењују и у кардиоваскуларној хирургији и за израду срчаних зализака, пејсмејкера, циркулаторних уређаја, стентова и завојница (слика 3.5) [7,58,66,67]. Предности титана за кардиоваскуларну примену су што је чврст, инертан и парамагнетичан материјал [3,7,58,66,67]. Када је реч о имплантима за помоћ срцу и циркулацији, материјали се користе како у механичким компонентама пумпе тако и за израду површине која је у контакту са крви.



(а)

(б)

Слика 3.5. Кардиоваскуларни импланти израђени од титана: (лево) васкуларни стент и (десно) вештачко срце [3,58].

4. МЕТОДЕ МОДИФИКАЦИЈЕ СТРУКТУРЕ МЕТАЛНИХ БИОМАТЕРИЈАЛА

Истраживање међусобне повезаности начина израде, додатне прераде, структуре, својстава и понашања у радним условима критичан је аспект истраживања нових материјала и инжењерства материјала уопште [5].

Основни циљ развоја имплантних металних материјала је пре свега израда дуготрајнијих биолошки прихватљивијих и квалитетнијих импланата који би осигурали побољшање квалитета живота пацијената кроз побољшање карактеристика већ комерцијалних или израду иновативних материјала унапређених механичких, корозионих и биолошких својстава. Постављени циљ се може постићи пре свега правилним избором методе израде материјала као и његове накнадне прераде чиме се утиче на његову структуру, а самим тим и на његова својства и перформансе у захтевним радним условима. Наиме, структура материјала зависи од начина његове израде док су перформансе материјала у функцији од његових својстава.

Методе израде се могу у основи поделити на конвенционалне методе и савремене методе израде и/или прераде материјала. Конвенционалним методама се израђују макрочестични материјали, док се савременим методама могу добити субмикронски и наночестични метални материјали [5,54,75-77].

4.1. Конвенционалне методе израде материјала

Конвенционалне методе израде и прераде металних материјала прегледно су дате у табели 4.1 и за њих је карактеристично да за резултат имају формирање микроструктуре са величином зрна присутних у микроструктури у опсегу од неколико микрометара до неколико милиметара [53].

Табела 4.1. Конвенционалне методе израде и прераде метала и легура метала [75].

Методе израде метала и легура метала		
Обрада деформацијом	Обрада ливењем	Мешовита обрада
Ковање Ваљање Екструзија Извлачење Пресовање	Ливење у пешчаним калупима Ливење у кокилама Микро-ливење Континуално ливење	Заваривање Металургија праха Синтеровање

Сам процес добијања метала из својих сировина заснива се на одвијању низа сложених физичко-хемијских процеса, истовремено или поступно, а једним именом се називају металуршки процеси [75,78]. Циљ сваког металуршког процеса је да се код сировине, која се прерађује у циљу добијања одређеног продукта, изведе потребан број физичких, хемијских и физичко-хемијских трансформација и то у оној мери која обезбеђује добијање продукта најпогоднијег за даљу прераду (слика 4.1). Веома важно својство таквих метала и њихових легура јесте способност за обликовање применом различитих метода, као што су топљење и ливење, ковање, ваљање, пресовање, извлачење, сечење, резање [75-79].

Процеси формирања и обликовања материјала се могу класификовати као они који се изводе на материјалу у течном стању и они који се изводе на материјалу у чврстом или пластичном стању [75-80]. Технике ливења метала представљају најчешће коришћену методу производње метала, углавном због ниске вискозности течних метала, која олакшава обликовање у сложене облике [75,78]. Поступци обраде материјала ливењем обухватају ливење у пешчаним калупима, ливење у кокилама, микро-ливење и континуално ливење.



Слика 4.1. Схематски приказ обраде типичног металног имплантног материјала.

Са друге стране, чврсти материјали се могу обликовати применом спољашњих сила или притиска при чему се материјал пластично (трајно) деформише [75-80]. Прерада материјала у чврстом стању се може извести на два начина: 1) пластичном деформацијом на хладно (ваљање, ковање, извлачење, итд.) и 2) пластичном деформацијом на топло (ковање, екструзија, ваљање). Материјали добијени пластичном деформацијом на топло се одликују униформном структуром, већом густином, већом пластичношћу материјала, али и мањом тачношћу димензија и лошијим квалитетом површине у односу на материјале добијене пластичном деформацијом на хладно. Обрада ваљањем представља поступак обраде пластичним деформисањем при чему се материјал пропушта између једног или више пари ваљака при чему се добијају материјали различитих облика и димензија као што су шипке, лимови, шине, носачи и жице [75,80]. Ваљање се може вршити у топлом и хладном стању. Ваљање је најчешће коришћена метода обликовања метала и посебно је важна у производњи челика за употребу у грађевинарству и другим индустријама. Завршна обрада финим ваљањем може да доведе до знатног смањења храпавости површине и ојачање површинског слоја материјала, као и до повећања тврдоће и отпорности према хабању. У обради метала, екструзија претвара узорак метала у дужину уједначеног попречног пресека тако што се гредица провлачи кроз низ калупа што резултира једноставним облицима као што су цилиндричне шипке и цеви, правоугаоне шипке (пуни и кутијастии профили) и дугачке плоче. Алуминијум је пример метала који се лако екструдира.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Термичка обрада је поступак обраде метала и легура метала загревањем до одређене температуре, задржавањем на тој температури и хлађењем до собне температуре како би се извршила структурна промена у чврстом стању и добила одговарајућа механичка и физичко-хемијска својства [5,75,80]. Наиме, свака метода термичке обраде зависи од температуре загревања, начина загревања, времена загревања и брзине хлађења. Основни процеси термичке обраде су каљење, жарење и отпуштање.

Металургија праха је израда металних предмета од праха и користи се за производњу порозних материјала, који ће омогућити да течност или гас прожимају [75,78]. У неким случајевима метода праха је економичнија, као код израде малих металних делова као што су зупчаници за мале машине, у којима би ливење подразумевало значајну машинску обраду и губитак материјала. У другим случајевима топљење је непрактично због веома високе тачке топљења метала као код волфрама или зато што је легура од међусобно нерастворљивих елемената као што су бакар и графит.

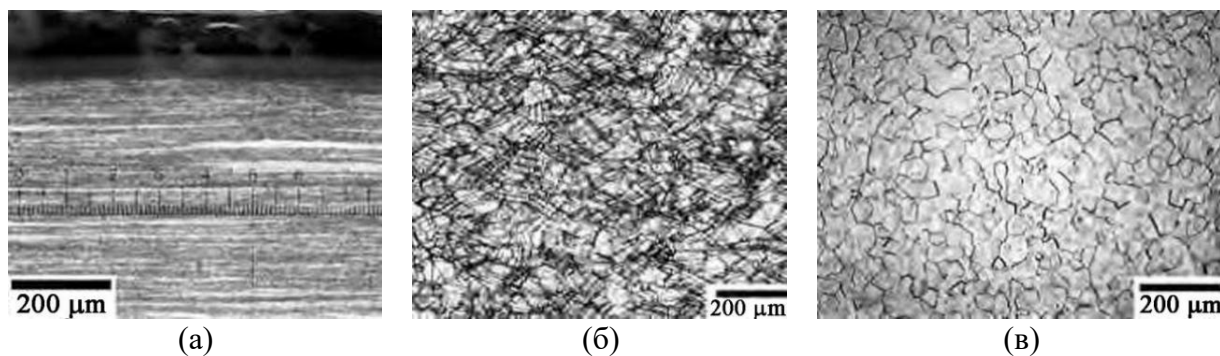
У процесу синтеровања, честице праха се прво сабијају до жељеног облика, а затим се загревају (синтерују) на температури испод тачке топљења метала или, у случају легуре, метала са највишом тачком топљења [75,80]. Метални прах се производи хемијским или механичким путем. У хемијском праху се или једињење метала редукује хемијским агенсом или се течни раствор, који садржи метал, електролизује. Код механичког дробљења, метал се обично меље електричним чекићима или куглицама у ротирајућој посуди.

Процеси „завршне обраде“ се могу користити за модификовање површина материјала како би се материјал заштитио од пропадања услед корозије, оксидације, механичког хабања или деформације, као и да се обезбеде посебне карактеристике површине као што су рефлективност, електрична проводљивост, итд. [75,80,81]. Постоје две групе процеса завршне обраде при чему су у првој групи процеси у којима се превлака, обично од другог материјала, наноси на површину металног материјала (нпр. галванизација), а у другој групи процеси у којима се површина материјала мења хемијским, топлотним или механичким дејством (нпр. фарбање).

Уз хемијски састав, микроструктурне карактеристике имају најважнију улогу у одређивању својстава биоматеријала на бази титана [5,52,82]. Жељене микроструктуре се добијају поступцима термомеханичке (комбинација деформације и термичке обраде) и термичке обраде.

С обзиром на то да својства материјала на бази титана зависе и од односа α и β фазе, β -Ti легуре, које садрже веће количине β -стабилизатора, имају доминантну β фазу у микроструктури и у зависности од методе и услова прераде ове легуре могу да поседују боља механичка, корозиона и биокомпатибилна својства у поређењу са α и $\alpha+\beta$ легурама [54,83]. Као што је већ поменуто, титан показује х.г.п. структуру (α -Ti) на собној температури и трансформише се у п.ц.к. (β -Ti) изнад температуре β трансформације [34,54]. Наиме, да би се добио β -Ti на собној температури, потребно је додавање β -стабилизатора, као што су Mo, Nb, Ta, Fe и Cr, који проширују β регион и формирају чврсте растворе са Ti изнад температуре β трансформације у бинарним фазним дијаграмима [83]. Стога, Ti легуре би се састојале од метастабилне п.ц.к. β -фазе након брзог хлађења са температуре изнад температуре β трансформације [84,85].

Пример утицаја конвенционалних метода обраде на микроструктурне карактеристике легуре титана β -типа дат је на слици 4.2. Слике 4.2а и 4.2б илуструју издужену структуру насталу услед топлог и хладног извлачења у производу попут шипке или жице. Слика 4.2в приказује равноосну структуру која је резултат рекристализационог жарења истог или сличног производа након што је термомеханичка обрада завршена, што добро илуструје значај одабира оптималног режима прераде материјала.



Слика 4.2. Микроструктура легуре титана β -типа након различитих услова прераде: (а) топло ваљање, (б) хладно извлачење и (в) рекристализационо жарење [82].

Оптимизација својстава материјала се може реализовати прилагођавањем морфологије, величине, оријентације и запреминског удела β фаза [86,87]. β -Ti легуре се обично термомеханички деформишу у региону β фазе, након чега следи третман раствором и старењем да би се добила оптимизована микроструктура. Генерално, термомеханичка обрада и накнадни термички третмани ових легура се користе за разарање ливених структура и за подешавање запреминских удела различитих фаза [88,89]. С друге стране, да би се добио тражени облик, произведени материјали морају проћи термомеханичку обраду и/или термичку обраду [90,91]. Многа истраживања су показала да се микроструктура може значајно променити са варијацијама параметара термомеханичке и термичке обраде, што доводи до побољшања механичких и корозионих својстава [88,92,93]. Наиме, у зависности од степена стабилизације β -фазе, одређеног концентрацијом стабилизујућих елемената, легуре Ti-Nb могу садржати различите метастабилне производе након брзог хлађења и то су х.г.п. α' мартензит, орторомбични α'' мартензит, метастабилни β или атермални ω_{ath} [94,95]. Спорије брзине хлађења, попут оних које се јављају током хлађења у пећи, могу довести до израженог таложења α [94,95]. Хомогенизациони третман у једнофазној β -зони током одговарајућег временског интервала праћен поступком гашења елиминише микроскопске елементарне дефекте присутне након ливења.

Као што је раније поменуто, главна препрека која омета широку примену легура титана је висока цена екстракције и прераде што је делимично због његове високе реактивности, која отежава екстракцију и компликује накнадну обраду [80,81]. На пример, да би се произвео чврсти, хомогени ингот, потребно је неколико накнадних операција топљења како би се присуство дефеката svelo на минимум. Када се ови кораци заврше, ингот се подвргава термомеханичкој обради како би се добио производ одговарајућег облика са потребном микроструктуром, а самим тим и својствима. Ова фаза се може поделити на примарну и секундарну обраду [80,96,97]. Примарна обрада је намењена деформацији грубе микроструктуре ингота и стварању његове униформне микроструктуре, која ће реаговати на накнадну термомеханичку обраду на жељени начин. Секундарна обрада се фокусира на оптимизацију микроструктуре ингота и постизање облика, који је што је могуће ближи оном финалне компоненте, што утиче на минимизирање губитака обраде [80,81]. Способност манипулисања микроструктуром β легура кроз термомеханичку обраду пружа могућност побољшања механичких и корозионих својстава за специфичне примене. На пример, упркос одређеним предностима, бимодалне микроструктуре показују нижу дуктилност или чврстоћу под одређеним условима и недовољно добру отпорност према корозији [98]. Да би се постигла добра комбинација чврстоће и дуктилности, веома је битно контролисати карактеристике микроструктуре β фаза при чему хомогена расподела β преципитата условљава побољшање механичких својстава β -Ti легура [82,90]. Може се рећи да разлике које постоје између микроструктура материјала на бази Ti, које последично утичу и на њихова својства, су у великој мери утицале на експоненцијални раст при развоју β -Ti легура последњих деценија што је подстакнуто одличном биокompatibilношћу ових легура и њиховом повећаном отпорношћу према корозионој деградацији [90,99,100].

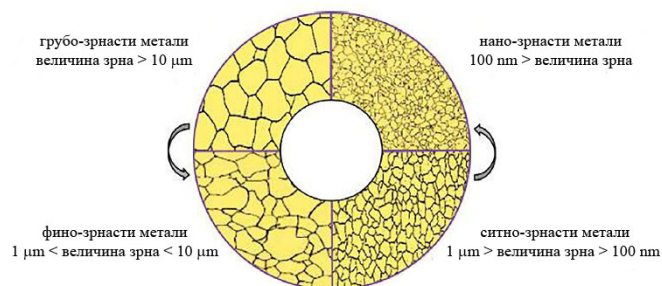
4.2. Савремене методе за израду ситнозрних материјала

4.2.1. Интензивно (јако) пластично деформисање (SPD)

До скоро су побољшања својстава металних материјала постигана углавном променом њиховог хемијског састава додатним легирањем и/или применом сложених термомеханичких процеса [5,101-105]. Прва метода представља скупно решење и може укључивати примену ретких или стратешких елемената што је чини неекономичном [106], док је друга метода често изузетно захтевна и подразумева примену вишестепене прераде, која је дуготрајна и сложена [107,108]. Из тог разлога су развијене савремене (неконвенционалне) методе израде и прераде материјала, које омогућавају да се у једноставном процесу изврши значајна микроструктурна трансформација и преради зрнаста структура метала испод нивоа који се обично постиже традиционалним техникама, што је испод просечне величине зрна од $1\text{ }\mu\text{m}$ чиме се значајно утиче на својства материјала [104,109,110]. Метални материјали добијени на овај начин се називају ситнозрни (*енг. ultrafine-grained, UFG*) метали. Методе производње наночестичних или ситнозрних метала засноване на тзв. интензивном пластичном деформисању представљају нову грану технологије прераде метала и могу бити различите, што ће у даљем тексту бити разматрано [111-116].

Обрада метала и легура применом SPD-а привлачи велику пажњу и може се дефинисати као поступак формирања метала под хидростатичким притиском како би се применила врло висока деформација на метал да би се постигле изузетно ситнозрне структуре материјала [104,109].

Познато је да се чврсти материјали могу класификовати као кристални и некристални/аморфни материјали [17,60]. Кристални метали са различитим кристалним структурама (просторно центрирана кубна решетка, површински центрирана кубна решетка, хексагонална густо пакована решетка, итд.) подељени су у две категорије: монокристални и поликристални. Код монокристалних метала, све јединичне ћелије су међусобно испреплетене и имају исту оријентацију, док се поликристални метали формирају из великог броја монокристала различитих кристалних оријентација. Већина поликристалних метала се састоји од много малих појединачних кристала, који се називају зрна, и она су међусобно одвојена границама зрна. Величина зрна је један од најважнијих фактора који одређује већину физичких, хемијских и механичких својстава метала [101,104-108]. Добро је познато да механичка својства на собној температури, високотемпературно суперпластично понашање, хемијска активност, биоактивност, корозионо понашање, и многа друга својства поликристалних метала зависе од микроструктурних карактеристика, а посебно величине зрна [107-110]. На пример, уочено је да смањење величине зрна повећава чврстоћу метала на собној температури [5,106].



Слика 4.3. Схематски приказ класификације метала према величини зрна [109].

На слици 4.3 је илустрована класификација метала на основу величине зрна [109]. Најчешћа величина зрна индустријски произведених метала је $>10\text{ }\mu\text{m}$ и такви метални

материјали се често називају грубо-зрнастим металима (*енг. coarse-grained, CG*) и добијају се углавном процесима ливења. Fino-зрнасти (*енг. fine-grained*) метали, величине зрна $\sim 1-10 \mu\text{m}$, производе се термомеханичком обрадом у којој се процес формирања метала врши на повишеним температурама. Трећа група су ситнозрни (*енг. ultrafine-grained, UFG*) метали са величином зрна испод $1 \mu\text{m}$ и већим од 100 nm . Метали са величином зрна испод 100 nm називају се наноструктурним (*енг. nano-structured, NS*) или наночестичним (*енг. nano-grained, NG*). UFG и NG метале је тешко добити употребом конвенционалних термомеханичких процеса и процесима формирања метала, због ограничене количине пластичне деформације којој се може подврћи материјал што произилази из ограничења у смањеном пресеку који је могуће постићи, ограниченим вредностима хидростатичких притисака и недостатку граница зрна под високим углом [17,108,110].

Дакле, UFG метале карактеришу побољшана механичка и физичка својства [96,98], од чега је најзначајније поменути много већу границу течења, чиме се омогућава израда лакших структура. Побољшана је и максимална затезна чврстоћа и отпорност према замору и оштећењу [106,107]. Код кртих метала, као што су легуре магнезијума, може се повећати жилавост на собној температури [109]. UFG метали показују повећану жилавост лома при ниским температурама, као и побољшану отпорност према корозији и биокompatibilност кроз бржу интеграцију биолошког ткива са UFG металним површинама [106-110]. Брзина дифузије се повећава због веће површине границе зрна, што је корисно у технолошким процесима као што је суперпластично обликовање и дифузионо везивање, јер се могу изводити на нижој температури и /или већој брзини деформације.

Пренос великих пластичних деформација на материјал конвенционалним методама обраде условљава значајне промене димензија и формирање унутрашњих оштећења и микропрслина [104-108] што захтева велика улагања у уређај за обраду материјала који треба да издржи висока оптерећења током процеса обраде. Карактеристика SPD процеса јесте да нема значајних промена у укупним димензијама материјала упркос великом оптерећењу које се примењује током обраде. То се постиже специјалним геометријама алата који спречавају слободно кретање материјала и тиме производе значајне хидростатичке притиске. Многи кристални материјали, чак и они који су крти под нормалним условима, подлежу деформацији под високим хидростатичким притиском и могу се деформисати до великих издужења пре коначног лома.

Карактеристике SPD метода, које су допринеле значајно бољим резултатима који се могу постићи током обраде металних материјала у поређењу са конвенционалним процесима су [17,106,107,109]: (1) примена већих оптерећења на материјал; (2) примена хидростатичког притиска; (3) спречавање осетног померања материјала током процеса тако да не долази до значајне промене у димензијама узорка након процеса; (4) способност израде/добијања микроструктуре са израженим границама зрна; (5) могућност производње хомогене микроструктуре ради постизања уједначених својстава уз ретку појаву механичких оштећења, микропрслина или порозности у финалном узорку.

Данас су многе варијанте SPD процеса лако доступне за израду великог броја UFG и NG материјала [101-103,111-113]. Развијени SPD процеси за деформисање метала јесу: једнакоканална угаона екструзија/пресовање (*енг. equal channel angular extrusion/pression, ECAE/ECAP*) [104], увијање под високим притиском (*енг. high-pressure torsion, HPT*) [18,112], додатно увијање под високим притиском (*енг. increment high-pressure torsion, IHPT*) [109], извлачење при увијању под високим притиском (*енг. high-pressure torsion extrusion, HPTE*) [109], кумулативно ваљање (*енг. accumulative roll-bonding, ARB*) [106], интензивно деформисање увијањем (*енг. severe torsion straining, STS*) [109], циклично компресивно извлачење (*енг. cyclic extrusion compression, CEC*) [109], извлачење при увијању (*енг. torsion extrusion, TE*) [113], циклично ковање у затвореном калупу (*енг. cyclic closed-die forging, CCDF*) [109], супер кратко вишеструко ваљање (*енг. super short multi-pass rolling, SSMR*) [109], поновљено набирање и исправљање (*енг. repetitive corrugation and straightening, RCS*) [109]. За добијање UFG и NG материјала најчешће се користе ECAP и HPT процеси.

4.2.2. Увијање под високим притиском (НРТ)

НРТ је тренутно једна од метода интензивне пластичне деформације која се посебно издваја, примењује и додатно раздваја [77,111,112]. Као што је карактеристично за све SPD процесе, НРТ се користи за производњу ситнозрнастог (UFG) и/или наноструктурног (NS) материјала. Ово се постиже подвргавањем узорка веома великим оптерећењима уз истовремено увијање (торзију), што доводи до уситњавања микроструктурних зрна. НРТ процес има неколико предности [104,106,107,109]: дозвољава дефинисано континуално оптерећење док већина SPD процеса примењује напрезање на узорке у циклусима; може да се постигне веома велика деформација смицањем; релативно чврсти и ломљиви материјали могу бити деформисани НРТ методом, због примене високог хидростатичког притиска који повећава обрадивост метала; може се мерити угао увијања у односу на угао ротације; промена смера ротације изазива интензивну пластичну деформацију.

С обзиром на то да су притисак и увијање примењени истовремено током овог процеса, деформација је линеарно зависна од полупречника узорка, односно добијена структура материјала зависи како од параметара НРТ процеса тако и од удаљености од центра узорка који се третира и ова зависност представља један од недостатака ове методе јер може условити нехомогеност како структуре, тако и механичких својстава [106,109]. Поред тога, ограничена величина узорка је такође недостатак. Величина узорка врло често је мала у поређењу са другим SPD процесима, као што је ЕСАР [101] иако се последњих година са успехом развијају и алати који омогућавају знатно већи капацитет, а самим тим и већу количину материјала која се може прерадити.

Најзначајнија карактеристика и предност НРТ-а у поређењу са другим техникама је могућност примене великих оптерећења на материјал без наношења озбиљних оштећења узорку или уређају за НРТ [106,107]. Ово се постиже компонентом високог хидростатичког притиска, који спречава лом материјала.

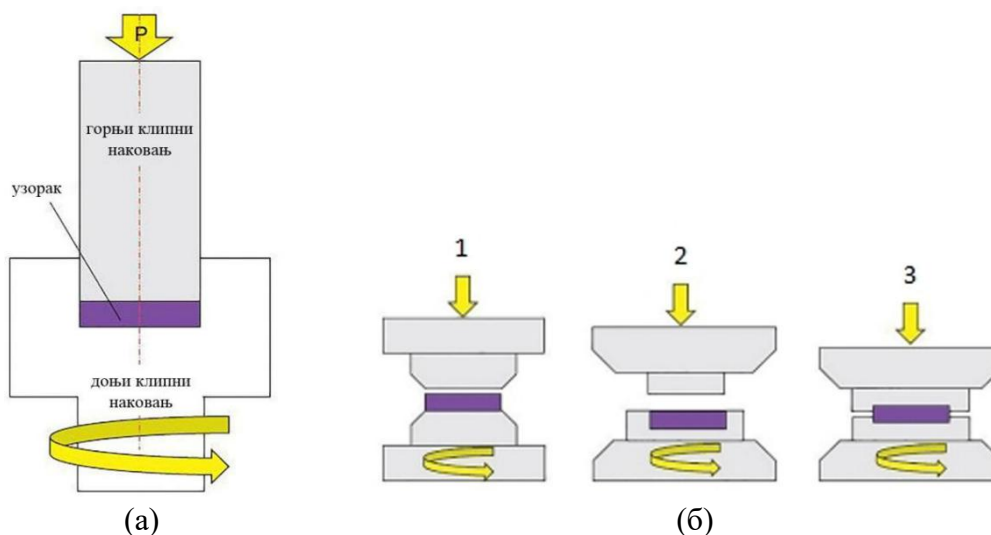
У принципу, не може сваки уређај за SPD испитивање да се користи и прилагоди за извођење НРТ експеримената, јер се НРТ поступак изводи на робусним пресамa, које најчешће захтевају посебан ослонац [104,107]. Цене потребне за уређај и промене постојећег уређаја прилично су ниске у поређењу са ценама код других метода. Ова метода је веома поуздана упркос томе што је једноставна. Процес је флексибилан у погледу подесивих параметара обраде. Температура деформације може да варира неколико редова величине уколико се поседују одговарајуће коморе.

Главна карактеристика НРТ-а, интензивно деформисање под хидростатичким притиском, омогућава деформацију скоро сваког материјала, од веома меких чистих метала до челика високе чврстоће, ватросталних метала и чак и неких керамика. НРТ није само изузетан у смањењу величине зрна метала и легура метала, већ се може користити и за консолидацију праха уз накнадну деформацију [106,107]. Такође може да се користи за производњу нанокомпозита са специфичним својствима који не могу да се синтетишу било којим другим процесима синтезе.

Принципи НРТ методе су приказани на слици 4.4. Узорак у облику диска се поставља између клипа и клипног наковња, и подвргава високом притиском оптерећењу [5,53,109]. Притиском оптерећење смањује дебљину диска, а бочне површине узорка се лепе на унутрашњу површину наковња. Ротација наковња и површинске силе трења деформишу диск увијањем, а смицајна деформација се одвија под хидростатичким притиском. Као резултат НРТ поступка добија се деформисан узорак без механичких оштећења, прелина или порозности.

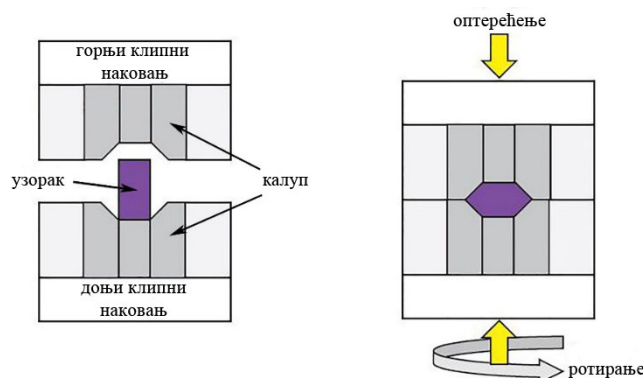
Постоје основна два типа НРТ процеса обраде означена као неограничени и ограничени НРТ, који су схематски приказани су на слици 4.4б [106,109,114]. Код неограниченог НРТ-а узорак се налази између доњег и горњег наковња и подрвгнут је истовременом притиску и увијању. Дакле, узорак није ограничен на ивицама, а примењени

притисак може изазвати померање материјала. У овом случају, само мањи хидростатички притисак је постигнут због сила трења које делују између узорка и наковња. С друге стране, код ограниченог НРТ-а, узорак се поставља у шупљину доњег наковња. Тиме се ограничава померање материјала када се примењују оптерећења притиском и увијањем. У овом стању НРТ процес се одвија у присуству хидростатичког притиска. Међутим, често се НРТ обрада изводи под условима који комбинују ова два процеса [109], као што је приказано на слици 4.4б-(3). Наиме, у овом случају узорак се налази у шупљинама доњег и горњег наковња, при чему долази до смањења дебљине узорка ($5\% \pm 10\%$) које је врло мало, па се може занемарити. Материјал задржава контакт са оба наковња и ствара се хидростатички притисак који ограничава померање материјала из првобитног положаја.



Слика 4.4. (а) Схематски приказ НРТ обраде, (б) приказ НРТ обраде за неограничене (1), ограничене (2) и комбиноване (3) услове [109].

Ипак, битно је истаћи да се последњих година интензивно ради на развоју метода заснованих на НРТ-у којима би се омогућила обрада знатно већих узорка [18,54,62,115]. Дobar пример за то је истраживање G. Sakai и сарадника [115] који су развили НРТ процес за повећање величине узорка, схематски приказан на слици 4.5. Алат који су развили за извођење овог типа обраде се састоји од горњег и доњег наковња и калупа облика шестоугаоне шупљине када се примењује оптерећење притиском и увијањем, при чему се облик узорка претвара из почетног у коначни облик. Тако се смањује висина почетног цилиндра, а узорак се шири како би испунио калуп. Применом овог модела НРТ методе критични однос дебљине узорка, h , и полупречника узорка, r (h/r) се повећава, повећавајући величину НРТ добијеног узорка.



Слика 4.5. Схематски приказ НРТ обраде за повећање величине узорка [109].

4.2.3. Својства и примена металних материјала добијених SPD процесима

Развој SPD метода мора задовољавати специфичне захтеве за производњу наноструктурних материјала [111-116]. Пре свега, неопходно је добити UFG или NG структуре са доминантним углом границе зрна. Осим тога, формирање уједначених наноструктура по целој запремини узорка је од суштинског значаја за постизање уједначених својстава обрађених метала и легура [107]. Такође, узорци би требало да буду без механичких оштећења, након интензивне пластичне деформације [106]. Конвенционалним методама пластичне деформације, као што су извлачење, ваљање или екструзија, није могуће да се испуне наведени захтеви [106,109]. Немогуће је формирати UFG или NG структуру материјала без употребе одређеног механичког поступка деформације који обезбеђује велике пластичне деформације при релативно ниским температурама [104,108,114].

Предност развоја SPD процеса огледа се у побољшаним физичким и механичким својствима UFG и NG материјала [104,106,107,115]. Као што је раније поменуто, формирање UFG и NG структуре у металима и легурама доводи до постизања високе чврстоће материјала. Метални материјали добијени овим начином прераде поред високе чврстоће се одликују и високом жилавошћу. У неким случајевима, жилавост UFG и NG метала је смањена због ниске брзине очвршћавања. Због тога се при производњи ових метала пажња обраћа на побољшање микроструктуре деформацијом да би се обезбедила жељена брзина очвршћавања, која може да доведе до повећања и жилавости и чврстоће. Суперпластичност је важна карактеристика UFG и NG материјала и повезана је са високом жилавошћу и издужењем већим од 400% при оптерећењу.

Развој поликристалних материјала са способношћу суперпластичности значајан је због све веће важности суперпластичног обликовања у индустријској производњи сложених делова са закривљеним површинама [106,107,109]. Формирање UFG и NG структура знатно побољшава и заморну чврстоћу материјала. Испитивања биокompatibilности и корозионог понашања металних материјала показала су да се увођењем UFG микроструктуре побољшала и биокompatibilност и отпорност према корозији ових метала [28,54]. Ово је веома важно јер основни захтеви за све биомедицинске примене јесу отпорност према корозији и одлична биокompatibilност.

Дакле, поред високе чврстоће и жилавости, одличног суперпластичног понашања, друга изузетна својства UFG и NG материјала су отпорност према хабању и корозији, издржљивост и биокompatibilност [3,54,58].

UFG и NG метали су због својих супериорних механичких и физичких карактеристика нашли примену у многим индустријским гранама, као што су транспортна индустрија (ваздухопловство, аутомобилска индустрија, железница), медицина (импланти и уређаји), енергетика (традиционална, нуклеарна, обновљива) и микро-производња [105-107,114]. Међутим, напредак у практичној примени UFG метала је био веома спор због ограничене доступности UFG метала и недостатка знања о различитим SPD процесима [104,116]. Током протекле деценије, развој UFG и NG материјала постао је једно од највећих достигнућа у савременој науци о материјалима. Побољшана физичка и механичка својства UFG и NG материјала су од великог интереса за даља истраживање како би се добила јединствена својства за различите структурне и функционалне примене.

Тржишта за материјале обрађене SPD поступком постоје у практично сваком производном сектору где су изузетно добре механичке карактеристике неопходне, посебно чврстоћа, однос чврстоће и густине, и радни век материјала [113-116]. Тржишта медицинске опреме и уређаја, спортске опреме, транспортне и ваздухопловне индустрије су у успону захваљујући увођењу нових материјала и технологија, који побољшавају својства за њихову примену, у шта се убрајају и материјали израђени применом савремених процесних метода.

5. МЕТОДЕ МОДИФИКАЦИЈЕ ПОВРШИНСКИХ СВОЈСТАВА МЕТАЛНИХ БИОМАТЕРИЈАЛА

Својства биоматеријала, као што су нетоксичност, отпорност према корозији или контролисана разградња, модул еластичности и заморна чврстоћа већ дуго су препозната као веома битна у смислу избора одговарајућих биоматеријала за специфичну биомедицинску примену [3,20,58]. Појаве након имплантације укључују интеракције између биолошког окружења и површине имплантног материјала, и оне често почињу са биолошким реакцијама на које тело одговара позитивно или негативно. Површина материјала игра изузетно важну улогу у реакцији биолошког окружења на медицинске уређаје [20,117]. У имплантним материјалима на бази титана стандардни кораци производње обично доводе до појаве оксидисаног површинског слоја, који је често изложен оптерећењу и пластичној деформацији [1,3,4,34]. Такве површине очигледно нису прикладне за биомедицинске примене и морају се подвргнути површинској обради [28,117-119]. Други важан разлог за површинску модификацију медицинских уређаја од титана је потреба за постизањем специфичних површинских карактеристика које се разликују од почетног материјала. На пример, да би се постигла биолошка интеракција неопходно је остварити добру формабилност са костима [20,58]. За уређаје који додирују крв, као што су артеријски срчани записци, пресудна је компатибилност са крви. У другим применама потребна је добра отпорност према корозији и хабању [3,53]. Одговарајуће методе површинске модификације не само да задржавају одлична својства титана и његових легура, као што су одговарајући модул еластичности, добра заморна чврстоћа, формабилност и обрадивост, већ и побољшавају специфичне карактеристике површине које захтевају различите клиничке примене (биоактивност, биокомпатибилност, компатибилност крви, остеоинтеграција, отпорност према корозији и хабању, итд.) [8,20,21,117,118,120].

5.1. Класификација метода површинске модификације имплантних материјала

У складу са различитим клиничким потребама, могу се применити различите методе модификације површине, које су приказане у табели 5.1. Ове методе се класификују као механичке [121], хемијске [122] и физичке методе [21] у складу са механизмом формирања модификованог слоја на површини материјала.

Механичке методе модификације површине материјала су једна од многих техника модификације површине које се данас користе за побољшање површинских карактеристика материјала модификовањем њене топографије, при чему су постизање одређене храпавости површине и морфологије и уклањање дефеката са површине примарни циљеви механичке модификације [58,121]. Микро-машинска обрада, брушење, полирање материјала, итд. су најчешће коришћене методе механичке модификације површине за побољшање адхезије околног коштаног ткива и везивање између површине имплантног материјала и кости [123-125]. Ове технике се обично користе у комбинацији са другим поступцима јер не могу у потпуности побољшати својства површине материјала. Микро глодање, ултразвучна обрада, микроелектрична хемијска обрада и друге методе машинске обраде се често користе за добијање храпаве површине [8,28,58]. Површинско брушење је техника завршне обраде материјала, која користи ротирајући точак од абразива да модификује равну површину метала или неметала и уклањањем оксидног слоја и других дефеката доћи ће до стварања храпаве површине [123,124]. Полирање материјала се најчешће користи након брушења материјала и углавном се изводи у циљу дораде површине материјала и одстрањивања

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

трагова заосталих након брушења како би се добио раван површински слој без дефеката за испитивање његове микроструктуре [125].

Табела 5.1. Методе површинске модификације имплантних материјала.

Метода површинске модификације	Циљ
Механичке методе (машинска обрада, брушење, полирање)	чиста и храпава површина, побољшање адхезије, повећање специфичне површине
Хемијске методе (анодна оксидација, сол-гел наношење, нагризање различитим киселинама, биохемијске методе)	побољшање биокompatibilности, биоактивности, отпорности према корозији, отпорности према хабању, компатибилности крви, побољшање везе ћелија или ткива са површином материјала
Физичке методе (распршивање плазме, јонска имплантација и наношење, испаравање, ласерска модификација)	побољшање отпорности према корозији, отпорности према хабању, остеоинтеграције, биоактивности, компатибилности крви, биокompatibilности, модификација хемијског састава површине, добијање чисте и стерилизоване површине, уклањање природног оксидног слоја

Хемијске методе модификације површине материјала се користе како би се омогућило побољшање отпорности према корозији и хабању, као и биоактивна површинска својства материјала [8,58]. Најчешће коришћене хемијске методе укључују анодну оксидацију, сол-гел наношење, нагризање различитим киселинама и биохемијску модификацију (табела 5.1) [126-129]. Процес анодне оксидације је најчешће коришћена метода модификације површине материјала и представља процес формирања оксидног филма на његовој површини, који је у директном контакту са супстратом, под дејством примењене струје у одговарајућим електролитима и специфичним условима процеса уз могућност промене својстава површине [8,28,58]. Примењује се посебно за добијање микропорозне структуре на површини материјала у циљу побољшања површинске тврдоће материјала, отпорности према хабању и корозионе отпорности. Сол-гел процес модификације површине материјала се најчешће користи за наношење танких керамичких превлака (мање од 10 μm) уз једноставнију опрему и ниже трошкове самог процеса у односу на друге хемијске методе модификације површине материјала и омогућава бољу контролу хемијског састава и микроструктуре површинског слоја [8,126,128]. Сол-гел метода се може успешно користити за наношење хомогених титан-оксидних, калцијум фосфатних, а посебно хидроксипатитних превлака са циљем побољшања биоактивности и биокompatibilности титана и његових легура [58,128]. Методе нагризања титана и његових легура различитим киселим и алкалним растворима засноване су на хемијским реакцијама, које се одигравају између њихове површине и раствора [8,129,130]. Површине материјала се третирају киселинама како би се уклонили површински оксиди и контаминације површине, након чега следи третирање површине алкалијама да би се побољшала њихова отпорност према корозији и хабању и биоактивност. Након тога се примењује алкални третман и формира се микропорозни површински слој са титан-оксидом, што значајно побољшава биокompatibilност Ti [28,130]. С друге стране, третман водоник пероксидом доводи до хемијског растварања и оксидације површине титана, при чему у контакту са површином титана водоник пероксид може да резултује формирањем гелова и служи као добар предтретман за таложење апатита [132]. Биохемијске модификације површине материјала могу утицати на ћелијску функцију, адхезију, диференцијацију и ремоделирање коштаног ткива [28,58]. Један од главних циљева биохемијске модификације је да изазове специфичне реакције ћелија и ткива коришћењем површински имобилисаних протеина или фактора раста.

Када се имобилише адсорпција ћелијских адхезивних протеина или биоактивних протеина на површини Ti и његових легура долази до побољшања везе ћелија или ткива са површином материјала.

Методе физичке модификације површине укључују процесе, као што су распршивање плазме, јонска имплантација и наношење, испаравање, ласерска модификација, где се хемијске реакције не дешавају (табела 5.1) [8,58,129]. Користећи ове методе, модификовање површинских слојева се углавном приписује деловању топлотне, кинетичке или електричне енергије. Технологија распршивања плазме је техника термичког распршивања, која користи плазма лук као извор топлоте како би се формирали површински слојеви са одличним физичким, хемијским и механичким својствима [129,130]. Метода као таква има велики утицај на микроструктуру и својства површинског слоја, међу којима је порозност најзначајнији фактор који одређује његов квалитет. Технологија плазма спреја је економски повољна, једноставна и поуздана метода модификације површинског слоја материјала која користи атмосферу у којој се модификација одвија и температуру плазменог млаза за контролу хемијског састава и микроструктуре површинског слоја, као и површинских оштећења у циљу побољшања његове биолошке активности и остеоинтеграционих својстава [8,130]. Даље, техника имплантације јона на површину материјала омогућава уграђивање великог броја елемената у подручје близу површине различитих супстрата, при чему омогућава јединствене предности за модификацију површине материјала при чему се концентрација и дубина расподеле имплантираних јона у супстрату могу стриктно контролисати подешавањем параметара имплантације [129,130]. Ова метода може побољшати тврдоћу, отпорност према корозији, отпорност према хабању, биоактивност и антибактеријска својства површинског слоја материјала. Метода јонске имплантације и плазма наношења је постала рутински метод модификације површине материјала и убризгавањем јона метала у површину супстрата добијају се модификовани површински слојеви дебљине до $\sim 1 \mu\text{m}$ [129,130,133]. Овом методом могу се побољшати отпорност према корозији и хабању и биокомпатибилност, као и антибактеријска својства површинских слојева.

Технике ласерске модификације површине материјалима конкуришу традиционалним не-ласерским процесима, као што су механички процеси, термички процеси са конвенционалним техникама загревања и електрохемијским процесима [8,10,21,22]. Акумулацијом веће количине топлотне енергије током озрачивања површине материјала, долази до топљења одређених делова где се ствара растоп, а након престанка ласерског деловања или удаљавања ласерског снопа од површине, растоп брзо очвршћава и добијају се површинске структуре, које значајно утичу на површинска својства и самим тим и на механичка, корозиона и биокомпатибилна својства [23,134-136].

5.2. Ласерска модификација површине

Од физичких метода модификације површине посебно се издваја ласерска модификација, с обзиром на то да ласери пружају могућност прецизног ослобађања велике количине енергије у одређене регионе материјала како би се постигао жељени одговор [10,21,22,137,138]. За чврсте материјале, ова енергија се апсорбује близу површине, модификујући површински хемијски састав, кристалну структуру и/или морфологију без промене масе материјала.

Карактеристике ласерског зрачења које ласере чине посебним јесу монохроматичност, просторна усмереност, интензитет, кохерентност и поларизованост [137-139]. Способност производње уског снопа је критични фактор у већини ласерских примена. Друге карактеристике ласерског озрачивања, односно његова спектрална чистоћа и начин на који су таласи поравнати такође су важни за неке примене. Захваљујући овим својствима ласер се често може користити за сечење или заваривање метала, за израду ситних и прецизних

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

узорака, међутим највише се користи у обради материјала, где ласери секу, буше, термички обрађују метале и неметале. Ласерска термичка обрада обухвата загревање металног дела ласером, повећавајући његову температуру до тачке где се мења његова кристална структура [20,21,22]. Често је могуће на тај начин очврнути површину, чинећи је отпорнијом према хабању. Стога су ласери пронашли примену у скоро свим областима инжењерства, медицине, електронике, итд.

Принцип рада ласера се заснива на стимулисаној емисији електромагнетног зрачења при чему се на атом у побуђеном стању делује додатном енергијом [10,21,140].

5.2.1. Ласерски системи

Ласерски системи се у основи могу класификовати као импулсни (не емитује се континуални зрак светлости, већ се зрак емитује у кратким пулсевима) и ласери са континуалним зраком (светлост се емитује без прекидања) [22,141]. Према врсти материјала од кога је направљен извор светлости ласера, ласерски системи се деле на ласере са чврстим језгром, гасне, полупроводничке, течне, хемијске, ласере на бојама, ласере на парама метала и ласере на слободним електронима (табела 5.2) [142].

Табела 5.2. Подела ласера према врсти материјала и таласне дужине које емитују [142].

Врста ласерског система	Таласна дужина (nm)
Ласери са чврстим језгром Nd:YAG Рубински Ti-сафирни Nd:стакло Er:YAG	1064 (532, 355, 266, итд.) 694,3 650-1100 1062; 1054 2940
Гасни ласери HeNe Argon CO ₂ KrF XeCl	632,8 454,6; 488; 514,5 10600; 9400 249 308
Полупроводни ласери InGaAs AlGaInP AlGaAs InGaAsP	980 630-680 780-880 1150-1650
Течни ласери Rodamin G5 Koumarin 102 Stilben	570-640 460-515 390-435

Осим тога, ласерски системи се могу класификовати и на основу таласних дужина, које емитују ласерски зраци, па тако постоје ласери у видљивом делу спектра, ласери у инфрацрвеној области и ласери који емитују ултраљубичасто зрачење (табела 5.2) [141,142].

Сваки материјал емитује одређену таласну дужину, тако да при избору жељене таласне дужине заправо се бира материјал који ће се користити као активни ласерски медијум. Активни медијум у чврстом стању ласера састоји се од пасивног материјала, најчешће кристала и активног јона и управо те компоненте дају ласеру име [137,139,141]. Најраспрострањенији од свих чврстих ласера је ласер који се састоји се од кристала итријум алуминијум граната (YAG) са малом количином неодијума Nd као нечистоће, тј. Nd:YAG ласер [10,27]. Код овог типа ласера могуће је емитовање ласерског зрачења различитих

таласних дужина: 1064 nm (најјача), 532 nm, 355 nm и 266 nm што значи да Nd: YAG ласер може да емитује зрачење и из инфрацрвене, видљиве и из ултраљубичасте области.

Nd:YAG ласери се могу посебно прилагодити како би могли да одговоре на различите захтеве различитих специфичних области њихове примене [22,23,142]:

- ◆ монохроматизам, кохерентност, усмеравање,
- ◆ контролисање трајања изложености у широком опсегу,
- ◆ могућност глатке промене у широком опсегу интензитета излагања,
- ◆ могућност промене фреквентних карактеристика изложености,
- ◆ способност прецизног обрађивања (резање, брушење, заваривање и друге обраде метала),
- ◆ могућност мерења временске разлике од генерисања импулса до његовог пријема, као и мерење фазне разлике континуалног модулисаног ласерског зрачења;
- ◆ бесконтактно излагање, што осигурава стерилност површине, итд.

због чега су и погодни за примену у области модификације материјала за медицинске намене.

5.2.2. Интеракција ласерског зрачења са површином материјала

Различити облици ласерске обраде материјала се могу користити за модификацију површинских карактеристика материјала у циљу побољшања њихове функционалности [10,23,142-145].

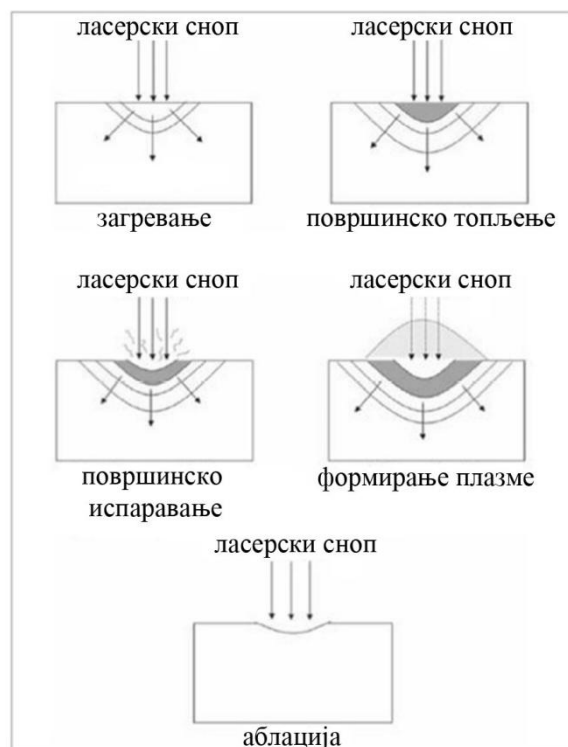
Модификација својстава површине игра изузетно важну улогу када је у питању оптимизација функционалности имплантног материјала за примену у медицини [20,118,119]. Изглед површине и њена апсорпциона својства могу се контролисати променом површинске текстуре и присуством хемијских нечистоћа на површини. Осетљивост материјала на хабање и оштећење површине може се смањити променом хемијског састава површине и морфологије [8,20,27]. Самим тим јасно је да јединствена интеракција ласерског зрачења са материјалом може довести до трајних промена у својствима материјала, које није лако постићи другим средствима [23-27]. Показало се да ласерско зрачење изазива промене у хемијском саставу, кристалној структури и морфологији, што све утиче на понашање материјала током његове примене [22,24,138]. Ласерска површинска модификација материјала омогућава прецизно одлагање велике количине енергије у материјал у кратком временском периоду и у просторно конфигурираној области близу површине, што доводи до промена од макро до атомске скале [20,25,146-148].

Разумевање могућности и ограничења ласерске обраде материјала захтева познавање физичких процеса, који се одвијају током интеракције ласерског снопа са површином материјала [22-26]. Наиме, при интеракцији ласерског зрачења са површином материјала могу се јавити рефлексија, рефракција, апсорпција, али и расипање, преношење и ширење зрачења. Најзначајнији процес преноса топлоте је провођење топлоте у материјал [22,23,140]. Параметри ласера које је неопходно оптимизовати у односу на специфичност њихове захтеване примене обухватају интензитет (густину упадне снаге ласерског зрачења), таласну дужину зрачења, просторну и временску кохерентност, поларизацију, време озрачивања, енергију ласерског импулса, број акумулираних импулса, итд., док параметри материјала укључују апсорпцију, топлотну проводљивост, специфичну топлоту, густину, латентну топлоту, итд. [10,141]. Једна од најпожељнијих и најзначајнијих појава у ласерској обради материјала је апсорпција зрачења [149].

Наиме, ласерско зрачење се делом апсорбује, а делом рефлектује [140]. Енергија ласера коју је материјал апсорбовао током интеракције ласерског зрачења са материјалом претвара се у топлоту (фото-термички процеси) деградацијом енергије фотона [141,144]. Ако је интензитет упадне енергије довољно висок, апсорпција ласерског зрачења може резултирати различитим физичким ефектима у материјалу, као што су загревање, топљење и испаравање материјала [10,142]. Поред тога, јонизација паре током ласерског зрачења може довести до стварања плазме. Поред топлотних ефеката, интеракција ласерског зрачења и површине материјала могу бити повезане са фотохемијским процесима као што је фото-

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

аблација материјала. Поменути ефекти интеракције ласерског зрачења са материјалом су схематски приказани на слици 5.1.



Слика 5.1. Ефекти интеракције ласерског зрачења са површином материјала [142].

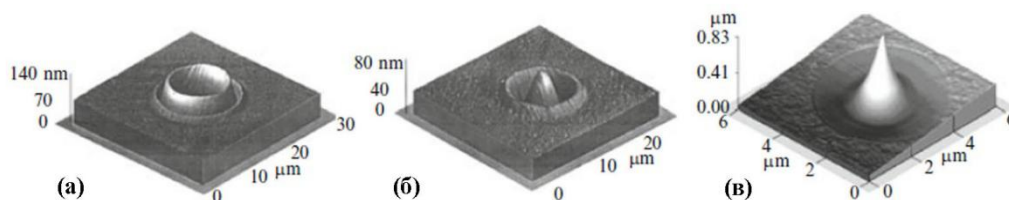
5.2.2.1. Топљење површине

Топљење је један од процеса који се јављају при ласерској обради површине материјала [10,24,25]. Велике температуре постигнуте ласерским загревањем површине материјала могу изазвати термичка и механичка напрезања у површинском слоју материјала, која последично могу водити и ка лому површине, што значи да при интеракцији ласерског зрачења са површином материјала, поред топљења, може доћи и до значајних оштећења површине.

Након почетне интеракције ласерског зрака и површине материјала, која за резултат има топљење материјала, даље тоplotно ширење условљава значајне промене у површинском слоју материјала па се област у којој се те промене дешавају назива зона утицаја топлоте, ЗУТ (*енг.* heat affected zone, HAZ) [22,143].

Флуенсе/енергије које се јављају изнад прага топљења могу довести до стварања и пролазних базена растопљеног материјала на површини [141].

Након престанка ласерског зрачења наступа брзо хлађење, које доводи до очвршћавања растопљеног материјала [147-149]. На овај начин долази до појаве морфолошких и фазних промена у површинском слоју материјала. Загревање и нагло хлађење материјала могу проузроковати и значајне деформације које се формирају на површини након очвршћавања [22,138,150]. Као пример различитих морфолошких промена површине током њене интеракције са ласерским зраком на слици 5.2 су приказани различити облици кратера који се могу формирати.

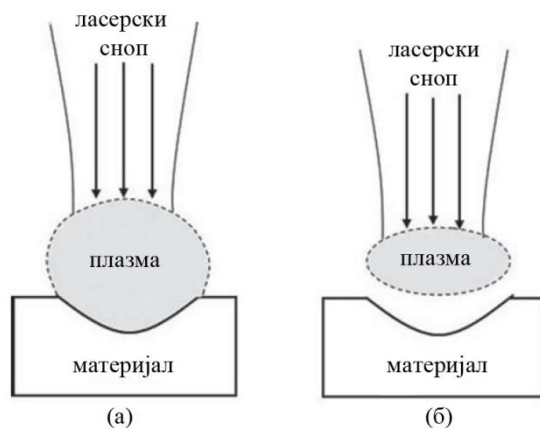


Слика 5.2. Кратери различитих димензија и облика [22].

5.2.2.2. Формирање плазме

Када је материјал озрачен са довољно великим интензитетом енергије ласера, долази до значајне сублимације површине [141,149]. Када отпочне сублимација, интеракције између настале паре и упадног ласерског снопа постају важне у одређивању укупног ефекта ласерског зрачења на материјал. Један од најважнијих ефеката је јонизација паре. Високо јонизована пара назива се плазма [24].

Постоје два механизма ласерски изазваног стварања густе плазме [141-143]. То су каскадна јонизација и мулти-фотонска апсорпција. Код каскадне јонизације, слободни електрони апсорбују ласерско зрачење инверзним апсорпционим процесом. Када енергија, коју добијају слободни електрони, прелази јонизациони потенцијал молекула, јонизација молекула се иницира сударима, при чему јонизација молекула генерише нове слободне електроне [142]. Ови слободни електрони настављају да апсорбују фотонску енергију и јонизују молекуле, што доводи до формирања оштећења на површини [143]. У мулти-фотонском механизму апсорпције, сваки електрон је независно јонизован и нема интеракција између честица. Под одређеним режимима зрачења, оба механизма могу бити присутна [22,142]. У таквим случајевима, мулти-фотонски процес доприноси и убрзава процес каскадне јонизације.



Слика 5.3. (а) Ласерски-индукована плазма и (б) ефекат заклањања плазмом [142].

Генерисање плазме може у великој мери да утиче или омета интеракцију ласерског зрачења са материјалом [10,141]. Сматра се да се плазма формира у близини површине мете и остаје ограничена на подручје деловања ласерског зрачења (слика 5.3) [142]. Ласерски индукована плазма игра важну улогу у преношењу енергије у густу фазу [144]. Пренос енергије може бити резултат провођења топлоте електрона, озрачивања термичке плазме кратком таласном дужином или кондензације паре на површину. Ласерски индукована плазма је посебно важна у условима где ласерско зрачење није јако апсорбовано од стране површине материјала као што је случај код материјала који рефлектују инфрацрвено зрачење [141]. Индукована плазма доводи до значајног повећања апсорпције ласерског зрачења од стране материјала [140]. Када се густина ласерске енергије значајно повећа, интеракција плазме са ласерским зрачењем узрокује брзо ширење плазме од површине која сублимише,

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

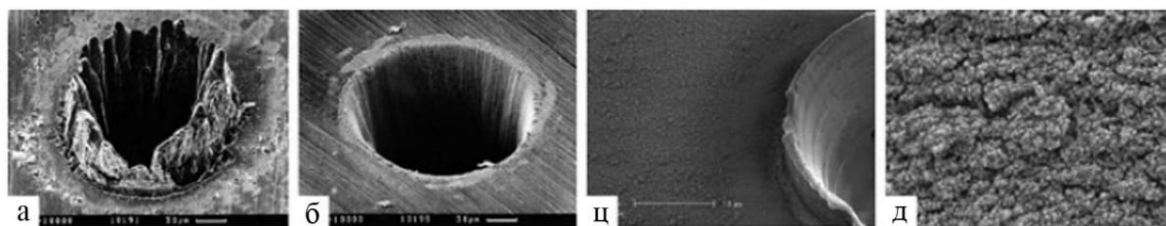
односно шири се према ласерском снопу [141]. На крају, плазма се одваја од површине и пренос енергије у густу фазу престаје. Ласерско зрачење се затим апсорбује у плазми. Ово стање се назива заштитом површине материјала плазмом односно ефектом заклањања (слика 5.3б), при чему раздвајање плазме прекида интеракцију ласерског зрачења са површином материјала преко плазме.

5.2.2.3. Аблација материјала

Термин аблација се користи за процесе уклањања материјала путем фото-термичких или фотохемијских интеракција [10,141]. У фото-термичком процесу, апсорбована ласерска енергија се претвара у топлотну енергију у материјалу [22,142]. Накнадни пораст температуре на површини може олакшати уклањање материјала услед напона изазваног термичким путем. Ово је израженије код нехомогених мета, као што су материјали са превлакама, где термичка оптерећења узрокују експлозивну аблацију танких филмова. Температура на површини прелази тачку кључања узрокујући брзо испаравање при достизању довољно високе упадне ласерске енергије [143]. Ови процеси уклањања материјала термичким оптерећењем и површинском сублимацијом називају се топлотна аблација [140-143]. Како би дошло до процеса аблације, енергија фотона мора бити већа од енергије везе која постоји у материјалу па енергија фотона директно утиче на раскидање молекуларних ланаца, што доводи до уклањања материјала без значајног термичког оштећења [145]. Међутим, аблација може да се дешава и када је енергија фотона мања од дисоцијационе енергије молекуларне везе [22,144]. Ово је случај за УВ зрачење са дужим таласним дужинама и мањим енергијама фотона, што је резултат мулти-фотонског механизма ласерске апсорпције. У мулти-фотонском механизму, иако је енергија повезана са сваким фотоном мања од енергије дисоцијације везе, раскидање везе се постиже истовременом апсорпцијом два или више фотона. Интеракција ласера и материјала током аблације је сложена и представља интеракцију између фото-термичког (вибрационо загревање) и фотохемијског (раскидање веза) процеса.

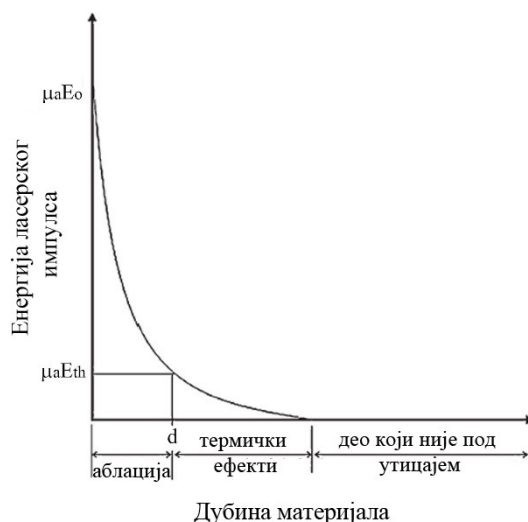
Да би се олакшала фото-аблација материјала са минималним термичким оштећењем, време трајања импулса мора бити краће од времена термалне релаксације [142]. Време трајања импулса може имати значајан утицај на динамику процеса аблације па како се време трајања пулса скраћује, енергија се брже акумулира у материјалу што доводи до бржег одстрањивања материјала [141]. Зона деловања ласерског зрачења има већу енергију од преосталог материјала, јер има мање времена за пренос енергије пре избацивања материјала на површину и на тај начин се смањује ЗУТ зона [149]. Ефекат кратких импулса (од фемтосекундних, fs, до пикосекундних, ps, импулса) је најочигледнији у аблацији метала, који због велике топлотне дифузије и ниских температура топљења може да изазове велике ЗУТ зоне и растопљене области, као и аблацију проузроковану наносекундним (ns) импулсима [142,148].

На слици 5.4. је приказана површина металног материјала након његове интеракције са ласерским зраком. Јасно се виде кратери формирані наносекундним (слика 5.4а) и фемтосекундним (слика 5.4б) зрачењем. Утицај аблације на материјал се смањује са смањењем времена трајања импулса [140,149]. Међутим, вишак енергије, који остаје у материјалу, може да изазове топлотне ефекте у околном материјалу и након завршетка озрачивања. Такође, фемтосекундни импулси могу да изазову оптичко продирање, које смањује дубину оптичке апсорпције и могу проузроковати јаку апсорпцију у иначе прозирним материјалима [148]. Још једна разлика fs и ps аблације је да је интеракција ласер/материјал временски одвојена од одговора материјала на озрачивање и избацивање материјала. Током ns аблације аблацијом избачен материјал штити површину и на тај начин може смањити количину енергије коју материјал апсорбује.



Слика 5.4. Кратери формирани након ласерске аблације (а) наносекундни импулсима, (б) фемтосекундним импулсима, (ц) ексцимерном ласерском аблацијом, (д) честице формиране након испаравања и очвршћавања [22].

Процес аблације се објашњава на основу модела, слика 5.5, који претпоставља да се процес аблације одвија када енергија ласера прелази карактеристичну ласерску енергију прага аблације [21,142,143]. Праг аблације представља минималну енергију потребну за уклањање материјала аблацијом. Са слике 5.5 се види да је изнад енергије која одговара прагу аблације ($\mu_a E_{th}$) уклањање материјала олакшано раскидањем веза, док испод прага аблације долази до појаве термичких ефеката као што је загревање материјала. Апсорпциона својства материјала и параметри ласерског зрачења одређују место на коме апсорбована енергија достиже праг аблације и тако одређује дубину аблације.



Слика 5.5. Модел ласерске аблације [142].

Изнад прага аблације, предвиђена дубина аблације континуирано расте са порастом ласерске енергије [142]. Међутим, стварна дубина аблације зависи од низа других ефеката као што су заштита плазмом и промене коефицијента апсорпције материјала индуковане зрачењем [10]. Брзина аблације првенствено је одређена флуенсом ласера, трајањем импулса, бројем акумулираних импулса и брзинама понављања пулсева [140].

Постоји праг флукуације испод којег се не уочава аблација [10,142]. Када ласерска енергија пређе праг аблације, брзина аблације се повећава са флуенсом ласера (густином енергије ласерског импулса). Поред тога, за константну флуенсу ласера, брзина аблације расте са повећањем броја акумулираних импулса до коначног засићења. Дакле, више стопе понављања пулсева резултирају вишим стопама аблације, односно повећавају брзину аблације. Аблација материјала доводи до формирања јасно дефинисаних морфолошких промена површине материјала [22,24-27].

Као што је већ наведено, услед ласерског зрачења долази до сталних промена у материјалу [150,151]. То су најчешће промене хемијског састава, кристалне структуре и морфологије материјала. Избором одговарајућих параметара ласерског зрачења може се постићи прецизна контрола финалних својстава материјала [143,144]. Комплексне ласерске

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

модификације могу се користити за обраду материјала и оне могу довести до различитих промена у материјалу након интеракције ласерског зрачења са површином материјала [147,151-153].

Ласерска обрада/модификација материјала обухвата сечење (*енг. laser cutting*), бушење и перфорирање (*енг. laser drilling and perforating*), израду сложених површина, гравирање и маркирање (*енг. laser engraving*), заваривање и лемљење, термичку обраду (*енг. laser heat treatment*), наношење превлака (*енг. laser coating*), деформационо ојачање (*енг. laser shot peening*), формирање (*енг. laser beam forming*), чишћење (*енг. laser cleaning*), итд [142,143,153].

Једна од првих метода у обради површинског материјала ласером била је селективна термичка обрада металних делова, која се користила за смањење хабања, трења и продужење животног века металног имплантираног дела [143,150]. Главне предности ласерске површинске термичке обраде су високе брзине обраде, прецизна контрола дубине очвршћавања, минимизирање деформације и оштећења и лома делова материјала, као и могућност селективног очвршћавања малих тешко доступних подручја (унутрашња површина малих кратера). Ласерско очвршћавање без топљења користи брзо површинско загревање како би се повећала атомска покретљивост и реорганизовала кристална структура [22].

Ласерско површинско топљење може се користити и за уградњу новог материјала у постојећу површину [21,22,142]. Превлака нанешена ласером ствара нову површину на материјалу са мало или без порозности, са повећаном отпорношћу према хабању и бољом отпорношћу према корозији. Ова ласерска метода омогућава формирање слоја са униформном дебљином, бољом површинском завршном обрадом, мањом величином ЗУТ-а, са мање оштећења и смањеном дисторзијом делова добијених техникама термичког прскања или заваривања. Потпуно мешање материјала у растопљеној површини може да за резултат има хомогено легирани слој. Материјали се могу легирати на овај начин (ласерско легирање) како би се повећала њихова тврдоћа и отпорност према корозији или да би се смањило хабање површинског слоја материјала [149].

Ласерско чишћење користи интензивно излагање површине материјала ласерском зрачењу да би се селективно уклониле нечистоће са чврсте површине, док слој испод остаје углавном непромењен [140,152,153]. Ова техника укључује уклањање оксида и превлака са површине, чишћење алата, уклањање продуката корозије, масноћа и боја, за третирање површине пре даље обраде (заваривање, лепљење и бојење). Такође се може користити за уклањање малих честица из осетљивих површинских слојева.

Једна од најважнијих и технолошки најрелевантнијих примена ласерске обраде површина је површинско микроструктурирање [149-151]. Ласерска обрада површине у форми текстура се користи за побољшање триболошких својстава материјала. Ласерска обрада површине надмашује механичку (нпр. пескирање), хемијску или електричну текстурну обраду, јер омогућава локализоване модификације са високим степеном контроле над обликом и величином обликованих производа и већим распоном величина завршних производа [22,150,153]. Метода ласерске модификације површине је јефтинија од других обрада површине и флексибилнија је јер не захтева да се процес одвија у вакууму. Различите текстуре на површини могу се произвести контролисањем параметара ласерске обраде, као што су интензитет снопа, просторни и временски профил, таласна дужина и процесно окружење (течност или гас).

6. МОДЕЛОВАЊЕ И ПРЕДВИЋАЊЕ СТРУКТУРЕ МАТЕРИЈАЛА КОРИШЋЕЊЕМ МЕТОДА *AB INITIO* И РУДАРЕЊА БАЗА ПОДАТАКА

Моделовање, предвиђање и разматрање структуре материјала коришћењем метода рачунарске (теоријске) хемије у великој мери доприноси успеху развоја нових материјала и разумевању утицаја структурних карактеристика материјала на његова својства.



Слика 6.1. Схематски приказ примене рачунарских симулација у хемији и инжењерству материјала.

Један од битних циљева рачунарске хемије је одређивање структуре и енергије молекула и прелазних стања укључених у хемијске реакције (слика 6.1) [154-157].

Површина потенцијалне енергије (*енг.* potential energy surface, PES) или енергетски пејзаж је математички или графички однос између енергије молекула/чврстог тела и његове геометрије и представља основни концепт рачунарске хемије [158-162]. Природа сваке тачке ових површина разматрана је у смислу одговора енергије (првог и другог извода) на промене реакционих координата. Због брзог кретања електрона у поређењу са језгрима, „стални“ геометријски параметри молекула представљају њихове реакционе координате. Енергија (и друга својства) молекула/тела је функција електронских координата, и само зависи од реакционих координата. Заправо, језгра нису стационарна, већ врше вибрације мале амплитуде око равнотежних положаја и на ове равнотежне положаје се мисли под „фиксним“ реакционим положајима.

Карактеризација („локација“ или „лоцирање“) стационарне тачке на енергетском пејзажу, односно показивање да та тачка постоји и израчунавање њене геометрије и енергије представља оптимизацију геометрије/структуре [154,158-160]. Стационарна тачка од интереса може бити минимум, прелазно стање или, повремено, прелаз вишег реда. Лоцирање минимума често се назива минимизирање енергије или једноставно минимизирање, а лоцирање прелазног стања често се назива посебном оптимизацијом прелазног стања [159,163]. Оптимизација геометрије је процес почетка са предвиђањем улазне структуре и проналажења стационарних тачака на енергетском пејзажу. Оптимизација геометрије се врши тако што се моделовање започне са улазном структуром за коју се верује да личи на жељену стационарну тачку и након уношења ове структуре у рачунарски алгоритам

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

систематски јој се мења геометрија све док се не пронађе стационарна тачка. Вредност која одговара минимуму одговара стабилним структурама [164,165].

Пронађена стационарна тачка обично одговара најближој улазној структури и не представља увек минимум енергије [154,158,159]. Промене у енергији система могу се сматрати мултидимензионалним површинама, односно површинама потенцијалне енергије. Стационарне тачке на енергетском пејзажу су интересантне јер је сила свих атома у стационарној тачки једнака нули. Стационарне тачке на површини енергије представљају тачке/места где је први извод потенцијалне енергије E у односу на сваки геометријски параметар q једнак нули [154]:

$$\frac{\delta E}{\delta q_1} = \frac{\delta E}{\delta q_2} = \dots = 0 \quad (6.1)$$

Борн-Опенхајмер-ова (енг. Born-Oppenheimer) апроксимација каже да су језгра у молекулу/телу у суштини непокретна у поређењу са електронима. Због ове чињенице концепт молекуларног облика или геометрије у рачунарској хемији, чини се смисленим и омогућава да концепт енергетског пејзажа поједностави примену Шредингер-ове (енг. Schrödinger) једначине на молекуле омогућавајући раздвајање кретања електрона од кретања језгра. Шредингер-ова једначина представља основну динамичку једначину квантне механике:

$$H\psi = E\psi \quad (6.2)$$

где је H Хамилтонов оператор. Хамилтонијан је квантно-механички оператор који садржи све енергетске доприносе у систему који се описује. Шредингер-ова једначина приказује зависност енергије система од одговарајуће таласне дужине и даје комплетан опис еволуције стања квантног система у времену. Увођењем Борн-Опенхајмер-ове апроксимације добија се:

$$\psi_{ukupno} = \psi_{elektron} + \psi_{jezgro} \quad (6.3)$$

С обзиром на то да је маса јона већа од масе електрона, кинетичка енергија језгра је много већа од кинетичке енергије електрона и може се занемарити [154-158]. Дакле, основна идеја ове апроксимације јесте да се прво решава једначина за електроне где су језгра непокретна, а затим да се решавају и једначине за језгра која се крећу и заузимају различите положаје; поред тога, потребно је решити и једначине које показују интеракцију електрона и фонона применом различитих метода. Почиње се од једначине за електроне применом апроксимације једног електрона.

6.1. Моделовање и предвиђање структура

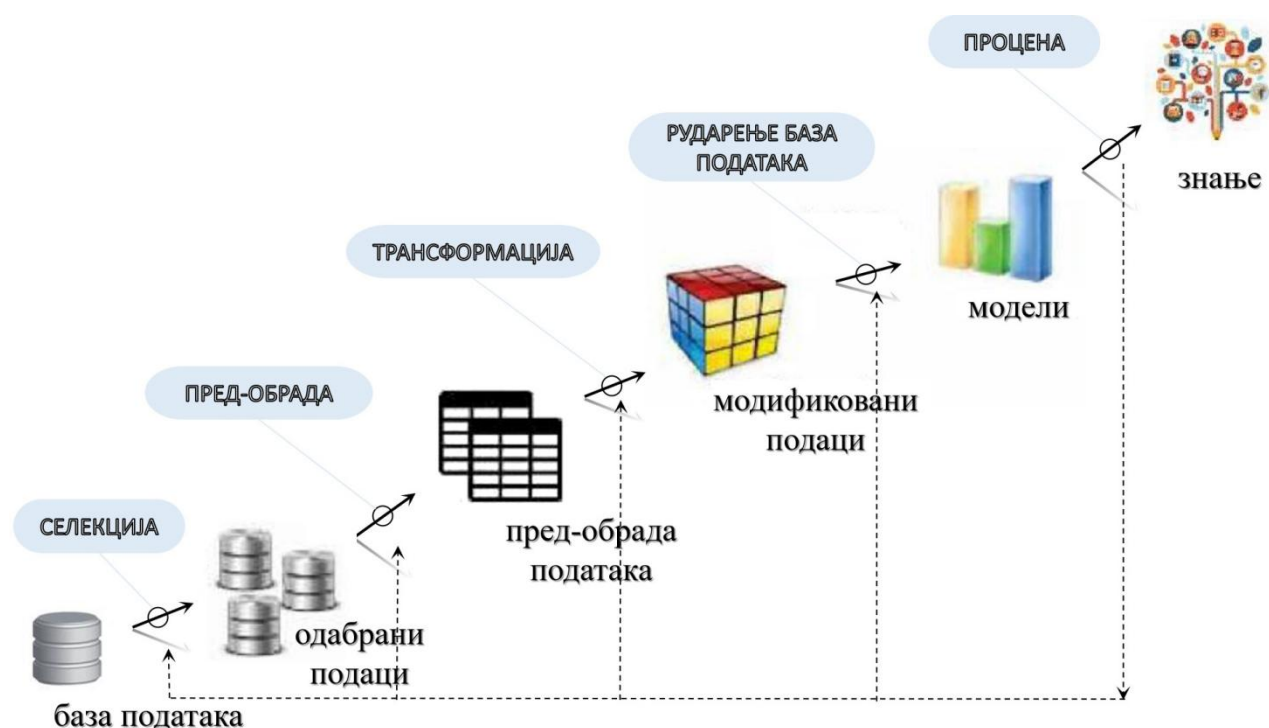
Моделовање и предвиђање структуре на атомском нивоу једни су од најзначајнијих изазова у науци о материјалима [163,166]. Основни циљ истраживања у овој области је разумевање хемијских проблема помоћу модерних рачунарских техника [166]. Теоријске и рачунарске технике омогућавају прецизан опис и предвиђање структуре и функције хемијских и биолошких система и материјала, као и боље разумевање фундаменталних интеракција које леже у основи различитих хемијских процеса [166-170]. Истраживања обухватају рачунарско моделовање и предвиђање физичко-хемијских својстава молекулских система - од малих органских и неорганских молекула и модел система, до комплекса прелазних метала и сложених молекула од важности, како у биолошким системима, тако и у новим технологијама. Посебан акценат је посвећен развоју и примени метода за вишескално моделовање. У истраживањима се користе технике као што су: квантно-механичке методе засноване на таласној функцији, методе засноване на теорији функционала густине, методе рударења база података, семи-емпиријске методе, молекулска динамика, статистичке методе, итд. [166-170]. Осим коришћења стандардних метода, развијају се и нови нумерички и рачунарски модели. Проучавају се механизми хемијских реакција, спектроскопска својства молекула, магнетизам, спинска стања молекула, однос између хемијске структуре и

(ре)активности, конформациона анализа, дизајн и пројектовање нових биолошки активних супстанци и материјала са побољшаним својствима, итд.

Дакле, рачунарска хемија, као спој између теоријске хемије, физике, фармације, биологије, математике и информатике, обухвата откривање, развој и примену рачунарских алгоритама и софтверских алата у циљу разумевања хемијских, физичких и биолошких процеса као и предвиђања исхода ситуације пре покретања стварног експеримента.

Теорија функционала густине представља начин за прорачуне квантног стања атома, молекула и чврстих тела и *ab initio* молекуларне динамике [156,159,160]. У својој почетној верзији замислили су је Томас (енг. Thomas) и Ферми (енг. Fermi) 1927. године одмах након оснивања квантне механике. Средином 60-их, Хоенберг (енг. Hohenberg), Кон (енг. Kohn), и Шам (енг. Sham), с једне стране, успоставили су логички ригорозну теорију функционала густине квантног основног стања на основу квантне механике, а с друге стране, вођени овом претпоставком, увели су апроксимативну експлицитну теорију, која се зове апроксимација локалне густине, што је за прорачуне квантног основног стања система са много честица доказало супериорност у односу на Томас-Ферми-јеве и Хартри-Фок-ове (енг. Hartree-Fock) теорије [155-160]. Даља продубљивања логичке основе ове теорије наставили су Леви (енг. Levi) и Либ (енг. Lieb) који је на крају основној теорији дао облик математичке функције.

Осим тога, метода рударења база података је стратегија за откривање унутрашњих односа и прављење одговарајућих предвиђања заснованих на статистичким подацима из научно прикупљених података, слика 6.2 [156,170].



Слика 6.2. Схема методе рударења база података применом знања у базама података (енг. *knowledge discovery in databases, KDD*), који укључује селекцију, пре-обработку, трансформацију и интерпретацију/процену (или пост-обработку).

Последњих година, метода рударења база података је широко примењена за решавање проблема у хемијским и инжењерским процесима, и у материјалима, на основу податка прикупљених било експериментима или симулацијама. Ова метода показала је и моћ предвиђања за откривање односа између структуре и својстава материјала [156,170]. Обично је циљ методе рударења база података предвиђање (или исписивање) оних променљивих које је тешко добити из експеримената/симулација коришћењем лакших променљивих које се могу добити као улазни подаци [167,170]. Кроз добро прилагођен нелинеарни облик, предвиђене

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

променљиве се могу брзо избацити са улазима тих независних променљивих. Другим речима, процес рударења база података уз помоћ теоријског предвиђања може убрзати (а) оптимизацију инжењерских процеса, (б) откривање нових функционалних материјала, и (в) разумевање хемијских процеса.

Савремене методе квантне механике показале су се као ефикасни алати за разумевање, па чак и предвиђање својстава материјала [167-170]. Суштински елемент процеса пројектовања материјала, релевантан и за нове материјале и за оптимизацију постојећих, је знати које ће се кристалне структуре формирати у систему легура. Кристална структура се може ефикасно предвидети само помоћу квантне механике ако се пронађе одговарајући алгоритам за усмеравање претраживања кроз велики простор могућих структура.

Кристална структура заузима централну и често критичну улогу у науци о материјалима, посебно када се успоставља веза између перформанси материјала и основног састава [154,167-170]. Одавно је познато да је разнолик скуп својстава, од механичких до електронских, блиско повезан са симетријом кристалне структуре која нас занима. Имајући то у виду, способност предвиђања структуре материјала „од нуле“ пре синтезе била би посебно корисна.

Захваљујући значајном напретку у технологији и теорији основних материјала, сада је могуће прецизно предвидети нулту келвинску енергију једињења помоћу квантно-механичких метода [167]. Међутим, ово само по себи не омогућава предвиђање структуре јер квантна механика не може предложити које структуре треба тестирати на стабилност, а директна оптимизација енергије система преко координата свих атома није могућа због присуства многих локалних минимума. Као поједностављење, истраживачи често истражују цео скуп кристалних структура кандидата, израчунавају њихову енергију и проглашавају најнижу за право стабилно стање, односно основно стање или глобални минимум енергетског пејзажа [167,170].

Атомска структура је најважнији податак о кристалним чврстим материјама: само из познавања топологије структуре, прецизан структурни модел и многа физичка својства кристала могу се израчунати најсавременијим квантно-механичким методама [168]. Истовремено, предвиђање могућих типова структуре структурних топологија на потпуно теоријским основама остаје нерешен проблем. Иако је у многим случајевима могуће решити кристалну структуру из експерименталних података, предвиђање теоријске структуре је од пресудне важности из неколико разлога [167-170]: 1. када су експериментални подаци лошег квалитета за неисправне или мале узорке структуре, посебно при високим притисцима и температурама, теорија представља последње средство од изузетне важности; 2. теорија је једини начин истраживања материје у условима који се не могу проучавати данашњим експерименталним техникама, на пример, при изузетно високим притисцима, 3. способност предвиђања кристалних структура отвориће нове начине дизајна материјала. Потрага за стабилном структуром, односно структуром која одговара глобалном минимуму енергетског пејзажа отежана је чињеницом да је површина слободне енергије изузетно вишедимензионална.

Са напредним *ab initio* техникама, за предвиђање стабилне структуре обично се узимају у обзир структуре познате по сличним хемијским системима и израчунава се фаза са најмањом слободном енергијом [154,167,168]. Током последњих 40 година, *ab initio* методе су постале свеprisутни алати у хемији, физици и науци о материјалима [164]. У последњој деценији, значајан напредак у физици чврстог стања, науци о основним материјалима и напредном рачунарству приближио нас је том циљу, а тачни *ab initio* приступи сада постоје за многа својства (нпр. параметре решетке, еластичне константе, термодинамичке величине, итд.) [154,166]. *Ab initio* методе се и даље првенствено користе за даље разумевање и рационализацију својстава добро познатих материјала. Студије овог типа заобилазе проблем теоријског предвиђања структуре материјала, како је то обично познато из експеримената. Већина својстава материјала, од еластичности до лома, температуре топљења до магнетизма,

снажно зависе од структуре материјала који су у питању, где је неопходно знање о кристалној структури, а *ab initio* прорачуни постају јако битни.

Користећи или минимизацију енергије решетке (где су доступни одговарајући међуатомски потенцијали) или технику електронске структуре, генерално је могуће моделовати равнотежне структуре чврстих тела са прихватљивом тачношћу [154,155,163,166]. На пример, при моделовању јонских чврстих тела, коришћењем стандардних скупова потенцијалних параметара, грешке у параметрима решетке су обично унутар 1%. Међутим, такви прорачуни нису предвиђања. Они могу једноставно укључивати узимање експерименталне структуре и примену стандардних метода минимизирања, а затим користити теоријске методе за прорачун својстава и тако предвидети својства материјала, која су можда и недоступна експерименту.

Генерисање приближних структура захтева ефикасне процедуре за истраживање конфигурационог простора дефинисаног унутрашњим координатама јединичне ћелије како би се идентификовале регије које одговарају структурама ниске енергије [154-156]. У многим случајевима, ове процедуре ће укључивати истраживање „распрострањености енергије“, али у другим, уместо оцењивања енергетске функције, може се применити нека једноставнија функција вредности или вредност заснована, нпр. на дужинама веза и координационим бројевима, које се могу користити за процену структуре.

С друге стране, методе еволуционог алгоритама избегавају проблеме повезане са једном полазном тачком и то генерисањем огромног броја структурних кандидата [156,163]. Обично различити случајни распореди атома чине сваку структуру кандидата у почетном скупу. На пример, када се примењује генетски алгоритам у предвиђању структура, полази се од једноставних конфигурација или почетних структура. Затим се генеришу нове структуре, тако што се комбинују почетне структуре, генеришући нове генерације структура, и на тај начин се уводе и нове структурне карактеристике. Употреба различитих кандидата кључна је за успешну примену где се на пример фрагмент величине унутар структуре кандидата мења са фрагментом сличне величине и истог јонског садржаја унутар другог кандидата за стварање новог кандидата структуре [156,163]. Симулира се конкуренција између самих структура са различитим карактеристикама унутар скупа где се исход заснива на релативним вредностима функције за одређивање релевантне структуре.

6.2. Предвиђање структуре методом рударења база података

Предвиђање стабилне кристалне структуре материјала, у суштини, захтева да се пронађе атомски распоред са најмањом слободном енергијом (на температури која није нулта), или са најнижом енергијом (при нултој температури и притиску) [171-175]. Модели за конструисање слободне енергије дате структуре или класе структура су добро развијени и довели су до великог броја успешних прорачуна фазних дијаграма [173,175,176,177]. И тачан опис енергије материјала, као и стратегија претраживања кроз готово бесконачан простор могућих структура потребни су за проналажење најстабилније структуре. Рад са *ab initio* методама, којима се проучавају специфични системи и/или својства, подразумева коришћење апроксимације локалне густине (енг. Local Density Approximation, LDA) или генерализовану апроксимацију градијента (енг. Generalized Gradient Approximation, GGA) теорије функционала густине (енг. Density Functional Theory, DFT). Битно је истаћи да врло ретко DFT погрешно предвиђа равнотежну структуру, која се разликује од експериментално посматране [177-182].

Тешкоће у предвиђању структуре првенствено леже у стратегији претраживања [169,181]. Ово се може замислити као проблем оптимизације у простору $3N$ координата, где је N број атома у систему. Због велике димензије простора, у овом простору постоје многи локални минимуми, а глобална конфигурација минималне енергије обично се не може пронаћи путем интуитивно привлачних приступа, попут статичког или динамичког

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

минимизирања енергије у односу на положаје атома. Уместо тога, структура се често „предвиђа“ приступом предлагања и тестирања, што значи да кандидате структуре бира истраживач, а DFT се користи за упоређивање њихове релативне стабилности [169]. Процес одређивања добрих кандидата из већ познатих може се посматрати као проблем у прикупљању података.

Формализовањем овог корака прикупљања података и кодификацијом и квантификацијом знања стеченог из прошлог искуства, рачунарског или експерименталног, могу се систематизовати предвиђања о кристалним структурама које ће се вероватно формирати у новом, неистраженом систему [172,174,176,180]. *Ab initio* енергетске методе се могу лако користити за одређивање структуре са најнижом енергијом, са великом тачношћу, из ужег избора кандидата. Дакле, проблем предвиђања кристалне структуре се може решити комбиновањем савремених квантно-механичких метода са техникама машинског учења у заједнички оквир. С друге стране, предвиђање структуре методом рударења база података (*енг.* Data mining structure prediction, DMSP) интегрише најбоље од оба приступа [183,184].

Подаци потребни за предвиђање стабилне структуре могу се извући из великих количина рачунских или експерименталних резултата користећи *ab initio* енергетску методу, односно методу која користи као чињеницу да између енергија различитих кристалних структура постоје јасне зависности [172,173,176,181]. Ако се две структуре стабилизују јонским интеракцијама, тада ће њихова релативна енергија тежити да се мења заједно јер је систем који се проучава јонски. Уместо модела заснованих на физици, методе рударења база података користе се јер ову корелацију представљају у чисто математичком облику, и на тај начин могу значајно убрзати проналажење најниже енергетске структуре за нови систем. Полазећи од минималних информација о систему, као што су подаци о структури елемената, корелације извучене из скупа података користе се у предвиђању структуре претрагом базе података за сугерисање нискоенергетских структура за материјале [154-156,168].

Развијене су многе методе за повезивање структуре материјала са једноставним својствима саставних елемената, нпр. рачунска квантна механика [171,179]. Мапе структура које користе електронегативност, величину атома или једноставан положај у периодном систему имале су значајан успех у организовању различитих типова структура. Иако такве методе дају значајан увид у физичке механизме који контролишу одабир структуре, њихова тачност је ограничена претпоставкама о томе шта чини релевантне физичке параметре, а често и њиховим фокусом само на елементарна својства.

Предност метода рударења база података је у томе што важне параметре није потребно претходно идентификовати, а велики, сложени скупови података, попут познатих интерметалних структура, могу се аутоматски пронаћи ради њихових скривених информација [169,170,179]. Осим тога, стандардним методама недостаје механизам за системско побољшање способности предвиђања. Електронске базе података попут Кембриџове (*енг.* Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC) [185] или о неорганској кристалној структури (*енг.* Inorganic Crystal Structure Database, ICSD) [186-189] пружају информације у вези са различитим кристалним структурама елемената, минерала, метала и интерметалних, неорганских и органских једињења са одговарајућим вредностима атомских координата [159,188]. У овим базама могуће је пронаћи преглед могућих модификација хемијских једињења које су откривене експерименталним путем или предвиђене теоријским прорачунима. За област науке о материјалима веома је значајно уочити постојање узајамне везе кристалне структуре хемијске компоненте и посматраних физичких својстава. Коришћење рударења база података за предлагање смислене листе кандидата, које се брзо могу сортирати применом квантне механике, комбинује сугестивни карактер метода знања са тачношћу квантне механике и представља прагматично и функционално решење проблема предвиђања кристалне структуре. Технике рударења база података прилагођене су бројним својствима материјала, укључујући тачке кључања, пузање, механичка својства, дијаграме трансформације температуре у зависности од времена и каталитичку активност. Кристална

структура се тако придружује низу других својстава материјала, који се третирају методама рударења база података.

Изазов, када су у питању материјали у чврстом стању, у погледу теоријских предвиђања је то што се код њих може говорити о скалама различитих дужина, где од метара (m) до микрометара (μm) важи класична механика и модели континуума пружају одговарајуће описе (на пример коришћењем метода коначних елемената), док за скале дужина до нанометара (nm) или атомских димензија измерених у $\text{\AA}$, нпр. за савремене уређаје у електронској индустрији се својства одређују на основу електронске структуре, а тиме и применом квантне механике. Разумевање својстава на атомској скали често је од суштинског значаја за побољшање или пројектовање савремених материјала на систематичан начин [179,190-192]. Рачунање је постало кључни елемент у овом процесу, јер омогућава анализу и тумачење софистицираних мерења или планирање будућих експеримената на рационалан начин, замењујући стару шему покушаја и грешака. Уместо да се користе све врсте елемената за побољшање материјала припремом, карактеризацијом и функционалном анализом, симулација рачунарима је често много ефикаснија.

Квантна механика управља електронском структуром која је одговорна за својства система, као што су релативна стабилност, хемијско везивање, отпуштање атома, фазни прелази, електрично, механичко или магнетно понашање, итд. [166,173]. Осим тога, величине, које се односе на експерименталне податке, одређене су принципима квантне механике.

6.3. Теорија функционала густине (DFT)

Чврста материја је скуп тешких, позитивно наелектрисаних честица (језгара) и лакших, негативно наелектрисаних честица (електрона) [154,166,180]. Уколико имамо N језгара, онда имамо проблем са $N+ZN$ честица у електромагнетној интеракцији. Добро успостављена схема за израчунавање електронских својстава чврстих тела заснована је на теорији функционалности густине, за коју је Валтер Кон (*енг.* Walter Kohn) 1998. године добио Нобелову награду за хемију. Теорија функционала густине, DFT, је квантно-механичка теорија која се изузетно успешно користи за испитивање структуре вишечестичних система, као и електронских система у чврстом стању [172,176,193].

Пре шездесет година, 1964. године, Хоенберг и Кон су показали да је укупна енергија E нехомогеног електронског гаса у интеракцији (онакав какав се појављује у атомима, молекулима или чврстим материјама), у присуству спољашњег потенцијала (који долази из језгара), функционални део густине електрона који јединствено дефинише укупну енергију система, односно [172,176,177].

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (6.4)$$

где је у $\vec{R}_i$ маса језгра M_i , при чему електрони имају масу m_e и налазе се у положају $\vec{r}_i$ у изразу (6.4). Први члан представља кинетичку енергију за језгра, док се други односи на електроне. Наиме, четири члана одговарају кинетичкој енергији (електрона који немају интеракцију), реакционој електронској интерактивној енергији E_{ne} , Кулон-овој (*енг.* Coulomb) енергији (укључујући само-интеракцију) и енергији изменско-корелационог функционала E_{xc} , која садржи све квантно-механичке доприносе. Према DFT-у, потребна је само густина $\rho(r)$ која зависи само од положаја r , односно од три координате. Нажалост, тачан облик функције није познат, али су формулисани услови које треба да испуни.

Када је реч о Борн-Опенхајмер-овој апроксимацији онда треба знати да се она заснива на чињеници да су језгра много тежа и стога много спорија од електрона [166]. Стога се може претпоставити да се језгра налазе на фиксним позицијама и да се електрони налазе у

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

тренутној равнотежи са њима. Након примене ове апроксимације, остаје збирка негативних честица у интеракцији са ZN, које се крећу у (сада спољном или задатом) потенцијалу језгара.

С обзиром на то да се језгра више не крећу, њихова кинетичка енергија је нула и први члан апроксимације нестаје [166,172]. Последњи члан се своди на константу. Остају само чланови који одговарају кинетичкој енергији електронског гаса, потенцијалној енергији услед електрон-електрон интеракција и потенцијалној енергији електрона у (сада спољашњем) потенцијалу језгара. То се може представити следећом једначином [166]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (6.5)$$

где је $\hat{T}$ функционал за кинетичку енергију електронског гаса, $\hat{V}$ је функционал за потенцијалну енергију услед интеракција између електрона, а $\hat{V}_{ext}$ представља функционал потенцијалне енергије електрона у спољашњем потенцијалу језгара.

Може се приметити да кинетички члан и члан који представља електрон-електрон интеракцију једначине зависе само од чињенице да се ради о систему са више електрона (а не о систему са много протона где би јака нуклеарна сила имала велики утицај). Овај део једначине је универзалан. Члан $\hat{V}_{ext}$ даје информације специфичне за систем, нпр. која језгра и које су њихове позиције [166,180].

Квантни проблем са више тела добијен након приближавања прве апроксимације (Борн-Опенхајмер) много је једноставнији од првобитног, али га је ипак превише тешко решити. Постоји неколико метода за решавање горе поменуте једначине. Историјски веома важна метода је Хартри-Фок-ова метода, која се користи за атоме и молекуле, односно најчешће се користи у квантној хемији [166,180]. Међутим, за чврсте материје користи се модернија и вероватно моћнија DFT метода.

DFT је општа метода за решавање квантног проблема са више тела [166,181]. Може се применити не само на електронски гас, већ и на протон-неутрон гас ради конструисања нуклеарних модела, или на гас језгро-електрон без Борн-Опенхајмер-ове апроксимације за описивање чврстих тела са лаким елементима.

Метода изменско-корелационих ефеката има дугу историју и још увек је активно поље истраживања [166,176,177,180]. Педесетих година 20. века предложен је приступ не-локалне измене Хартри-Фок статистичком апроксимацијом, који се зове Слејтерова (*енг.* Slater) измена. Седамдесетих година 20. века овај приступ је модификован скалирањем помоћу параметра измене α (за сваки атом) названог X_α метода, који се широко користио за прорачуне у чврстом стању. Дизајниран је тако да приближи Хартри-Фок, који (по конструкцији) третира измену тачно, али потпуно занемарује ефекте корелације. Локалном апроксимацијом потенцијала, X_α метода је индиректно укључила корелационе ефекте чинећи је бољом од Хартри-Фок-ове, али и мање тачном, јер се размена третира само приближно. Ова врста одбацивања грешке типична је за многе DFT функције [166,176].

Прве примене DFT-а рађене су коришћењем резултата квантних Монте Карло прорачуна за хомогени електронски гас, за које се проблем измене и корелације може тачно решити [159,163,166]. Иако ниједан прави систем нема константну густину електрона, у свакој тачки простора може се користити резултат електронског гаса за третирање размене и корелације, што доводи до оригиналне апроксимације локалне густине (*енг.* Local Density Approximation, LDA) [159,163,166,179]. LDA апроксимација претпоставља да изменско-корелациони функционал има следећи облик:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (6.6)$$

где је члан $\epsilon_{xc}(\rho)$ нумерички позната величина. Поред тога, може се видети да се енергија размене-корелације у функцији од густине $\rho(\vec{r})$ може одредити дељењем материјала на бесконачно мале запремине са константном густином. Сваки тај део доприноси укупној енергији за износ једнак енергији изменско-корелационог функционала идентичне запремине електронског гаса, који има исту густину као почетни материјал. Очекује се да приликом конструкције система LDA добро функционише са споро променљивом густином. Међутим, иако је LDA врло тачна метода, она има и неке недостатке који се пре свега односе на

тенденцију прекомерног везивања атома што узрокује добијање премалих константи решетки [159,166,178,181]. Следећи кључни корак у DFT-у била је имплементација генерализоване апроксимације градијента (*енг.* Generalized Gradient Approximation, GGA), која је побољшала LDA додавањем градијентних услова густине електрона [176,181]. Током последњих година, међутим, предложено је неколико побољшања GGA, попут полу-емпиријског GGA где се функционал са слободним параметрима уклапа у скуп експерименталних података о атомима и молекулима и *ab initio* GGA где су параметри одређени из математичких услова задовољавањем основних ограничења.

Један критеријум који указује на квалитет прорачуна је константа равнотежне решетке чврстог тела, која се може израчунати минимизирањем укупне енергије у односу на запремину [154,176]. Проучавањем великог низа чврстих тела могу се пронаћи неки општи трендови, као то да LDA има тенденцију прекомерног везивања што доводи до мањих константи решетки од експеримента [176,181]. Дакле, GGA увек даје веће константе решетки, које су понекад изнад експерименталне вредности. У циљу јасног побољшања, барем за параметре решетки, предложене су разне модификације. Осим тога, постоје и друга опажања (попут кохезивне енергије или магнетизма), која зависе од функционала. Најбоља поклапања са експериментом могу захтевати различите функционале за различита својства. До сада ниједан функционал није применљив једнако успешно за све случајеве и све системе [181]. Стога се може запазити да оптимални функционал DFT-а још није пронађен, што је разлог зашто ово остаје активно поље истраживања.

Може да се деси да се конвенционални DFT прорачуни (LDA или GGA) чак и квалитативно не слажу са експерименталним подацима [166,176]. Један од разлога може бити присуство локализованих стања (често f-електрона или d-орбитала са прелазним металом) за које корелација не важи. За ове високо корелиране системе мора се мора се применити нешто више од једноставних DFT прорачуна.

Термин *ab initio*, како га дефинишу квантни хемичари, користи се када се разматрају велики системи при чему се стратегија разликује за шеме засноване на таласној функцији или DFT-у [166,176,181]. У методама заснованим на таласним функцијама Хамилтонијан је добро дефинисан и може се решити тачно само за мале системе, али има малу тачност за велике системе због ограниченог броја тачно дефинисаних функција базичног сета. Међутим, у DFT-у прво се мора изабрати функција, која се користи за представљање ефеката размене и корелације или њихове апроксимације, али онда се овај ефективни Хамилтонијан може решити готово тачно [181]. Тако се у оба случаја апроксимација одвија или у првом или у другом кораку. Побољшање функционала у DFT прорачунима је изузетно важно јер дефинише квалитет прорачуна. Предност DFT-а је у томе што се може применити на релативно велике системе.

Без обзира да ли се користи Хартри-Фок или DFT метода, решавање једначине се завршава са бесконачним скупом једначина за један електрон тзв. базичног сета [181].

6.4. Базични сетови

Избор одговарајућег базичног сета је кључан за постизање квалитетних *ab initio* прорачуна. Од изузетне је важности да се изабере ефикасан базични сет, а да при том својим обликом не утиче на квалитет прорачуна. Избор базичног сета је изузетно важан и код периодичних структура са различитим врстама хемијских веза. За прорачуне електронске структуре кристалних система, углавном се користе три основна типа базичних сетова који и дефинишу три различите методе: метод атомских сфера (*енг.* atomic-sphere, AS), метод на бази таласа (*енг.* plane-wave, PW) и линеарна комбинација атомских орбитала (*енг.* linear combination of atomic orbitals, LCAO). Свака од ових метода има своје предности, али и недостатке, и избор одговарајућег метода зависи од конкретних потреба и захтева истраживања [194-196].

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

У овом истраживању, структурна оптимизација извршена је коришћењем методе базиране на линеарној комбинацији атомских орбитала (LCAO) у програму CRYSTAL 17, који се заснива на теорији функционала густине (DFT). Иницијално, ове атомске орбитале су биле типичне орбитале Слејтер-овог типа, које се одликују функцијама које експоненцијално опадају са удаљавањем од језгра, слично таласној функцији водоника. Међутим, касније је уочено да се ове орбитале Слејтеровог типа могу апроксимирати као линеарна комбинација Гаусових орбитала. Ова оптимизација је довела до значајних уштеда рачунарских ресурса [154, 155, 167, 197, 198].

У молекуларној квантној хемији, користе се два типа базичних сетова: орбитале Слејтер-овог типа (*енг.* Slater type orbital, STO) и орбитале Гаус-овог типа (*енг.* Gaussian type orbital, GTO) [168], које се прецизније могу назвати функцијама базичних сетова. Ове функције се користе за апроксимацију облика орбитала дефинисаних као једноелектронске таласне функције [196, 199, 200].

Експериментални део

7. Експериментални поступак

На слици 7.1 је дат схематски приказ експерименталних истраживања изведених током израде докторске дисертације, која су описала материјале и методологију коришћене за спровођење сваког од тестова и која су у стању да испуне циљеве овог истраживања и према редоследу експерименталног истраживачког рада обухватила: а) израду Ti-45Nb конвенционалним начином израде материјала и савременим поступком прераде материјала, б) површинску модификацију материјала на бази титана где је извршено ласерско озрачивање површине испитиваних материјала и ласерско скенирање површине Ti-45Nb легуре добијене конвенционалним и савременим методама израде и прераде материјала, в) карактеризација микроструктуре, фазног састава и механичких својстава испитиване Ti-45Nb легуре на теоријском и експерименталном нивоу, г) испитивање електрохемијских карактеристика и корозионог понашања Ti-45Nb легуре у условима који симулирају услове у људском организму, д) испитивање утицаја процеса модификације структуре Ti-45Nb легуре савременим НРТ поступком прераде на микроструктурне карактеристике и корозионо понашање, биокомпатибилност и механичка својства легуре, ђ) испитивање утицаја параметара ласерске модификације површине легуре пре и након НРТ прераде на морфолошке карактеристике и хемијски састав образованих површинских слојева, као и на површинска механичка својства испитиване легуре, њену корозиону постојаност у условима који симулирају услове у људском организму и њену цитотоксичност и биокомпатибилност.



Слика 7.1. Схематски приказ експерименталних истраживања.

Поступци израде, прераде и накнадне површинске модификације испитиване легуре уз примењене методе карактеризације микроструктуре и својстава, као и поступка теоријског моделовања и предвиђања структуре и својстава, којима је подвргнута савремена ситнозрна легура, приказани су са циљем поређења са испитиваном легуром добијеном конвенционалним поступком израде материјала и детаљно су описани у даљем тексту.

7.1. Материјал и израда материјала

7.1.1. Конвенционални поступак израде материјала

За потребе испитивања одабрана је легура Ti-45Nb (мас.%) добијена конвенционалним поступком топле екструзије. Легура је набављена од компаније ATI

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем
ниобијума за биомедицинску примену

Specialty Alloys and Components, AL, USA, у облику шипке пречника 50 mm. Хемијски састав легуре дат је у табели 7.1.

Табела 7.1. Хемијски састав легуре Ti-45Nb (мас.%).

Елемент	Садржај (мас.%)
Nb	45,3
Fe	<0,01
Cr	<0,003
Mn	<0,01
Mg	<0,0025
Si	<0,01
C	<0,002
H	<0,0003
O	0,09
N	<0,002
Ti	основа

Из шипке легуре Ti-45Nb исечени су узорци облика диска пречника 30 mm и висине 11 mm (слика 7.2a), који су подвргнути даљим испитивањима и/или преради применом савремених метода модификације структуре и својстава.

Осим легуре Ti-45Nb добијене конвенционалним и савременим поступцима израде, у циљу компаративних истраживања и одређивања оптималних параметара површинске модификације материјала за испитивања су одабрани и комерцијални чист титан (CP-Ti) степена чистоће 2 и легура Ti-13Nb-13Zr израђени применом конвенционалних метода. CP-Ti је произвела компанија Goodfellow, Nemačka, и испоручен је у облику шипки пречника 16 mm са хемијским саставом приказаним у табели 7.2. Из испоручених шипки CP-Ti исечени су узорци облика ваљка пречника 8 mm и висине 4 mm.

Табела 7.2. Хемијски састав CP-Ti и легуре Ti-13Nb-13Zr (мас.%) [5,54].

Елемент	Садржај (мас.%)	
	CP-Ti	Ti-13Nb-13Zr
F	0,30	
C	0,10	
H	0,015	
O	0,25	
N	0,03	
Nb		14,56
Zr		13,44
Hf		0,34
Ti	99,3	71,38

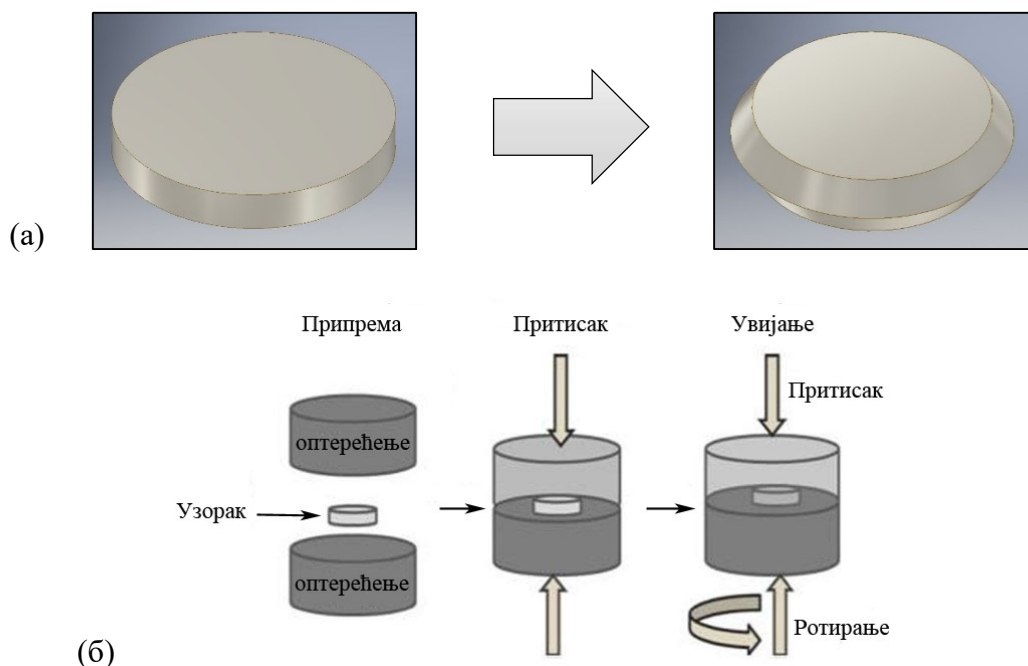
Легура Ti-13Nb-13Zr је произведена у лабораторијским условима у Институту за нуклеарне науке “Винча” - Института од националног значаја за Републику Србију, Београд, Србија, применом конвенционалног поступка топљења и ливења, а њен хемијски састав је приказан у табели 7.2 [5]. За израду ове легуре коришћена је електролучна пећ компаније Heraeus GmbH, Nemačka, у којој су у заштитној атмосфери аргона добијени одливци легуре полазећи од високочистог (99,99 мас.%) титана, ниобијума и цирконијума [5]. Добијени одливци легуре су вишеструко претапани, како би се извршила хомогенизација њиховог састава, а затим су подвргнути термо-механичкој обради по режиму детаљно приказаном у референци [5], који је укључивао вишеструка растварајућа жарења и вишеструко топло

ваљање. Као резултат процеса израде легура Ti-13Nb-13Zr је добијена у виду трака дебљине 8 mm из којих су за потребе даљих испитивања исечени узорци квадратног пресека дужине странаца 10 mm.

7.1.2. Савремени поступци израде и прераде материјала

7.1.2.1. Модификација материјала НРТ поступком

Део исечених узорака легуре Ti-45Nb подвргнут је накнадној преради применом савременог НРТ поступка у циљу модификације структуре материјала и испитивања утицаја структурних карактеристика легуре на њена својства. Из тог разлога је поменута група узорака подвргнута униаксијалном притиску од 5 GPa, а затим је извршена НРТ прерада на собној температури у сарадњи са колегама са Erich Schmid Institute of Materials Science, Austriја. Узорци Ti-45Nb легуре облика диска су у првој фази НРТ поступка постављени између два наковња компјутерски вођене НРТ апаратуре и подвргнути притиску од 5,7 GPa да би у другој фази, ротацијом доњег наковња брзином од 0,067 rpm обртаја у минути, били подвргнути увијању у трајању од 15 пуних обртаја, што је схематски приказано на слици 7.2б. Мала брзина обртаја приликом НРТ поступка одабрана је како би се избегло прегревање материјала и тако додатно утицало на његову структуру. На овај начин добијени су узорци облика диска пречника 35,4 mm и висине 7,3 mm, као што је схематски и приказано на слици 7.2а.



Слика 7.2. (а) Изглед узорака испитиваног материјала пре и након НРТ поступка, (б) Схематски приказ НРТ поступка.

7.1.2.2. Ласерска модификација материјала

Како би се испитала интеракција ласерског зрачења и материјала на бази Ti за примену у медицини и стоматологији, али и утврдио утицај ласерске модификације површине ових материјала на њихова својства у физиолошким условима, истраживања су у првој фази обухватала одређивање оптималних параметара ласерске модификације да би се у другој фази приступило скенирању читавих површина материјала од интереса применом раније утврђених параметара.

Из тог разлога се пре свега приступило припреми материјала, који ће бити подвргнути интеракцији са ласерским зраком. Из шипке CP-Ti исечени су узорци облика ваљка пречника

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

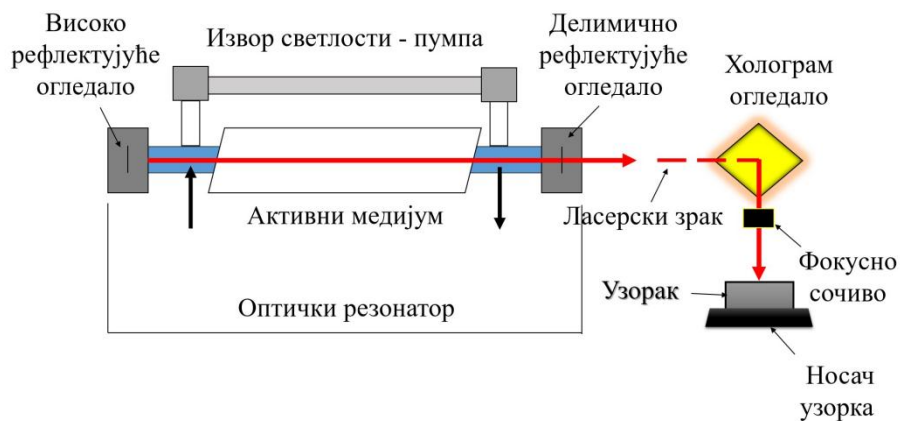
16 mm, из топло ваљане траке легуре Ti-13Nb-13Zr припремљени су узорци квадратног пресека дебљине 6 mm и дужине странице 1 cm, док су узорци легуре Ti-45Nb припремљене како конвенционалним тако и савременим методама израде и прераде материјала исечени у облику ваљка висине 7,3 mm и пречника 10 mm. Сви узорци су затим металографски припремљени коришћењем силицијум-карбидних брусних хартија различите финоће тако да је брушење завршено брусном хартијом финоће 1000 након чега су узорци очишћени у ултразвучном купатилу у трајању од 30 минута у етанолу.

Ласерско озрачивање материјала вршено је коришћењем пикосекундног Nd:YAG ласерског система ознаке EKSPLA SL 212/SH/FH, који је схематски приказан на слици 7.3. За испитивање интеракције ласерског зрака и површине материјала на бази Ti, као и одређивање оптималних параметара ласерске модификације површине ових материјала коришћени су претходно металографски припремљени узорци CP-Ti, легуре Ti-13Nb-13Zr и легуре Ti-45Nb након конвенционалне и савремене прераде а параметри под којима је вршена поменута интеракција приказани су у табели 7.3. Наиме, коришћени пикосекундни Nd:YAG ласер емитује зрачење у инфрацрвеном делу спектра, које одговара таласној дужини од 1064 nm, при чему су површине материјала озрачене фокусирањем ласерског зрака пречника 0,3 mm са кварцним сочивом жијне даљине 15,2 cm на површину узорка. Упадни угао ласерског зрака у односу на површину мете био је 90°. Ласерско озрачивање материјала вршено је у основном трансверзалном моду (TEM₀₀). Варијација енергије од објекта до мете била је 5%, а зрачење мете је спроведено фокусирањем ласерског зрака на површину легуре од $7,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$.

Табела 7.3. Параметри ласерске површинске модификације CP-Ti и легуре Ti-13Nb-13Zr и легуре Ti-45Nb.

Параметри ласерске модификације	Материјал		
	CP-Ti	Ti-13Nb-13Zr	Ti-45Nb
Енергија ласерског импулса, mJ	5, 15	5, 30	5, 10, 15
Време трајања импулсе, ps	150	150	150
Време озрачивања, s	5, 15, 30	5, 30	5, 10, 15, 30
Број акумулираних импулса	50, 150, 300	50, 300	50, 100, 150, 300
Учестаност импулса, Hz	10	10	10
Таласна дужина, nm	1064	1064	1064
Атмосфера	ваздух, аргон, азот	ваздух, аргон	ваздух, аргон, азот

Након одређивања оптималних параметара ласерског озрачивања материјала на бази Ti, што обухвата дефинисање оптималне енергије ласерског импулса, времена озрачивања површине, броја акумулираних импулса и атмосферу у којој се врши озрачивање, они су коришћени како би се модификовале целокупне површине узорака Ti-45Nb легуре у стању након конвенционалне и савремене прераде применом технике скенирања површине (*eng. surface scanning*). Узорак је био постављен на моторизовани дводимензионални (x,y) компјутерски контролисани носач што је омогућило модификацију површине ласерским скенирањем. Брзина скенирања је одржавана константном на 0,3 mm/s уз брзину понављања ласерских импулса од 10 Hz. Површина легуре је подвргнута равномерном скенирању на ваздуху. За одређивање утицаја параметара ласерског зрачења на морфологију и храпавост површине легуре коришћене су две различите излазне енергије ласера од 5 mJ и 15 mJ, при чему су густине енергије импулса одржаване на 0,13 J/cm² и 0,38 J/cm², редом. Зрачење је спроведено под упадним углом ласерског зрака од 90°, а модификација површине је извршена фокусирањем ласерског зрака на површину легуре са кварцним сочивом жијне даљине 15,2 cm.



Слика 7.3. Схематски приказ ласерског система коришћеног при ласерској модификацији материјала на бази титана.

7.2. Микроструктурна карактеризација

Микроструктурна карактеризација Ti-45Nb легуре добијене конвенционалним начином израде и добијене применом савременог НРТ поступка прераде извршена је коришћењем метода електронске микроскопије и дифракције рендгенских зрака. Пре карактеризације површина легуре је припремљена стандардном металографском техником, која укључује мокро брушење са силицијум-карбидним (SiC) папиром финоће од 220 до 2000, полирање површине дијамантском суспензијом финоће 0-2 μm , чишћење у ултразвучном купатилу са етанолом у трајању од 30 min, испирање дестилованом водом и сушење на топлотом ваздуху. Узорци су након металографске припреме нагризани на собној температури у Кроловом (енг. Kroll) реагенсу, који се припрема од 3 ml HF, 6 ml HNO₃ и 91 ml дестиловане H₂O.

Микроструктура Ti-45Nb легуре у почетном стању испитивана је у смеру екструзије легуре техником дифракције повратно расејаних електрона (енг. electron backscatter diffraction, EBSD) коришћењем скенирајућег електронског микроскопа (енг. scanning electron microscope, SEM) model Zeiss Leo 1525. Са друге стране, микроструктура легуре након НРТ обраде испитана је трансмисионим електронским микроскопом (енг. transmission electron microscopy, TEM) JEOL 2100F, који је радио на 200 kV у скенирајућем режиму (STEM) уз примену технике електронске дифракције подручја од интереса (енг. Selected area diffraction) коришћењем Philips CN12 уређаја. У ту сврху узорци легуре су подвргнути додатној припреми по стандардној методи примене Ar-јонског снопа.

Микроструктура Ti-45Nb легуре како након конвенционалног тако и након савременог поступка прераде извршена је и рендгеноструктурном анализом дифракције x-зрака (енг. x-ray diffraction, XRD). У ту сврху коришћен је рендгенски дифрактометар Ultima IV Rigaku са Ni филтрираним CuK α зрачењем таласне дужине 1,541 Å, који ради при 40 kV и 40 mA. Анализа је вршена у опсегу угла 2 θ од 20° до 100° са величином корака и брзином скенирања од 0,02° и 2°/min, редом. За идентификацију присутних фаза коришћен је DDXL2 програм (верзија v2.0.3.0), који користи податке International Centre for Diffraction Data (ICDD) базе.

Предвиђање структуре и фазног састава савремене Ti-45Nb легуре пре и након НРТ обраде урађена је и применом теоријских метода анализе на *ab initio* нивоу како би се у потпуности истражио Ti-45Nb систем, а извршена је и упоредна анализа резултата теоријског предвиђања структуре и резултата добијених применом експерименталних XRD, TEM и EBSD техника.

7.3. Испитивање површинских својстава

7.3.1. Испитивање морфолошких карактеристика површине

Морфолошке промене настале на површини материјала на бази Ti услед њихове интеракције са ласерским зраком испитиване су применом метода светлосне микроскопије (LOM), скенирајуће електронске микроскопије (SEM) и оптичке профилометрије. Анализа морфолошких промена површине узорака CP-Ti, легуре Ti-13Nb-13Zr и легуре Ti-45Nb током њихове интеракције са ласерским зраком извршена је LOM методом коришћењем Carl Zeiss Opton Axioplan микроскопа са дигиталном Panasonic WV-CD50 камером, као и применом SEM анализе коришћењем TESCAN MIRA3 XMU микроскопа при радном напону од 20 keV добијањем слике секундарних електрона (*енг.* secondary electrons, SE).

Морфолошке карактеристике површине додатно су испитане коришћењем бесконтактнoг оптичког профилометра ZYGO NewView 7100 уз анализу 2D, 3D и линеарних профила површинске топографије. Профилометријском анализом одређен је степен оштећења по дубини материјала, топографске неправилности настале на површини материјала након ласерског зрачења, као и хрпаваост површине и запремина материјала уклоњена са површине услед појаве аблације. Хрпаваост површине материјала је испитивана за сваки ласерски третиран узорак пре и после ласерског скенирања површине и сви подаци о хрпаваости добијени су као средња вредност три независна мерења како би се избегао утицај одступања у дебљини и хомогености површински образованог слоја.

7.3.2. Испитивање хемијских карактеристика површине

Промена хемијског састава ласерски модификованих површина испитиваних материјала на бази Ti извршена је применом методе енергетско дисперзивне спектрометрије (*енг.* energy dispersive spectroscopy, EDS). Промена хемијског састава површине у зависности од промене параметара ласерског зрачења испитана је вршењем три мерења са одличном поновљивошћу добијених резултата коришћењем дисперзивног енергетског спектрометра Oxford Inca 3.2 у спрези са SEM JEOL JSM 5800 микроскопом, који ради при радном напону 20 kV. Добијени резултати су представљени као средње вредности три независна мерења. Анализа хемијског састава површине испитиваних материјала подвргнутих ласерској модификацији урађена је и применом XRD анализе површине коришћењем Ultima IV Rigaku уређаја при чему је интензитет дифракционог зрачења приказан у зависности од угла 2θ у опсегу од 20° до 100° за корак од $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$.

7.3.3. Испитивање механичких карактеристика површине

Механичка својства Ti-45Nb легуре пре и након обраде НРТ поступком су испитана одређивањем тврдоће легуре по Викерсовој (*енг.* Vickers) методи на макро и микро нивоу и применом методе наноиндентације. Осим тога, извршена су и предвиђања утицаја микроструктурних карактеристика и фазног састава легуре на механичка својства материјала применом теоријских метода истраживања моделовањем на *ab initio* нивоу. У циљу верификације резултата добијених применом теоријских метода извршено је и поређење на овај начин добијених резултата са резултатима који су добијени током експерименталних истраживања.

Код материјала израђених конвенционалним поступцима, као и код материјала након извршене пластичне деформације применом НРТ поступка урађена су по три независна мерења на позицијама у центру и на ивицама испитаних узорка како би се истовремено испитала и хомогеност микроструктуре испитане легуре, што пре свега има изузетан значај када су у питању материјали подвргнути савременом процесу НРТ прераде.

Одређивање макротврдоће Ti-45Nb легуре пре и након НРТ обраде урађено је помоћу уређаја *Buehler Identamet Microindentation Hardness Tester, Model 1114* применом оптерећења од 300 gf (2942 mN) у трајању од 5 s.

Одређивање микротврдоће Ti-45Nb легуре пре и након НРТ обраде, као и пре и након ласерске површинске модификације урађено је помоћу уређаја *Buehler Micromet Microindentation Hardness Tester, Model Micromet 5101* применом оптерећења од 100 gf (980,7 mN) у трајању од 15 s.

Како би се утврдила хомогеност структуре Ti-45Nb легуре постигнуте НРТ обрадом извршено је испитивање микротврдоће легуре уз анализу профила микротврдоће сачињене дуж пречника узорка облика диска коришћењем претходно већ наведеног уређаја и услова испитивања. Мерне позиције распоређене су по радијусу узорка на растојањима од 1,25 mm. Пре мерења, површине узорка су припремљене стандардном металографском техником мокрог брушења силицијум-карбидним (SiC) папирима и полирањем коришћењем суспензије финоће 0-2 μm .

Поред одређивања микромеханичких својстава методом Викерсове микроиндентације, узорци Ti-45Nb легуре пре и након НРТ деформације и површинске ласерске модификације испитани су и применом методе наноиндентације, при чему су одређене вредности тврдоће и модула еластичности. Испитивање је изведено коришћењем уређаја Nano Indenter G200 произвођача Agilent Technologies. Сила утискивања одржана је константном и износила је 100 mN, а на сваком узорку је извршено 25 мерења дуж полупречника узорка са размаком између отисака од 180 μm . Време достизања силе било је 10s, а време задржавања 1s. Као резултат су добијене средње вредности тврдоће и модула еластичности испитиваних узорка, као и криве зависности дубине продирања утискивача у испитивани материјал од промене примењеног оптерећења.

7.4. Испитивање корозионих својстава

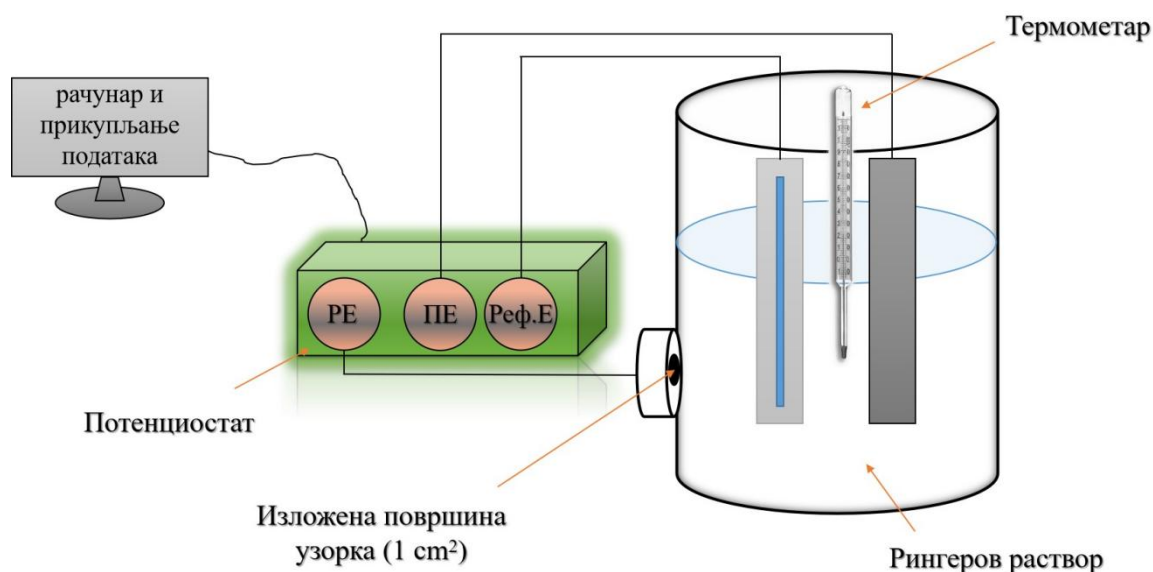
С обзиром на то да је примена металних материјала у биомедицини ограничена њиховом корозионом постојаношћу у физиолошким условима вршена су испитивања отпорности према корозионом оштећењу Ti-45Nb легуре пре и након НРТ прераде како би се одредио утицај микроструктурних карактеристика легуре на њену корозиону постојаност. У ту сврху урађена су електрохемијска испитивања у условима који симулирају услове присутне у људском организму применом потенциодинамичке методе и методе спектроскопије електрохемијске импеданције (*енг.* electrochemical impedance spectroscopy, EIS) помоћу уређаја Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat/ZRA. Испитивања су изведена коришћењем конфигурације електрохемијске ћелије са три електроде схематски приказане на слици 7.4. Наиме, коришћена електрохемијска ћелија је садржала радну (РЕ), помоћну (ПЕ) и референтну электроду (Реф.Е). Узорак испитиване Ti-45Nb легуре је представљао радну электроду при чему је током испитивања 1 cm² површине узорка био изложен електролиту у којем су вршена испитивања. Платинска мрежица је представљала помоћну, тј. контра, электроду, док је засићена каломелова електрода (*енг.* saturated calomel electrode, SCE) служила као референтна електрода. Електрохемијска испитивања су вршена у присуству природно аерисаног Рингеровог (*енг.* Ringer) раствора као електролита, који симулира телесне течности људског организма, а чији је састав дат у табели 7.4. Испитивања су вршена на температури која одговара температури људског тела, односно на температури од 37 $\pm$ 0,1°C. Како би се постигла и одржавала жељена температура током експеримента коришћен је термостат.

Сви експерименти су изведени у трипликату и непосредно пре сваког експеримента површина узорка је металографски припремљена мокрым брушењем SiC папирима, полирањем дијамантском суспензијом, чишћењем у ултразвучном купатилу у етанолу у трајању од 30 min, испирањем дестилованом водом и сушењем на ваздуху.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Табела 7.4. Хемијски састав Рингеровог раствора рН 6,8.

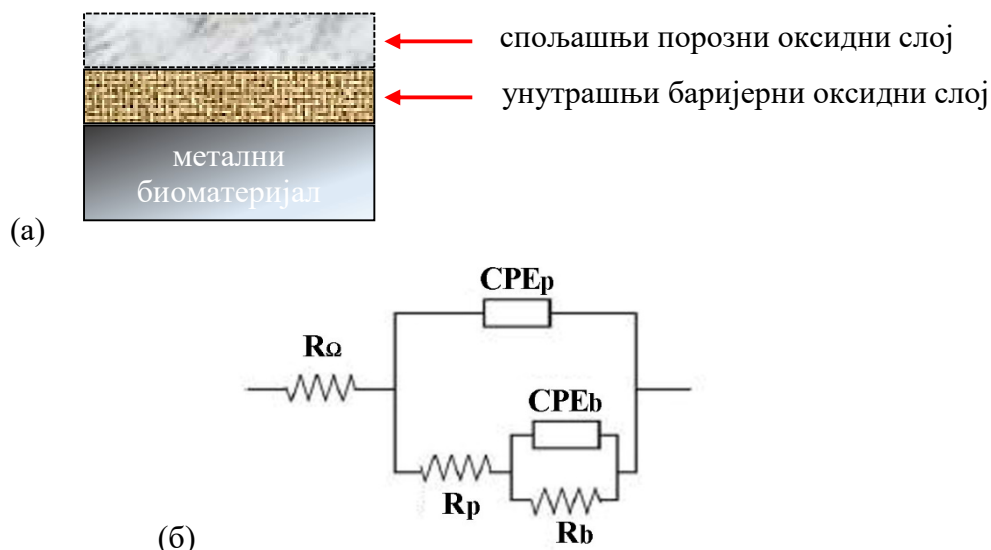
NaC	KCl	CaCl ₂	MgSO ₄ ·7H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	NaHCO	глукоза
6,8 g/l	0,4 g/l	0,2 g/l	0,2048 g/l	0,1438	1,1 g/l	1 g/l



Слика 7.4. Схематски приказ троделне електрохемијске ћелије коришћене за испитивања отпорности према корозији Ti-45Nb легуре.

На самом почетку експерименталних истраживања корозионе постојаности Ti-45Nb легуре добијене конвенционалним и савременим методама прераде, а у циљу извођења поларизационих и EIS испитивања, испитивани узорци су уроњени у одабрани електролит како би се са временом пратила промена потенцијала отвореног кола (*енг.* open circuit potential, E_{OCP}) до успостављања стационарног (стабилног) стања када су и започета потенциодинамичка мерења. Потенциодинамичка мерења су вршена у опсегу потенцијала од -0,75 V(SCE) до +4 V(SCE) уз брзину промене потенцијала од 1 mVs⁻¹. Широк опсег потенцијала у којем су вршена мерења је одабран како би се омогућило поређење корозионе постојаности испитиване легуре и чистих метала. Добијене поларизационе криве су екстраполисане применом Тафелове методе како би се утврдиле вредности потенцијала корозије, E_{kor} , и густине струје корозије, j_{kor} .

Импедансна мерења су спроведена у потенциостатском режиму на вредности E_{OCP} коришћењем синусоидног сигнала са амплитудом потенцијала од 10 mV у опсегу фреквенција 0,1 Hz - 100 kHz. Резултати добијених импеданских мерења представљени су у комплексној Најквистовој (*енг.* Nyquist) равни, која показује зависност између реалне (Z_{real}) и имагинарне (Z_{imag}) импедансне компоненте и Боденовој (*енг.* Bode) равни, која показује зависност модула импедансе ($|Z|$) и фазног угла (θ) од фреквенције (f). За анализу добијених података коришћен је програмски пакет Gamry Instruments Echem Analyst v. 5.50 уз примену модела двослојног оксидног екстерног филма уз одговарајуће еквивалентно електрично коло (*енг.* equivalent electrical circuit, EEC) са две временске константе, које одговара постојању унутрашњег баријерног (компактног) слоја и спољашњег порозног оксидног слоја, као што је и приказано на слици 7.5.



Слика 7.5. Схематски приказ: (а) двослојног оксидног екстерног филма образованог на површини металног биоматеријала, (б) еквивалентног електричног кола за двослојни филм коришћен за фитовање резултата.

Код изабраног ЕЕС модела компоненте означене као R_Ω , R_p , и R_b представљају отпорност електролита, спољашњег порозног слоја и унутрашњег баријерног слоја, редом. Компоненте ЕЕС означене као CPE_p и CPE_b одговарају елементима са константним фазним углом, који представљају капацитивно понашање спољашњег порозног слоја, односно унутрашњег баријерног слоја, редом. CPE елементи се користе у изабраном ЕЕС моделу уместо кондензатора (C) да би се решило питање одступања од идеалног понашања слојева формираних на површини легуре у симулираном био-окружењу. Однос капацитивности и CPE за два слоја екстерно формираног филма може се одредити на основу:

$$C_b = (Y_{o,b} \times R_\Omega^{-(n_b-1)})^{1/n_b} \quad (7.1)$$

$$C_p = (Y_{o,p} \times R_\Omega^{-(n_p-1)})^{1/n_p} \quad (7.2)$$

где коефицијент n указује на одступање од чистог капацитивног понашања и креће се у опсегу од 0 до 1, при чему када је вредност $n=1$ елемент CPE показује потпуну капацитивност, а када је вредност $n=0$ онда CPE елемент показује потпуну отпорност. Вредност $n=0,5$ представља Варбургову (енг. Warburg) импеданцију (Z_w), која указује на одвијање дифузионих процеса.

Вредности отпорности R , капацитивности C и коефицијента n карактеристичних за оба слоја екстерно формираног оксидног филма одређени су фитовањем експериментално добијених података, а квалитет тако добијених података процењен је одређивањем параметра ваљаности извршених фитовања (енг. Goodness of Fit), који је показао да је коришћени ЕЕС модел погодан за тумачење добијених EIS резултата.

7.5. Испитивање биокомпатибилности

Биокомпатибилност легуре Ti-45Nb, како пре и након НРТ обраде тако и након ласерске модификације површине при различитим излазним енергијама ласера, процењена је извођењем два типа *in vitro* тестова: колориметријским тестом са метил-тиазол-тетразолијум (MTT) и тестом одбацивања боје (енг. Dye exclusion test, DET).

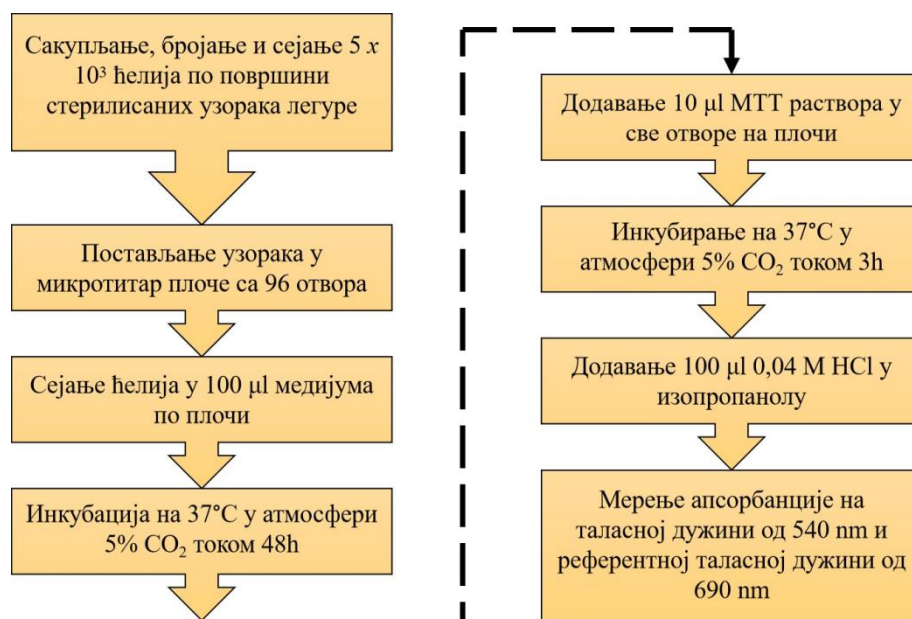
7.5.1. Ћелијске линије

Процена цитотоксичности легуре извршена је коришћењем ћелијске линије хуманих фибробласта MRC-5 (Human fibroblast, American Type Culture Collection CCL 171) и узорак испитиване легуре облика ваљка пречника 10 mm и висине 7,3 mm. Ћелије су узгајане у судовима запремине 25 cm² испуњеним Дулбековим модификованим Игловим медијумом (Dulbeco Modified Eagle's Medium, DMEM) са 4,5% глукозе, 10% феталног телећег серума (енг. Fetal Calf Serum, FCS) и антибиотско-антимикотичним раствором. Ћелијске линије су култивисане на 37°C у 100% влажној атмосфери са 5% CO₂. Субкултивисање ћелија вршено је два пута недељно, а за потребе истраживања коришћене су ћелије након трећег, а пре деветог циклуса субкултивације, које су се налазиле у логаритамској фази раста. Бројност и вијабилност ћелија су одређене применом теста одбацивања 0,1% трипан плаве боје, којим је утврђено да је вијабилност ћелија коришћених у испитивању била већа од 90%.

Цитотоксичност легуре Ti-45Nb пре и након извршене модификације структуре и/или површине одређена је као проценат инхибиције раста ћелија спровођењем *in vitro* тестова. *In vitro* тестови су вршени три пута да би се потврдила поновљивост резултата.

7.5.2. Колориметријски тест са тетразолијум солима (MTT)

Целокупан поступак извођења MTT теста је схематски приказан на слици 7.6.



Слика 7.6. Схематски приказ MTT теста.

Тест се заснива на цепању тетразолијумове соли MTT, тј. 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил тетразолијум бромида, до формазана митохондријалним дехидрогеназама у живим ћелијама.

За MTT тестирање узорци испитиване легуре су стерилисани и постављени на дно петријевих шоља димензија 50 mm × 9 mm, а затим засејани са 5 × 10³ /mL вијабилних (живих) ћелија које су трипсинизирани и пребројани тестом одбацивања боје. Петријеве шоље са засејаним ћелијама су стајале у инкубатору 48 сати у атмосфери са 5% CO₂ на 37°C, омогућавајући културама да почну свој раст. У контролним узорцима није било испитиване легуре. Потом су вијабилне ћелије пресејане у свеж медијум и затим посејане у квадрипликату у микротитар плоче, која садржи 96 отвора, и остављене у инкубатору 48 h на 37°C у атмосфери са 5% CO₂. Након истека периода инкубације културама ћелија је додато по 10 µl MTT раствора у све отворе на плочи. MTT раствор је растворен у медијуму на 5 mg

ml⁻¹ и филтриран да би се стерилисао и уклонила мала количина нерастворљивог остатка присутног у неким МТТ серијама. Ћелије су инкубирале 3h у присуству МТТ-а на 37°C, након чега је уследило додавање 100 µL 0,04 M HCl у изопропанолу и уклањање МТТ-а сукцијом. После неколико минута оптичка густина (*енг.* optical density, OD) је очитана на собној температури на читачу за микротитар плоче Multiscan MCC/340 који ради на таласној дужини од 540 nm при референтној таласној дужини од 690 nm. Отвори без ћелија, које су садржале само медијум и МТТ раствор, деловале су као празне и служиле су као слепа проба.

Фракција преживелих ћелија (K) се затим може одредити према следећој формули:

$$K = (N_S/N_K) \cdot 100 \quad (7.3)$$

где N_K представља број ћелија контролних узорака, док N_S представља број ћелија узорака који садржи испитивану легуру.

Вијабилност ћелија (CI) одређује се у процентима према формули:

$$CI = (OD_S/OD_K) \cdot 100 \quad (7.4)$$

где OD_K представља оптичку густину контролног узорка, док је OD_S просечна оптичка густина узорака који садржи испитивану легуру.

7.5.3. Тест одбацивања боје (DET)

Током DET тестирања виталност и број ћелија су процењени коришћењем методе одбацивања боје у 0,1% раствору боје трипан плаво, која улази у ћелију уколико је интегритет ћелијске мембране нарушен. Из тог разлога се мртве ћелије боје плаво, па их је на овај начин могуће разликовати од живих ћелија.

Сви узорци легуре за испитивање су стерилисани и смештени у петријеве посуде величине 50 mm x 9 mm са живим ћелијама посејаним по њиховој површини у концентрацији $2 \times 10^5/1$ mL. Контролни узорци су садржали само ћелије. Петријеве шоље, које су садржале испитиване узорке легуре и посејане ћелије, су инкубирале 48h на 37°C у влажној атмосфери са 5 % CO₂. Након истека овог периода инкубације вијабилне ћелије су избројане коришћењем инвертног флуоросцентног микроскопа у коморицама за бројање након чега је издвојено 100 µL суспензије са ћелијама и додато у 100 µL 0,1% раствора трипан плавог.

Број ћелија у 1 mL суспензије израчунава се према формули:

$$X = x \cdot 10 \cdot 2 \cdot 1000 \quad (7.5)$$

где је X укупан број живих ћелија у 1 mL суспензије, x број живих ћелија избројан по квадранту коморе за бројање, 10 дубина коморе за бројање, 1000 запремински коефицијент, а 2 је фактор разблажења.

Фракција преживелих ћелија (K) је изражена у процентима према формули 7.3, а вијабилност ћелија (CI) се одређује је у процентима према формули:

$$CI = (1 - N_S/N_K) \cdot 100 \quad (7.6)$$

7.5.4. Морфологија ћелија

Морфолошке карактеристике ћелија MRC-5, које су узгајане у контакту са узорцима Ti-45Nb легуре пре и након структурне и/или површинске модификације, испитане су коришћењем SEM TESCAN Mira3 XMU микроскопа при радном напону од 20 keV. У ту сврху, MRC-5 ћелије су сакупљене током логаритамске фазе раста, трипсинизирале, ресуспендоване, избројане у 0,1% раствора трипан плавог. Вијабилне ћелије посејане су директно на површине узорака испитиване легуре у Петри шољама димензија 60 mm x 15 mm у концентрацији од $1,0 \times 10^5$ ћелија по 1 mL 10% DMEM медијума и култивисане на 37°C у влажној атмосфери са 5% CO₂ током 48h. Када је период инкубације завршен, ћелије су фиксирале у 2,5% раствора глутаралдехида током 48h. Након тога ћелије су дехидратисане у четворо-степеном процесу коришћењем 3% сирћетне киселине, 3% сирћетне киселине и 25% раствора етанола у односу 1 :1, 3% сирћетне киселине и 50% раствора етанола у односу 1:1 и 70% етанола. Након тога су коришћењем Biotec SCD 005

напаривача, узорци легуре Ti-45Nb са фиксираним и дехидратисаним MRC-5 ћелијама обложени танким Au-Pd филмом пре њихове SEM анализе.

7.6. Теоријско моделовање структуре и својстава материјала

Да би се у потпуности истражио Ti-45Nb систем коришћене су методе квантне механике и методе рударења података [175,188]. Специфичне појединости *ab initio* обраде података могу се наћи у литератури [175,186]. Због тога су у првом кораку теоријских истраживања спроведене претраге ICSD базе података уз прикупљање података [187,189]. Претраживања заснована на прикупљању података могу се извршити како би се могле предложити додатне структуре на сродним једињењима/системима [201]. Коришћен је систем учења из база података (*енг.* knowledge discovery in databases, KDD), који укључује процесе селекције, пред-обраде, трансформације и интерпретације/процене, тј. пост-обраде [175]. Да би се идентификовао довољно велики број кандидата за структуру од интереса, сви потенцијални кандидати, који се појављују у ICSD бази података, издвојени су и подвргнути локалној оптимизацији на *ab initio* нивоу.

У следећем кораку изведена је потпуна структурна оптимизација на DFT нивоу користећи софистициране технике у оквиру CRISTAL 17 кода [156,190]. Поменути *ab initio* код заснован је на линеарној комбинацији атомских орбитала (LCAO), где је избор основног скупа од великог значаја. Као почетни сет за Ti изабран је основни скуп за све електроне (*енг.* all-electron basis set, AEBS) са ознаком Ti_86-51 (3d) G_muscat_1999 [191]. У циљу постизања високе тачности добијених података извршена је оптимизација. По завршетку оптимизације основне базе постигнути су врло слични резултати у поређењу са експерименталним подацима за елементарни Ti, као и за израчуната и експериментално посматрана једињења са Nb [192]. Коначно, додата су два додатна експонента (*sp* 0,14 и *d* 0,14), што потпуно испуњава основу [*5s4p2d*] за Ti. У случају Nb, коришћено је језгро ефективног псеудопотенцијала (*енг.* effective core pseudopotential, ECP) означено као Nb_SC_HAIVSC-31 (31d) G_baranek_2013 [202]. Коначно [*3s3p2d*] оптимизована база за Nb укључује додатни *sp* 0,20 експонент, важан за постизање максималне рачунске ефикасности и прецизности у садашњим и будућим *ab initio* прорачунима. Због велике важности, основни базични сетови су у целини дати у Табели 7.4.

За оптимизацију структуре коришћени су аналитички градијенти у погледу положаја атома [203] и ћелијских параметара [204], као и локална рутина оптимизације [205]. Ове локалне оптимизације су изведене употребом различитих *ab initio* метода, које би требале потврдити квантитативну валидност добијених резултата [206-208]. У циљу изведених истраживања коришћен је DFT са две различите апроксимације: апроксимација локалне густине са Пердев-Цунгер (*енг.* Local Density Approximation-Perdew-Zunger, LDA-PZ) функционалом корелације [209] и генерализована апроксимација градијента са Пердев-Бурке-Ернцерноф (*енг.* Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof, GGA-PBE) функционалом корелације [210]. За интеграцију преко Брилуенове (*енг.* Brillouin) зоне, генерисана је к-мрежа од 8x8x8 помоћу Монкхорст-Пак (*енг.* Monkhorst-Pack) шеме [211]. Толеранција енергије конвергенције постављена је на 10^{-7} eV/атом за све прорачуне. Алгоритми "тражење симетрије" (*енг.* Symmetry FiNDer, SFND) [212] и "тражење просторне групе" (*енг.* space group seeker = "Raum Gruppen Sucher", RGS) [213], који су имплементирани у програм KPLOT [214], коришћени су за анализу симетрије предвиђених структура. Кристалне структуре, које су добијене оптимизацијом, међусобно су упоређене и анализиране применом CMPZ (*енг.* compare two periodic structures/cells) алгоритма [215] такође имплементираног у KPLOT програм, док су структуре визуелизоване помоћу VESTA софтвера [216].

Табела 7.5. Информације о основном скупу: комплетни електронски основни скуп (AEBS) коришћен за Ti и језгро ефективног псеудопотенцијала (ECP) за Nb [188].

Ti, AEBS				Nb, ECP псеудопотенцијал			
Ti_86-51(3d)G_muscat_1999				Nb_SC_HAYWSC-31(31d)G_baranek_2013			
Тип	Експонент	Коефицијент контракције		Тип	Експонент	Коефицијент контракције	
s	225338,0	0,000228		sp	13,768	0,0021	-0,14
	32315,0	0,001929			2,2	-0,6976	-0,468
	6883,61	0,011100			1,482	0,7173	0,8836
	1802,14	0,05					
	543,063	0,17010					
	187,549	0,369					
	73,2133	0,4033					
	30,3718	0,1445					
sp	554,042	-0,0059		sp	0,516749438493	1,0	
	132,525	-0,0683					
	43,6801	-0,1245					
	17,2243	0,2532					
	7,2248	0,6261					
	2,4117	0,282					
sp	24,4975	0,0226	-0,029	sp	0,20	1,0	
	11,8781	-0,1892	-0,0442				
	3,8634	-0,7538	0,2006				
	1,8815	1,0579	1,367				
	0,8152	0,8988	1,2907				
sp	0,53	1,0	1,0	d	12,3200134948	-0,00588509127684	
					1,83540254978	0,185912610433	
					0,817461488646	0,554116365937	
sp	0,14	1,0	1,0	d	0,304228637645	1,0	
d	7,935	0,1127					
	1,8324	0,3927					
	0,6681	0,5206					
d	0,14	1,0	1,0				

Сви потенцијални структурни кандидати добијени претрагама заснованим на прикупљању података (*енг.* data mining, DM) и еволуционим алгоритмима (*енг.* evolutionary algorithms, EA) подвргнути су локалној оптимизацији на DFT нивоу и истраживању механичких својстава.

Механичка својства су проучавана коришћењем потпуно аутоматизоване процедуре за израчунавање еластичних константи другог реда (*енг.* second-order elastic constants, SOEC) извршене у коду CRYSTAL17 [190,217]. Запремински модул, B , је добијен из елемената матрице усклађености, док су из израчунатих података добијена остала еластична својства, као што су модул смицања, K , Јунгов модул, E , Поасонов однос, ν , и количине изведене из Војт-Рос-Хил (*енг.* Voigt-Reuss-Hill) апроксимације [218-220]. Пун еластични тензор је генерисан коришћењем кључне речи ELASTCON [221,222]. Фоково (Fock) мешање (пригушење) у проценту од 90% и температура од 0,01 Eh су примењени током израчунавања механичких својстава да би се олакшала нумеричка интеграција. Прагови за интегрална скраћења у директном простору су подешени преко TOLINTEG кључне речи на следећи начин: толеранција за Кулонове и HF суме размене ITOL1=-log10 $\times$ 8 за праг преклапања за Кулонове интеграле, ITOL2=-log10 $\times$ 8 за праг утискивања за Кулонове интеграле, ITOL3=-log10 $\times$ 8 за праг преклапања за интеграле HF размене, и ITOL4=-log10 $\times$ 8,

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

и $ITOL5 = -\log_{10} \times 16$ за псеудо-преклапање (серија HF размене). Симетрије и просторна група прорачунатих структура су одређене коришћењем алгоритама SFND [223] и RGS [224], редом. Насупрот томе, поређење израчунатих кристалних структура је извршено коришћењем CMPZ алгорита [225]. Резултати су анализирани у софтверском пакету KPLOT [226] и визуелизовани програмом VESTA [227].

Резултати и дискусија

8. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У циљу утврђивања међузависности микроструктурних и површинских карактеристика имплантног материјала и његовог одговора на захтевне физиолошке услове присутне у људском организму извршена су сложена испитивања легуре титана β -типа новије генерације. Из тог разлога детаљно је испитан утицај микроструктурних параметара Ti-45Nb легуре израђене конвенционалним и савременим поступком на њена механичка, корозиона и биокомпатибилна својства, а посебна пажња је посвећена и утицају додатне површинске хемијске и морфолошке модификације легуре током интеракције са ласерским зраком на њено био-механо-корозионо понашање у физиолошкој средини. Понашање материјала је испитивано како применом експерименталних, тако и применом савремених теоријских метода, па су и резултати испитивања систематизовани према поступку модификације легуре и типу извршених испитивања.

8.1. Утицај НРТ процеса на својства Ti-45Nb легуре

Одабрана Ti-45Nb легура израђена је како конвенционалном, тако и савременом методом израде и прераде материјала, због чега је и извршена детаљна карактеризација легуре у стању пре и након примене савремене НРТ методе.

8.1.1. Утицај НРТ прераде на микроструктурне карактеристике Ti-45Nb легуре

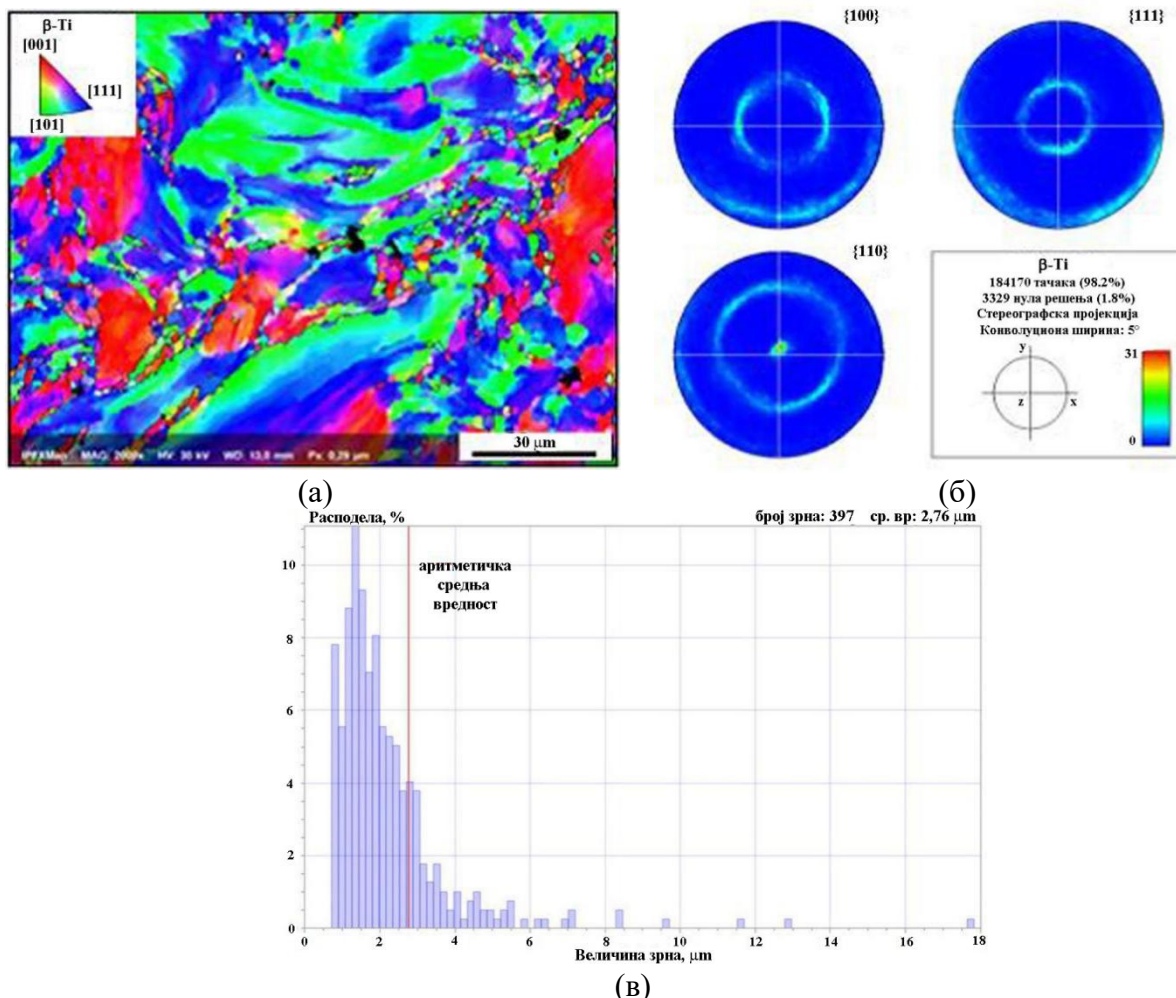
8.1.1.1. Микроструктурна карактеризација легуре применом експерименталних метода

Микроструктурна анализа Ti-45Nb легуре израђене применом конвенционалног поступка топле екструзије извршена је EBSD методом, а добијени резултати су приказани на слици 8.1. Из добијених EBSD резултата може се закључити да је легура у почетном стању монофазни материјал са п.ц.к. β -Ti фазом присутном у микроструктури (слика 8.1a и 8.1b). Штавише, EBSD мерења спроведена током истраживања у Ti-Nb систему показала су да просечна величина микроструктурних зрна легуре у полазном топло екструдираним стању износи око 2,8 μm . Ранија истраживања у Ti-Nb систему потврђују ове налазе и сугеришу присуство задржане β -фазе на собној температури након што се изврши брзо хлађење легуре из једнофазне β -области за саставе Ti-Nb легура са више од 22,5 at% Nb [188]. Резултати EBSD анализе такође указују и на присуство хомогене микроструктуре уз изражену текстуру рекристализованог материјала [62,188].

STEM микрофотографија Ti-45Nb легуре након НРТ прераде приказана је на слици 8.2a. Спроведена ТЕМ анализа показала је да НРТ процес утиче на значајно смањење величине зрна. Наиме, у микроструктури легуре подвргнуте НРТ обради видљива су издужена зрна приближне дебљине 50 nm, док је тачну дужину зрна било тешко проценити јер су зрна издужена у правцу посматрања. Из тог разлога су вршена додатна ТЕМ мерења и као резултат је процењена дужина зрна у опсегу од 200 nm до 300 nm чиме је потврђено успешно превођење легуре из макрочестичног (крупнозрног) у наночестични (ситнозрни) облик применом НРТ поступка што је у складу и са другим истраживањима доступним у литератури [228,229]. Наиме, N. Ну и сарадници [229] су показали да се величина зрна Ti-45Nb легуре пре НРТ процеса од $77 \pm 12 \mu\text{m}$ применом НРТ поступка може успешно смањити до $88 \pm 35 \text{ nm}$. Поред тога, дифракциони образац (дифракциона слика), приказан на слици 8.2б, указује да легуру након НРТ деформације још увек карактерише једнофазна микроструктура где се сви дифракциони прстени могу приписати п.ц.к. β -Ti кристалној

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

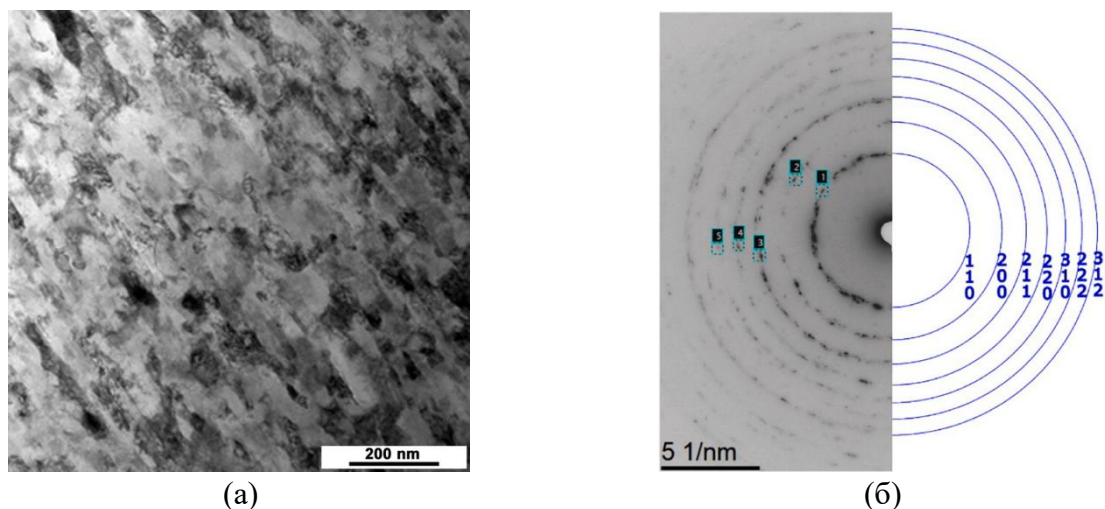
структури, што је у сагласности са резултатима које су приказали В. Völker и сарадници [19]. Могућа појава и присуство више метастабилних фаза у микроструктури Ti-45Nb легуре, која је наведена у литератури, усмерили су даље испитивање микроструктуре Ti-45Nb легуре, због чега је извршена додатна процена микроструктурних карактеристика легуре.



Слика 8.1. Микроструктурна анализа легуре Ti-45Nb у полазном топло екструдираним стању: (а) EBSD микрофотографија са инверзном поларном сликом кодираним бојом приказаном у горњем левом углу [188], (б) изведене EBSD $\{100\}$, $\{111\}$ и $\{110\}$ поларне слике [188] и (в) расподела величине зрна у микроструктури легуре [62].

Бројни истраживачки тимови су током година били усмерени на испитивања микроструктурних и фазних трансформација легура Ti β -типа [229-233]. Према стабилним (α - β) и метастабилним (ω - β) фазним дијаграмима Ti-Nb система, о којима су извештавали Y.L. Zhang и сарадници [234] и други истраживачи попут М. Bonisch и сарадника [235], микроструктура Ti-Nb легура је окарактерисана потпуним одсуством интерметалних фаза за цео распон садржаја Nb од 0 мас.% Nb до 100 мас.% Nb, која би последично довела до појаве двофазних области. Међутим, ове легуре показују висок степен метастабилности и њихова микроструктура је веома осетљива на термо-механичке параметре обраде, док коефицијент дифузије Nb у легурама Ti-Nb система експоненцијално опада са садржајем Nb. Као што је раније поменуто у поглављу, у микроструктури Ti-Nb легуре могу се појавити четири врсте метастабилних фаза као резултат хлађења из области β фазе: β (просторна група $Im\bar{3}m$), α' (просторна група $P6_3/mmc$), α'' (просторна група $Cmcm$) и ω (просторна група $P6_3/mmm$ за хексагоналну или просторну групу $P\bar{3}2m1$ за тригоналну структуру) фаза. Начин израде легура на бази Ti са елементима, који стабилишу β -фазу, обично укључује брзо хлађење из једнофазног региона β -фазе до собне температуре током којих се могу образовати

метастабилне фазе произашле из β -фазе, као што су мартензитне фазе (α' или α''), ω фаза или њихове комбинације, док је накнадна термо-механичка обрада усмерена на оптимизирање својстава легуре за очекивану примену легура. Подаци доступни у литератури такође показују да се орторомбична α'' мартензитна фаза сматра структуром са карактеристикама и п.ц.к. структуре β фазе и хексагоналне структуре α' фазе. Н.У. Kim и S. Miyazaki [236] су у свом раду истакли да постоји евидентна зависност параметара решетке фаза мартензита α' и α'' (a , b и c) од садржаја Nb у Ti-Nb легурама на собној температури. Наиме, детаљна истраживања у пољу мартензитних трансформација β -изоморфних легура показују да се вредности односа b/a и c/a за орторомбичну α'' мартензитну фазу линеарно смањују са повећањем садржаја Nb у легурама система Ti-Nb. Овај закључак указује на то да се кристална структура α'' фазе приближава п.ц.к. структури β -фазе са повећањем садржаја Nb и да на приближно 30 ат.% орторомбичност Nb фазе мартензита нестаје. Будући да се садржај Nb у испитиваној Ti-45Nb легури приближава том ограничењу, може се претпоставити да се кристална структура α'' фазе готово потпуно промени из орторомбичне у п.ц.к. структуру онемогућујући разликовање β и α'' дифракционих линија током ТЕМ испитивања што је у складу са литературним подацима [19,229,237]. Штавише, А. Campos-Quiros и сарадници [237] испитивали су утицај садржаја Nb на микроструктуру Ti-Nb легура пре и после пластичне деформације и показали су да се Ti-(10-25)Nb легуре карактеришу двофазном микроструктуром при чему дифракциони пикови одговарају α -Ti (х.г.п.) и β -Nb (п.ц.к) фазама. С друге стране, у микроструктури Ti-35Nb легуре може се видети само присуство п.ц.к. β фазе.



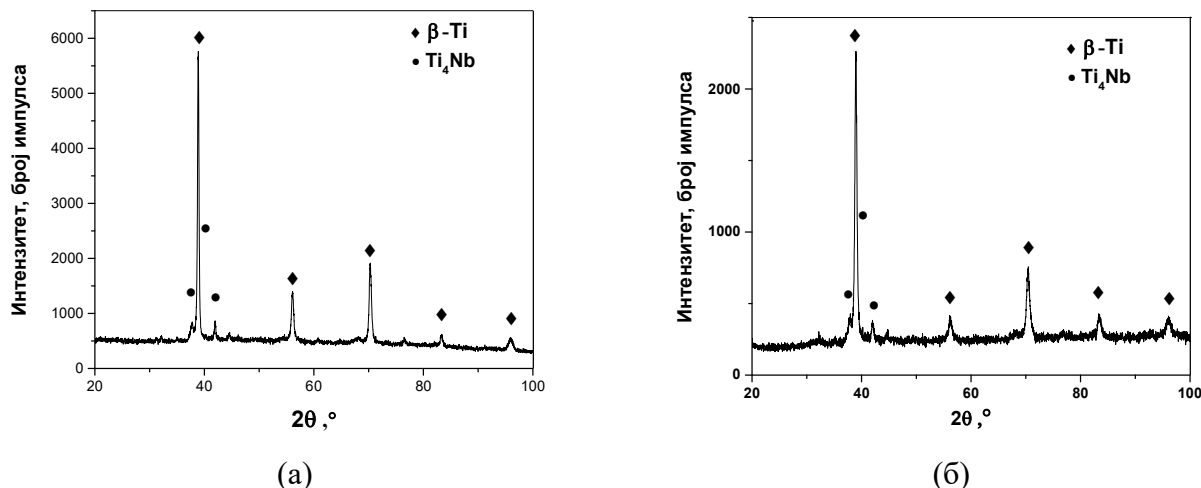
Слика 8.2. ТЕМ анализа Ti-45Nb легуре након НРТ обраде: (а) STEM микрофотографија и (б) дифракциона схема [188].

С обзиром на то да присуство метастабилних фаза у микроструктури легуре пре, као и након, НРТ обраде није идентификовано EBSD и ТЕМ техникама, иако се према доступној литератури може очекивати узевши у обзир њен састав, извршена је додатна карактеризација микроструктуре легуре техником дифракције рендгенских зрака.

Резултати додатне XRD анализе легуре како пре тако и након НРТ обраде приказани су на слици 8.3. Добијени XRD дифрактограми потврдили су већ утврђену присутност β -фазе у микроструктури легура пре (слика 8.3а) и после НРТ обраде (слика 8.3б). Штавише, пик са највећим интензитетом на $\sim 38,5^\circ$ може се приписати (110) равни која одговара п.ц.к. β -Ti фази са $Im\bar{3}m$ просторном групом. Такође, може се видети да је ова рефлексија праћена пиковима присутним на $55,5^\circ$, $69,6^\circ$, 82° и 95° који одговарају (200), (211), (220) и (310) равнима β -фазе, редом. Ови резултати су у сагласности са резултатима приказаним у раду К. Ozaltin и сарадника [231].

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Међутим, појава дифракционих пикова на $37,5^\circ$, $39,1^\circ$ и 42° у одговарајућим (020), (111) и (021) равнима, редом, указује на постојање орторомбичне фазе Ti_4Nb (просторна група *Cmcm*) у микроструктури (слика 8.3). Нижи интензитети идентификованих дифракционих пикова β и Ti_4Nb фазе, који се јављају на дифрактограмима легуре подвргнуте додатној НРТ обради, могу се приписати микроструктурној рафинацији односно смањењу величине зрна у микроструктури током овог процеса.



Слика 8.3. Дифракциони спектри $Ti-45Nb$ легуре (а) пре и (б) после НРТ обраде.

Такође, N. Ну и сарадници [229] су испитујући микроструктуру $Ti-45Nb$ легуре пре и након пластичне деформације уочили да примена НРТ процеса не индукује фазну трансформацију, већ доводи до интензивног напрезања и значајног уситњавања зрна што доводи до значајног ширења дифракционих линија. Како је присуство Ti_4Nb фазе у микроструктури $Ti-45Nb$ легуре уочено током XRD анализе, даља истраживања су усмерена на теоријско предвиђање структуре испитиваног материјала како би се утврдила могућност образовања метастабилне Ti_4Nb фазе приликом израде и прераде испитиване легуре применом коришћених конвенционалних и савремених метода.

8.1.1.2. Микроструктурна карактеризација легуре применом теоријских метода

Савремене теоријске методе испитивања материјала коришћене су како би се извршило предвиђање структуре испитиване легуре, али и да би се испитао утицај структуре легуре на њена својства.

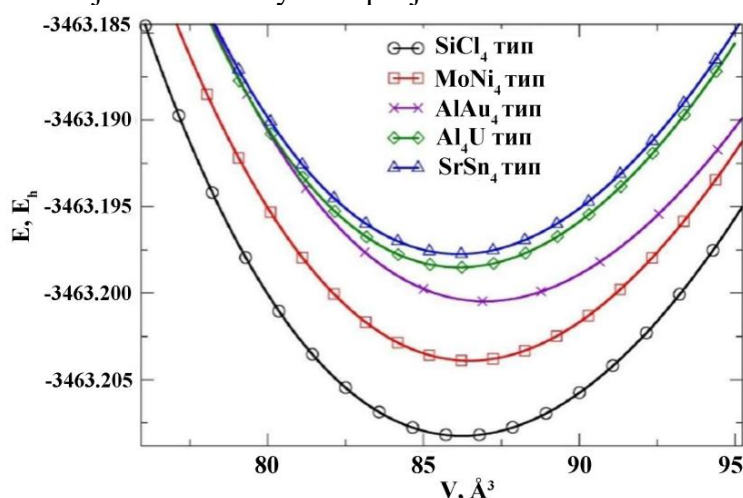
Како би се испитала могућност појаве Ti_4Nb фазе у структури $Ti-45Nb$ легуре, извршена су детаљна претраживања ICSD базе података, која садржи више од 200.000 неорганских структура [187-189]. Како би се број одговарајућих структурних кандидата смањило на управљив број, први циљ је био пронаћи минимални број јединствених кандидата за структуру (прототипове) у бинарном A_4X систему, укључујући и AX_4 кандидате. Употреба критеријума прототипа за елиминацију квази-дупликатних структура резултирала је издвајањем 18 јединствених кандидата за решавање Ti_4Nb структуре: Al_4U , $AlAu_4$, B_4C , CdP_4 , CrP_4 , $MoNi_4$, $NbTe_4$, PdF_4 , $PtSn_4$, $SiCl_4$, SnF_4 , SnI_4 , $SrSn_4$, ThB_4 , TiI_4 , UF_4 и $KseF_4$. Мора се нагласити да се ове прототипске структуре могу користити у било којој наредној студији, која укључује A_4X систем. Слично томе, додатни обећавајући кандидати за структуру могу се добити у систему Au_4Ag [201] и користити за будућа истраживања.

Локална *ab initio* оптимизација извршена је коришћењем два DFT функционала. Пет најрелевантнијих кандидата за структуру, добијених током претрага заснованих на методи рударења података, са њиховим просторним групама, параметрима јединичне ћелије и атомским положајима након структурних релаксација, представљени су у табели 8.1.

Табела 8.1. Модификација, просторне групе, параметри јединичне ћелије и атомски положаји за најрелевантније Ti_4Nb модификације добијене *ab initio* оптимизацијом [188].

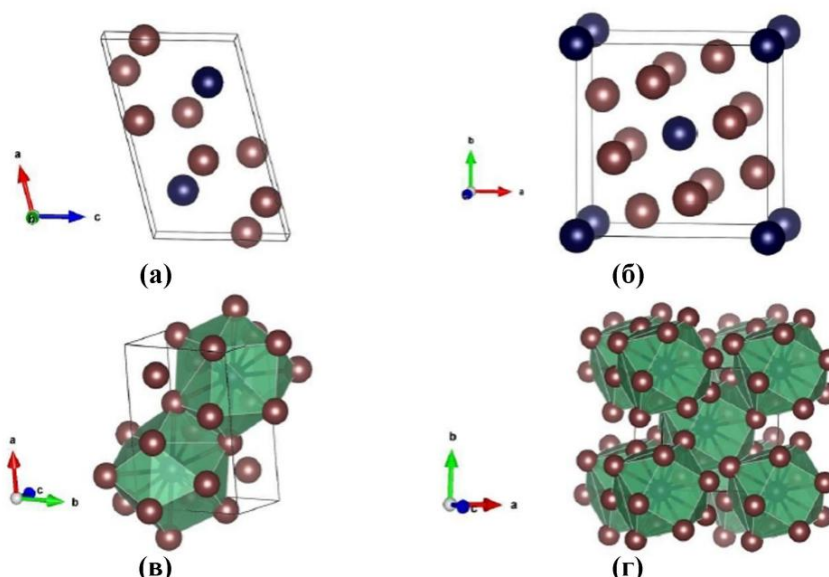
Модификација и просторна група	Параметри јединичне ћелије ($\text{\AA}$) и атомски положаји	
	GGA-PBE	LDA-PZ
$SiCl_4$ $P2_1/m$ (br. 11)	$a = 7,68, b = 4,71, c = 4,97$ $\beta = 105,65^\circ$ Nb (0,7816 3/4 0,7088) Ti (0,0123 1/4 0,6858) Ti (0,5844 3/4 0,1155) Ti (0,6104 1/4 0,4801) Ti (0,8153 1/4 0,0897)	$a = 7,50, b = 4,63, c = 4,84$ $\beta = 105,40^\circ$ Nb (0,7963 3/4 0,7205) Ti (0,0165 1/4 0,6937) Ti (0,5829 3/4 0,1091) Ti (0,6119 1/4 0,4826) Ti (0,8166 1/4 0,0968)
$MoNi_4$ $I4/m$ (br. 87)	$a = 6,49, c = 4,11$ Nb (0 0 0) Ti (0,3024 0,0959 1/2)	$a = 6,33, c = 4,05$ Nb (0 0 0) Ti (0,3023 0,0949 1/2)
$AlAu_4$ $P2_13$ (br. 198)	$a = 7,04$ Nb (0,9291 0,4291 0,0709) Ti (0,3249 0,8249 0,6751) Ti (0,2034 0,5415 0,3728)	$a = 6,89$ Nb (0,9285 0,4285 0,0715) Ti (0,3251 0,8251 0,6749) Ti (0,2044 0,5405 0,3734)
Al_4U $Imma$ (br. 74)	$a = 4,49, b = 5,60, c = 13,68$ Ti (0 1/2 0) Ti (0 3/4 0,3910) Ti (0 0,5033 0,7998) Nb (0 3/4 0,5993)	$a = 4,42, b = 5,46, c = 13,36$ Ti (0 1/2 0) Ti (0 3/4 0,3917) Ti (0 0,5027 0,7995) Nb (0 3/4 0,5995)
$SrSn_4$ $Cmcm$ (br. 63)	$a = 4,47, b = 13,70, c = 5,61$ Ti (0 0,7010 0,4992) Ti (0 0,1086 3/4) Ti (0 1/2 1/2) Nb (0 0,9919 3/4)	$a = 4,40, b = 13,40, c = 5,46$ Ti (0 0,7004 0,4994) Ti (0 0,1076 3/4) Ti (0 1/2 1/2) Nb (0 0,9008 3/4)

На слици 8.4 су приказане $E(V)$ криве зависности енергије од запремине јединичне ћелије израчунате применом GGA-PBE функционала за испитиване Ti_4Nb модификације. Са слике 8.4 се види да је $SiCl_4$ модификација најповољнији кандидат за структуру у Ti_4Nb систему и представља најнижи минимум енергије.



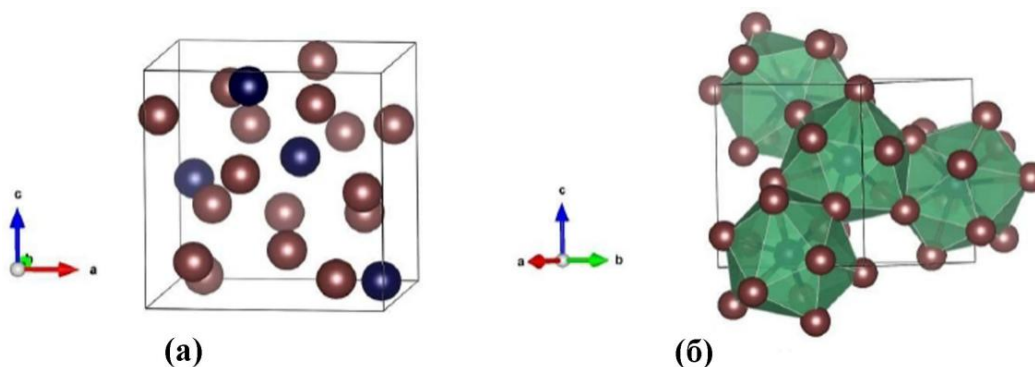
Слика 8.4. Криве енергије у односу на запремину ($E(V)$) за пет најрелевантнијих кандидата за структуру у Ti_4Nb систему одређене коришћењем GGA-PBE функције. Израчуната тотална енергија по једној формулској јединици изражена је у хартријима (E_h) [188].

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



Слика 8.5. Визуелни приказ равнотежне модификације а) SiCl_4 структуре и б) MoNi_4 структуре без координационог полиедра, као и в) SiCl_4 структуре и г) MoNi_4 структуре са координационим полиедром где је атом Ti у координацији са 12 атома Nb . Смеђе сфере одговарају атомима Ti , а плаве сфере одговарају атомима Nb . Јединична ћелија означена је четвороуглом [188].

Тип структуре SiCl_4 у Ti_4Nb систему показује моноклиничну симетрију са просторном групом $P2_1/m$ (бр. 11) [187] која је приказана на слици 8.5а. У овом случају, Nb је 12 пута координисан Ti у модификацији SiCl_4 са средњим растојањем од 2,91 Å (слика 8.5в). Следећи кандидат за структуру појављује се као MoNi_4 модификација (слика 8.4). MoNi_4 структура је нешто виша у енергији у поређењу с најнижим енергетским минимумом и показује тетрагоналну симетрију са просторном групом $I4/m$ (бр. 87) [187,238] приказану на слици 8.5б. Слично томе, као и у SiCl_4 структури, Nb је у 12 пута координисан титаном у модификацији MoNi_4 са средњом вредношћу координационог полиедра од 2,91 Å (слика 8.5г).

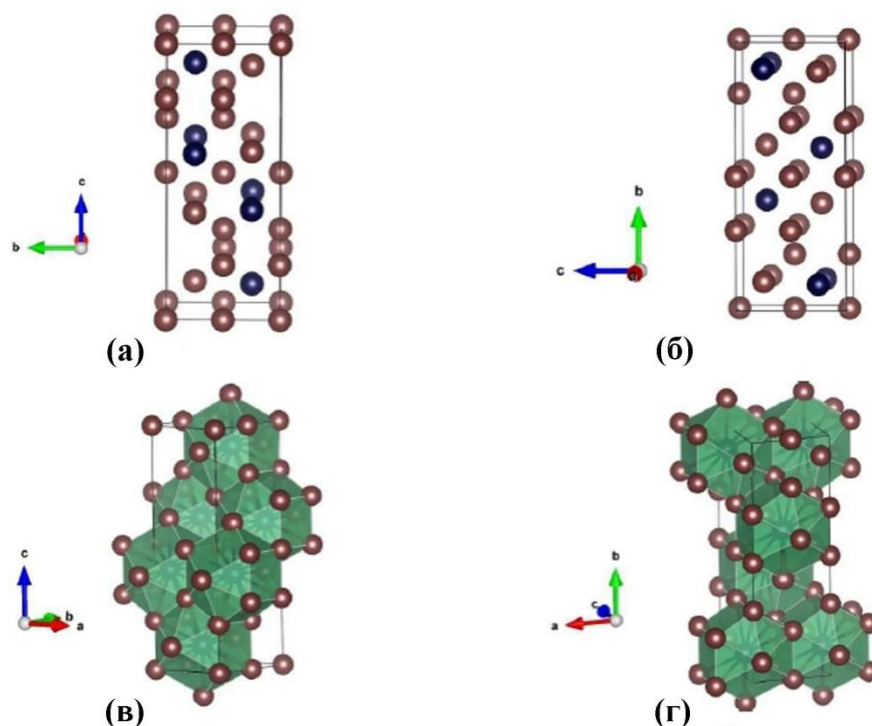


Слика 8.6. Визуелни приказ равнотежне модификације AlAu_4 а) без и б) са координационим полиедром где је атом Ti у координацији 12 атома Nb . Смеђе сфере одговарају Ti атомима, а плаве сфере одговарају Nb атомима. Јединична ћелија означена је четвороуглом [188].

Следећи кандидат за енергетски повољну структуру показује AlAu_4 тип структуре, што је врло занимљиво јер овај тип структуре показује највећу тесералну (кубичну) симетрију са просторном групом $P2_13$ (бр. 198) [187,239]. Модификација AlAu_4 приказана је на слици 8.6а, док је Nb координацијски полиедар помоћу Ti приказан на слици 8.6б. Може се приметити да је Nb 12 пута координисан Ti -ом у модификацији AlAu_4 , слично као и у SiCl_4 и MoNi_4 структурама. Међутим, тип структуре AlAu_4 почиње да се деформише и долази

до промене координационог броја будући да растојања везе Ti-Nb одговарају вредностима $3 \times 2,6 \text{ \AA}$ и $9 \times 2,9 \text{ \AA}$ (слика 8.6б) што је у сагласности са литературним подацима где је познато да дисторзије, које су далеко од идеалне структуре, изазване различитим променама параметара јединичне ћелије резултирају променом симетрије система [239-241].

Al_4U и SrSn_4 модификације су последњи енергетски повољни кандидати за разматрану структуру. Ови кандидати за Ti_4Nb за структуру су енергетски и структурно уско повезани (слика 8.4). Обе модификације се појављују у орторомбичној симетрији, што их чини важним у поређењу са експерименталним опажањима. Фаза Al_4U кристализује у просторној групи *Imma* (бр. 74), док модификација SrSn_4 показује просторну групу *Cmcm* (бр. 63) [187,242,243]. Al_4U врста структуре у Ti_4Nb систему приказана је на слици 8.7а, док је SrSn_4 модификација приказана на слици 8.7б. Њихов међусобни структурни однос је даље представљен на сликама 8.7в и 8.7г, где оба кандидата за структуру показују Nb у 13 координацији од стране Ti, са средњим растојањем везе Ti-Nb $2,95 \text{ \AA}$ у типу Al_4U и $2,96 \text{ \AA}$ у структури типа SrSn_4 .



Слика 8.7. Визуелни приказ равнотежне модификације а) Al_4U структуре и б) SrSn_4 структуре без координационог полиедра, као и в) Al_4U структуре и г) SrSn_4 структуре са координационим полиедром где је атом Ti у координацији са 12 атома Nb. Смеђе сфере одговарају Ti атомима, а плаве сфере одговарају Nb атомима. Јединична ћелија означена је четвороуглом [188].

Просторна група, параметри јединичне ћелије (у $\text{\AA}$) и атомски положаји за Ti_4Nb модификацију након GGA и LDA оптимизација дати су у табели 8.2. Иако су ове модификације енергетски неповољне и тешко их је синтетисати, занимљиве су због велике симетрије, тј. три тетрагоналне структуре (тип NbTe_4 у просторној групи $P4/mmc$ (бр. 124), тип PtSn_4 у просторној групи $P4_2/nmc$ (бр. 137) и тип SnF_4 у просторној групи $I4/mmm$ (бр. 139)) и једна кубична (тип SnI_4 у просторној групи $Pa-3$ (бр. 205)). Остали кандидати за структуру добијени методом прикупљања података показали су висок ниво израчунатих укупних енергија и деформисања структуре са смањеним симетријама што их чини недоступним за експерименталну синтезу, због чега је само неколико најбољих кандидата представљено у табели 8.3.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем
ниобијума за биомедицинску примену

Табела 8.2. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелије и атомске позиције за неповољне модификације Ti_4Nb након апсолутне оптимизације [188].

Модификација и просторна група	Параметри јединичне ћелије (Å) и атомски положаји	
	GGA-PBE	LDA-PZ
NbTe ₄ P4/mmc (br. 124)	$a = 5,72, c = 5,42$ Nb (0 0 3/4) Ti (0,8129 0,6217 1/2)	$a = 5,56, c = 5,34$ Nb (0 0 3/4) Ti (0,8126 0,6282 1/2)
PtSn ₄ P4 ₂ /nmc (br. 137)	$a = 5,31, c = 6,33$ Nb (3/4 1/4 3/4) Ti (1/4 0,4904 0,9053)	$a = 5,31, c = 6,33$ Nb (3/4 1/4 3/4) Ti (1/4 0,4904 0,9053)
SnF ₄ I4/mmm (br. 139)	$a = 4,88, c = 7,76$ Nb (0 0 0) Ti (0 1/2 0) Ti (0 0 0,3128)	$a = 7,63, b = 4,61, c = 9,34^*$ Nb (0 0 0,0143) Ti (0,1763 0,0838 0,3536) Ti (0,3154 0,9846 0,1391)
SnI ₄ Pa-3 (br. 205)	$a = 8,93$ Nb (0,8376 0,3376 0,1624) Ti (0,6651 0,1651 0,3349) Ti (0,0825 0,4987 0,2496)	$a = 8,93$ Nb (0,8398 0,3398 0,1601) Ti (0,6643 0,1643 0,3356) Ti (0,0840 0,5015 0,2510)

*структура и просторна група трансформисана у групи *Aba2* (бр. 41) на нивоу LDA

Табела 8.3. Модификација, просторна група, параметри јединичне ћелија и атомски положаји за високоенергетску симетрију Ti_4Nb структура након GGA-PBE оптимизације [188].

Метод калкулације	Модификација и просторна група Параметри јединичне ћелије (Å) и атомски положаји	
	Ti ₄ C2/c (15)	XeF ₄ P2 ₁ /c (14)
GGA-PBE	$a = 9,70, b = 4,93, c = 7,94,$ $\beta = 114,31$ Nb (0 0,1734 3/4) Ti (0,3022 0,3310 0,8561) Ti (0,1053 0,3227 0,4035)	$a = 5,57, b = 5,86, c = 5,38,$ $\beta = 96,02$ Nb (0 0 0) Ti (0,6157 0,1698 0,1661) Ti (0,7828 0,8917 0,5530)

Даља истраживања су била усмерена на поређење теоријских података и предвиђених модела са експерименталним запажањима у овој студији. Резултати XRD указују на присуство две фазе у микроструктури $Ti-45Nb$ легуре, тј. добро познату β -Ti фазу и орторомбичну Ti_4Nb фазу. DFT прорачуни изведени у овом истраживању указују на присуство фазе β -Ti у микроструктури легуре са LDA-PZ незнатно потцењујући већ постојећу јединичну ћелију чистог β -Ti [244,245], док резултати GGA-PBE показују врло добро слагање са претходно добијеним подацима (разлика испод 1%). Осим већ утврђене присутности β -фазе у микроструктури легуре пре (слика 8.2а) и након НРТ обраде (слика 8.2б), добијени XRD резултати указују на постојање и орторомбичне Ti_4Nb фазе (просторна група *Стст*) у микроструктури. Запажена орторомбична структура је идентификована и окарактерисана коришћењем литературних података (ICSD_105248 [246]). Наиме, у свом раду A.R.G. Brown и сарадници [246] решили су кристалну структуру Ti_4Nb у орторомбичној симетрији користећи делимичну попуњеност Ti (80%) и Nb (20%) атома. Да би се предвидело која је кристална модификација могућа у систему, потребна је структурна оптимизација претраживањем ICSD базе података и добијен је низ Ti_4Nb структурних кандидата. За сваки од добијених кандидата је урађена оптимизација на *ab initio* нивоу при чему су најбоље слагање са експерименталним подацима показале Al₄U и SrSn₄ структуре, које показују орторомбичну симетрију. Међутим, структурна оптимизација је урађена на

укупно 5 структурних типова што значи да су три структурна типа посматрана као потенцијални кандидати у овом систему и то су SiCl_4 тип, који показује моноклиничну симетрију, MoNi_4 тип, који показује тетрагоналну и AlAu_4 тип који показује кубичну симетрију. Наиме, добијени резултати су показали да поједини од структурних кандидата иако су енергетски фаворизовани нису стабилни у равнотежним условима и самим тим се могу синтетисати на високим температурама. За разлику од њих, модификације, које су сличне идеалној структури, су стабилне у равнотежним условима и могу се проучавати на ниским температурама и ниским притисцима.

Осим тога, током истраживања обухваћених овом дисертацијом предложена су два алтернативна кандидата за орторомбичну структуру у систему Ti_4Nb , од којих се издваја модификација SrSn_4 , која кристализује у просторној групи $Cmcm$ (бр. 63) [187,242,243], што је у потпуности у складу са експериментално добијеним подацима. На овај начин, током ове студије, било је могуће предвидети нове модификације Ti_4Nb , које су потпуно структурно одређене, укључујући атомске положаје, док су претходне експерименталне модификације пријављене у литератури описане само коришћењем делимичне попуњености Ti и Nb атома.

8.1.2. Утицај НРТ прераде на механичка својства Ti-45Nb легуре

8.1.2.1. Тврдоћа Ti-45Nb легуре по Викерсовој методи

Испитивана легура на бази титана је припремљена конвенционалним и савременим методама израде материјала. Као што је већ напоменуто, просечна величина зрна за легуру добијену конвенционалном методом износила је $2,8 \mu\text{m}$, а за легуру израђену савременом методом ширина издужених зрна износила је 50 nm , а дужина је била у опсегу од 200 до 300 nm. С обзиром на то да величина зрна у великој мери утиче на механичка својства материјала, извршено је испитивање утицаја уситњавања зрна на тврдоћу легуре на макро нивоу, а резултати су приказани у табели 8.4.

Табела 8.4. Тврдоћа крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре.

Испитивани материјал	Редни број мерења	$d_{sr}, \mu\text{m}$	$HV_{0.3}, HV$	$[HV_{0.3}]_{sr}, HV \pm SD$
Крупнозрна Ti-45Nb легура	1	58,8	160,9	$161,63 \pm 0,64$
	2	58,6	162,0	
	3	58,6	162,0	
Ситнозрна Ti-45Nb легура	1	50,4	219,0	$219,87 \pm 1,50$
	2	50,1	221,6	
	3	50,4	219,0	

Просечна вредност Викерсове тврдоће крупнозрне легуре је $161,63 \text{ HV}$, док је просечна вредност тврдоће код ситнозрне легуре $219,87 \text{ HV}$. Стога се може закључити да је накнадна прерада материјала процесом пластичне деформације имала значајан утицај на тврдоћу испитиване легуре. Штавише, прелаз са микрометарске на субмикрометарску величину зрна условило је интензиван пораст тврдоће за око 36%.

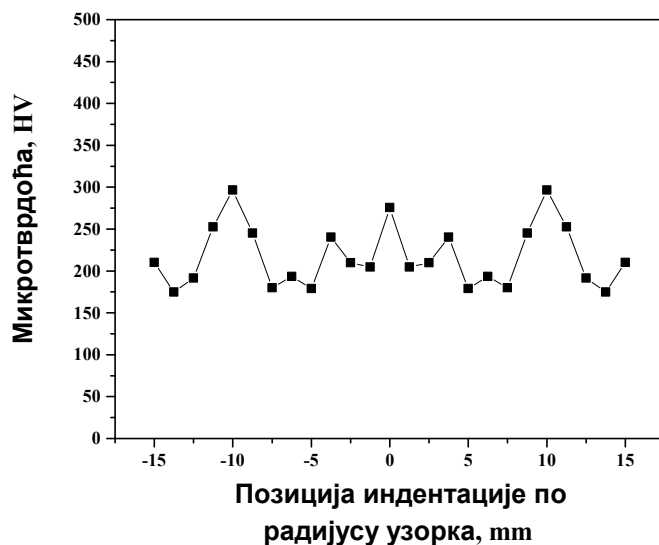
Побољшање механичких својстава материјала обрађених НРТ процесом се приписује формирању велике фракције граница зрна под великим углом и њиховим специфичним фазним трансформацијама изазваним деформацијом [23,24]. Наиме, А. Panigrahi и сарадници [247] су у свом раду приказали утицај НРТ поступка на Ti-45Nb легуру и добијени резултати су показали да се вредност тврдоће легуре ($1,50 \pm 0,04 \text{ GPa}$) повећала након деформације, где се кретала у опсегу од $2,40 \pm 0,05$ до $2,48 \pm 0,09 \text{ GPa}$. К. Ozaltin и сарадници [231] су такође показали да је смањење величине зрна довело до повећања тврдоће где је испитивана Ti-45Nb легура пре НРТ деформације имала вредност тврдоће од 149 HV , док се након НРТ

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

деформације вредност тврдоће кретала у опсегу 195-210 HV. Такође, у свом раду А. Campos-Quirós и сарадници [237] су користили НРТ процес за формирање ситнозрне β фазе легура Ti-Nb система са различитим садржајем Nb. Штавише, сви узорци са 10, 20, 25 и 35 at% Nb испитивани у оквиру њихове студије [237] су окарактерисани нанозрнастом структуром са просечном величином зрна од 30-40 nm. С обзиром на то да механичка својства зависе од присутних кристалографских фаза, као и од њихове стабилности у материјалу, А. Campos-Quirós и сарадници [237] су вршили испитивање механичких својстава мерењем тврдоће што је показало да сви узорци показују високу тврдоћу и добру пластичност и закључили да одлична тврдоћа ових материјала у поређењу са конвенционалним биоматеријалима на бази Ti потврђују велики потенцијал НРТ-деформисаних нанозрнастих Ti-Nb легура за биомедицинску примену [237]. Поменути резултати су и у сагласности са А.Р. Zhilyaev и Т.Г. Langdon [248], који су у свом раду закључили да је тврдоћа ситнозрног CP-Ti, са просечном вредношћу од 281,8 HV, већа у односу на тврдоћу крупнозрног CP-Ti, која је износила $175,5 \pm 2,5$ HV. Осим тога, М. Ashida и сарадници [249] су утврдили да је тврдоћа Ti-6Al-7Nb легуре повећана са 325 HV на 385 HV након НРТ обраде са 5 ротација. К. Sharman и сарадници [102] показали су да се тврдоћа β -Ti-24Nb-4Zr-8Sn легуре након НРТ процеса значајно повећала. Даље, В. Völker и сарадници [19] су у свом раду приказали утицај НРТ поступка на својства Ti-45Nb легуре и добијени резултати су показали да се вредност тврдоће легуре након деформације повећала са $1,5 \pm 0,02$ GPa на 2,5 - 2,7 GPa. Осим тога, Н. У. Um и сарадници [250] су у свом раду приказали вредности тврдоће пре и након НРТ обраде CP-Ti и Ti-6Al-4V легуре. Тврдоћа се повећала са ~173 HV крупнозрног CP-Ti на ~275 HV ситнозрног CP-Ti, и са ~324 HV Ti-6Al-4V легуре у основном стању до ~428 HV у НРТ обрађеном стању. Сва истраживања у овој области су показала да се са смањењем зрна у микроструктури услед примене НРТ поступка обраде материјала значајно повећава његова тврдоћа.

Према Hall-Petch односу, тврдоћа материјала се повећава са смањењем величине зрна [28]. Ефекат очвршћавања UFG материјала углавном је резултат смањене величине зрна што условљава повећање површине граница зрна која су препрека за слободно кретање дислокација због чега на тим местима долази до њихове акумулације [18,19]. Међутим, у већини SPD техника постоји одређени степен нехомогености у расподели деформација што доводи до нехомогености у микроструктури материјала [28,231,251]. Нехомогеност микроструктуре резултира нехомогеношћу свих својстава материјала па самим тим и тврдоће [28], стога се мерења тврдоће често користе за процену хомогености материјала обрађених SPD поступцима. Као што се може видети са слике 8.8, очигледан је утицај торзионе деформације, која се јавља током НРТ поступка, на хомогеност, како микроструктуре, тако и својстава испитиване Ti-45Nb легуре. Ипак, почетно одређивање опште вредности тврдоће чији су резултати приказани у табели 8.4 у доброј је сагласности са резултатима одређивања микротврдоће у зависности од удаљености од центра НРТ деформисаног узорка облика диска. Одређивање микротврдоће дуж радијуса диска ситнозрне Ti-45Nb легуре у правцу центар-периферија извршено је са размаком између индентација од 1,25 mm (слика 8.8). У центру диска је микротврдоћа износила 275,6 HV. Са повећањем растојања од центра испитиваног узорка легуре подвргнуте НРТ деформацији прво је приметан пад вредности микротврдоће у опсегу од 204,7 HV до 209,7 HV да би се затим у средишњој зони правца центар-периферија ова вредност усталила на нивоу претходно одређене средишње вредности тврдоће ситнозрне Ti-45Nb легуре, а на самој периферији узорка достигла најнижу вредност од 174,9 HV. Ниво микротврдоће одређен у зависности од растојања од центра диска подвргнутог НРТ деформацији у потпуној је сагласности са степеном деформације, који се постиже током НРТ поступка у одређеним зонама узорка и Hall-Petch једначином. Наиме, у центру диска током НРТ обраде јављају се највећа оптерећења због чега долази и до највећих постигнутих деформација материјала и постизања најмање величине зрна чиме је условљена и највиша вредност микротврдоће, док на периферији диска делују најмање резултујуће силе услед којих је и пластична

деформација материјала најмања. Сличне микроструктурне варијације примећене су и раније [252,253].

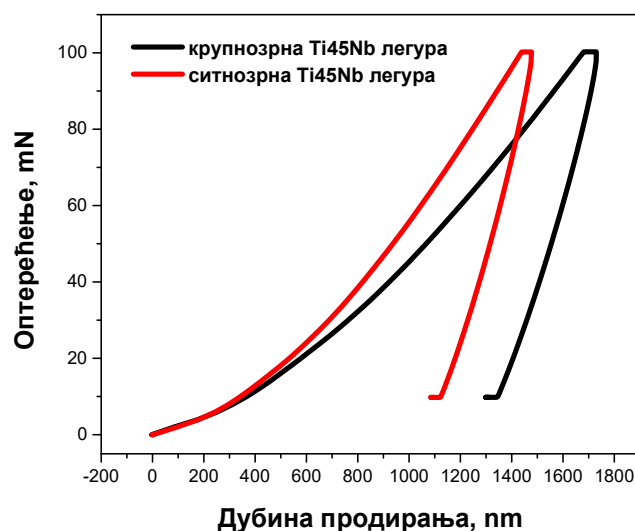


Слика 8.8. Микротврдоћа $Ti-45Nb$ легуре подвргнуте НРТ обради одређивана дуж полупречника узорка облика диска од центра ка периферији узорка.

Ипак, уочене промене нивоа микротврдоће ситнозрне $Ti-45Nb$ легуре у радијалном правцу нису значајне и указују на постизање релативно хомогене UFG структуре током процеса НРТ прераде, која је довела и до повећања тврдоће легуре у односу на легуру у CG стању.

8.1.2.2. Површинска механичка својства $Ti-45Nb$ легуре

Резултати испитивања површинских механичких својстава $Ti-45Nb$ легуре применом методе наноиндентације приказани су на слици 8.9.

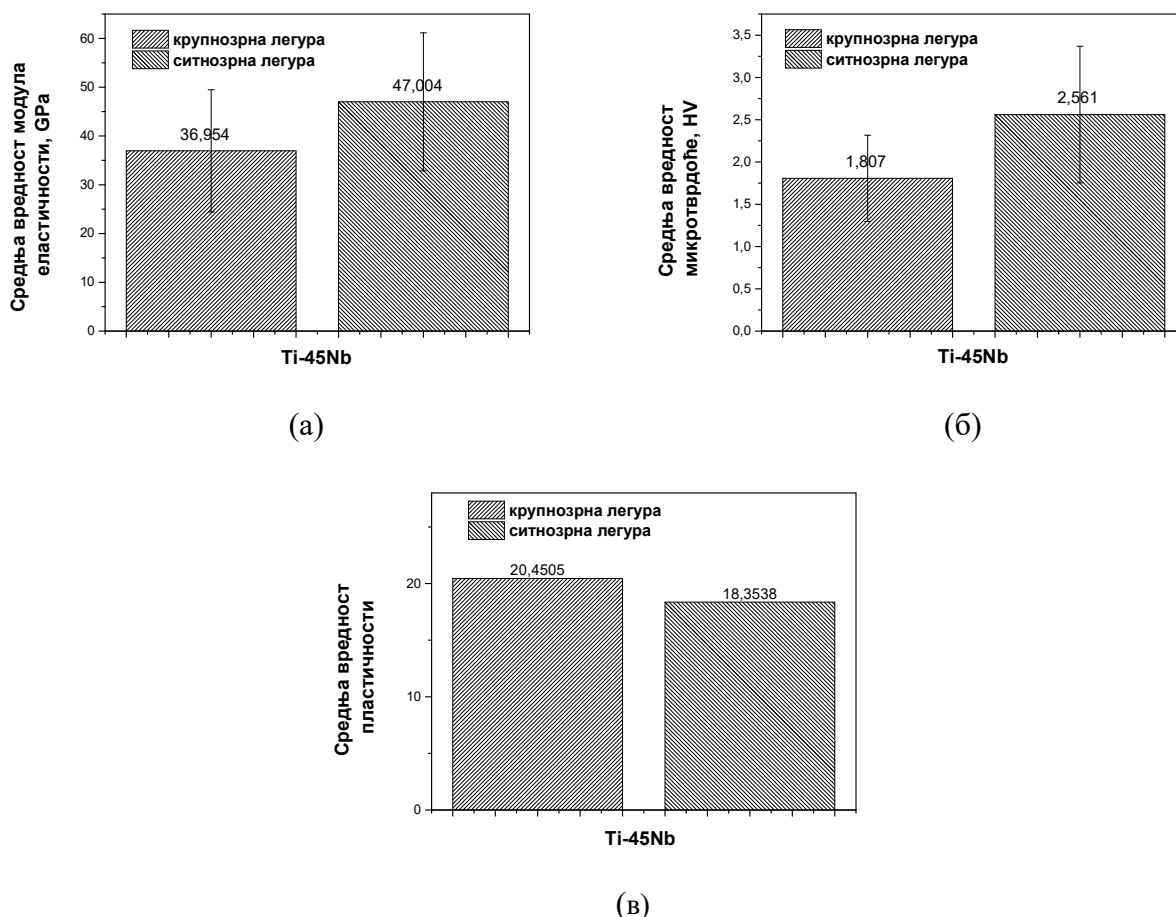


Слика 8.9. Криве оптерећење-дубина утискивања за крупнозрну и ситнозрну $Ti-45Nb$ легуру добијене током испитивања применом методе наноиндентације.

Са слике се могу видети карактеристичне криве оптерећење-дубина утискивања за $Ti-45Nb$ легуру пре и после НРТ процеса. На добијеним наноиндентационим кривама оптерећења-растерећења, може се запазити континуитет, што указује на одсуство прелина у

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

узорцима. На основу слике 8.9, такође се може видети да узорци показују мали отпор на примењену силу оптерећења. Просечна максимална вредност силе оптерећења и дубине утискивања легуре пре НРТ процеса износиле су приближно 97,5 mN и 1730 nm, редом, док су за легуру после НРТ процеса поменуте вредности биле 97,4 mN и 1476 nm, редом. Након постизања максималне силе индентације, криве недеформисаног и деформисаног узорка достижу плато, а затим следи релаксација узорка.



Слика 8.10. Средње вредности (а) модула еластичности, (б) нанотврдоће, и (в) пластичности крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре добијене применом методе наноиндентације.

Резултати модула еластичности, нанотврдоће, и пластичности легуре крупнозрне и ситнозрне структуре остварени током испитивања применом методе наноиндентације приказани су на слици 8.10. Пре примене НРТ поступка вредности модула еластичности (слика 8.10а) и нанотврдоће (слика 8.10б) износиле су 36,954 ($\pm 12,526$) GPa и 1,807 ($\pm 0,510$) HV, редом. Повећање вредности модула еластичности на 47,004 ($\pm 14,152$) GPa и нанотврдоће на 2,561 ($\pm 0,808$) HV за НРТ-деформисани узорак износили су $\sim 27\%$ и $\sim 42\%$, редом, у поређењу са недеформисаним узорком. На основу резултата, може се закључити да је смањење величине зрна значајно утицало на побољшање механичких својстава испитиване легуре. Ови резултати су у сагласности са резултатима М. Delshadmanesh и сарадника [254] који су одредили модул еластичности и нанотврдоћу крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре и показали да је вредност Јунговог модула пре НРТ деформације нешто већа, $67,7 \pm 2,1$ GPa, од вредности измерене за ситнозрни узорак, $65,4 \pm 2,1$ GPa, док је приметно значајно повећање нанотврдоће са 1,42 GPa за CG узорак на 2,42 GPa за UFG материјал. Такође, D. A. Godoy Perez и сарадници [255] су испитивали утицај смањења величине зрна на модул еластичности и тврдоћу Ti-13Nb-13Zr и Ti-35Nb-7Zr-5Ta легура и показали да су вредности

тврдоће пре НРТ деформације биле ~ 265 HV и ~ 183 HV за узорке Ti-13Nb-13Zr и Ti-35Nb-7Zr-5Ta легуре, редом, а након НРТ деформације су се те вредности повећале за око 47% за Ti-13Nb-13Zr легуру (~ 390 HV) и око 75% за Ti-35Nb-7Zr-5Ta легуру (~ 320 HV) [255]. Осим тога, D. A. Godoy Perez са сарадницима [255] је утврдио да су у случају легуре Ti-13Nb-13Zr просечне вредности модула еластичности биле ~ 63 GPa за недеформисани узорак и ~ 60 GPa за узорак обрађен НРТ-ом, а да је Јунгов модул за Ti-35Nb-7Zr-5Ta легуру смањен са ~ 45 GPa на ~ 44 GPa, што је веома близу вредности модула еластичности људске кости. Слично томе, K.Y. Xie и сарадници [256] су утврдили да су вредности модула еластичности и микротврдоће крупнозрне β -Ti легуре износиле $65 \pm 0,5$ GPa и $260 \pm 5,2$ HV, редом. Истовремено, након НРТ поступка добијене су вредности модула еластичности од $43,3 \pm 0,4$ GPa и микротврдоће од $320 \pm 6,2$ HV [256]. Стога се може закључити да је смањење величине зрна имало значајан утицај на механичка својства материјала на бази титана, тако што су модул еластичности и тврдоћа ситнозрне испитиване легуре биле за 34% ниже и за 23% веће у односу на крупнозрну легуру редом.

Током истраживања обухваћених овом докторском дисертацијом испитана је и пластичност легуре пре и након примене НРТ обраде применом методе наноиндентације и добијени резултати приказани су на слици 8.10в. Пластичност материјала се може дефинисати као способност чврстог материјала да се подвргне трајној деформацији као одговор на примењена оптерећења [75]. Са слике 8.10в се може се видети да је накнадна НРТ обрада легуре довела и до приметног смањења пластичности материјала са 20,5 на 18,4.

8.1.2.3. Теоријско предвиђање механичких својстава Ti-45Nb легуре

Када се чврсто тело оптерети оно се еластично деформише, а када се оптерећење прекине оно се враћа у првобитни облик. Својство материјала којим се мери његова крутост је модул еластичности, који је описан са три појединачна модула због чињенице да се чврсти материјал може оптеретити на три различита начина: запремински модул, B , који описује отпор према хидростатичкој компресији; модул смицања, K , који приказује отпорност према увијању; и Јунгов модул E , који представља отпорност према истезању материјала. Тачност експерименталних података при одређивању еластичности материјала није лако постићи јер је мерење модула еластичности као нагиба криве напон-деформација непрецизно (често са фактором 2 или више), као и због доприноса оптерећењу до којег долази услед пузања материјала или померања уређаја за испитивање. Дакле, тачни модули еластичности се мере динамички, мерењем фреквенције природних вибрација греде или жице, или мерењем брзине звучних таласа при њиховом проласку кроз материјал [220].

Из тог разлога су у оквиру приказаних истраживања извршена теоријска предвиђања механичких својстава Ti-45Nb легуре и сродна структурна и еластична својства испитиване Ti-45Nb легуре у функцији притиска. Теоријским моделовањем на *ab initio* нивоу је извршено и предвиђање утицаја микроструктурних карактеристика и фазног састава легуре на механичка својства материјала. Израчуната су механичка својства најрелевантнијих Ti₄Nb модификација пронађених током претрага заснованих на DM-DFT- и EA-DFT-у. Конкретно, запремински модул, B (*bulk*), модул смицања, K , Јунгов модул, E , Викерсова тврдоћа, HV , Поасонов однос, ν , Пугхов прогнозирани емпиријски критеријум кртости материјала, B/K , и пластичност, E/HV , за модификације Ti₄Nb израчунате коришћењем GGA-PBE и LDA-PZ функционала приказане су у табели 8.5. Експериментални подаци за Јунгов модул E , микротврдоћу HV и пластичност модификације упоређени су са нашим теоријским резултатима и показали су добру сагласност (слика 8.10 и табела 8.5).

Отпор према промени запремине под притиском је представљен запреминским модулом, B [36]. Вредности запреминског модула различитих модификација израчунате помоћу GGA-PBE крећу се од 133,89 GPa до 142,32 GPa, док су вредности запреминског модула добијене коришћењем LDA-PZ функционала у опсегу од 148,08 GPa до 153,09 GPa (табела 8.5). Најнижи запремински модул је израчунат за структуру типа AlAu₄ без обзира на примењену методу прорачунавања, што показује најмањи капацитет отпора према промени

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

запремине под притиском. Модул смицања, K , представља отпор материјала према промени облика проузрокован дејством силе смицања и мора се напоменути да тврдоћа материјала више зависи од модула смицања материјала него од његовог запреминског модула. Највеће вредности K израчунате су за модификације Al_4U и SrSn_4 , док су најниже вредности K примећене за типове MoNi_4 и AgAu_4 израчунате GGA методом.

Табела 8.5. Запремински модул, B , модул смицања, K , Јунгов модул, E , Викерсова тврдоћа, HV , Поасонов коефицијент, ν , Пугхов прогнозиран емперијски критеријум кртости материјала, B/K , и пластичност, E/HV , за Ti_4Nb модификације израчунате коришћењем GGA-PBE и LDA-PZ функционала.

Ti_4Nb модификација	DFT метода	B , GPa	K , GPa	E , GPa	HV , GPa	ν	B/K	E/HV
MoNi_4	LDA	153,09	15,60	45,27	0,48	0,45	9,81	94,31
	GGA	140,53	45,40	122,97	3,79	0,35	3,09	32,46
SiCl_4	LDA	150,72	21,40	61,29	0,88	0,43	7,04	69,65
	GGA	142,32	46,85	126,85	3,96	0,35	3,03	32,03
AlAu_4	LDA	148,06	41,23	113,17	2,99	0,37	3,59	37,85
	GGA	133,89	33,65	93,16	2,31	0,38	3,98	40,33
Al_4U	LDA	152,99	54,88	147,06	4,89	0,34	2,79	30,07
	GGA	139,52	61,41	160,65	6,68	0,30	2,27	24,05
SrSn_4	LDA	152,71	56,72	151,42	5,20	0,33	2,69	29,12
	GGA	139,55	64,13	166,84	7,23	0,30	2,17	23,08
AgAu_4	LDA	151,71	13,53	39,42	0,37	0,45	11,21	106,54
	GGA	138,76	23,47	66,66	1,14	0,42	5,91	58,47

Јунгов модул, E , је веома важно механичко својство материјала, које је директно повезано са његовом пластичношћу [257]. Израчуната E вредност од 39,42 GPa за тип AgAu_4 применом LDA методе (табела 8.5) показује одлично слагање са измереном E вредношћу за Ti-45Nb легуру пре додатне НРТ обраде од $36,954 \pm 12,526$ GPa (слика 8.10а). Слично, E вредност од 45,27 GPa израчуната коришћењем LDA функционала за модификацију MoNi_4 се поклапа са резултатима добијеним за НРТ-обрађену легуру где је E одређено као $47,004 \pm 14,152$ GPa (слика 8.10а).

Тврдоћа је још једна важна механичка карактеристика материјала описана као отпорност материјала према локализованој пластичној деформацији. Викерсова тврдоћа, HV , повезана је са еластичним и пластичним својствима поликристалних материјала и дефинише се као комбинована отпорност хемијских веза присутних у материјалу према удубљењу, а може се одредити на основу модула запремине материјала, B , и модула смицања, K , према следећој једначини [258]:

$$HV = 0,92 \times (K/B)^{1,137} \times K^{0,708} \quad (8.1)$$

Израчуната вредност $HV=1,14$ GPa за модификацију AgAu_4 , одређена коришћењем GGA (табела 8.5), у одличној је сагласности са вредношћу тврдоће од $1,81 \pm 0,51$ GPa измереном за Ti-45Nb легуру у макрочестичном стању (слика 8.10б). Прорачунате HV вредности за структуру типа AlAu_4 , од $HV = 2,31$ GPa добијене помоћу GGA, и $HV = 2,99$ GPa добијене од LDA (табела 8.5), показују веома добро слагање са вредностима тврдоће експериментално одређеним за Ti-45Nb легуру у наночестичном стању од $HV = 2,561 \pm 0,808$ GPa (видети слику 8.10б).

Осим тога, одређен је и Поасонов однос, ν , који представља негативан однос бочне или попречне деформације према аксијалној деформацији при затезном оптерећењу материјала, и стога је у међусобној вези са Јунговим модулом [259]. Поасонов однос такође пружа информације о жилавости/кртости материјала. Наиме, ако је вредност ν нижа од 0,26 материјал ће показати крто понашање, у супротном се сматра да је материјал жилав. Чини се

да су све прорачунате модификације Ti_4Nb дуктилне, што је у складу са експериментално посматраним понашањем легуре (табела 8.5). Ово се може даље проучавати помоћу Пугховог предвиђеног емпиријског критеријума кртости материјала, B/K [40]. Критична вредност B/K , која раздваја жилаве и крте материјале, је око 1,75 па се сматра да уколико је вредност B/K већа од 1,75 онда се материјал понаша жилаво [219,260,261]. На основу резултата приказаних у табели 8.5, може се закључити да све прорачунате B/K вредности указују на жилавост свих модификација Ti_4Nb без обзира на примењени рачунски приступ.

Коначно, израчуната је и пластичност легуре. Пластичност материјала представља способност материјала да се трајно деформише без појаве разарања или било ког другог оштећења микроструктуре у контролисаним условима, који не узимају у обзир специфичности одређеног процеса деформисања [262]. Једноставан однос модула и тврдоће (E/HV) даје вредне информације о пластичности Ti_4Nb система. GGA прорачуната пластичност за тип $SrSn_4$ је 23,08 (Табела 8.5), што се у великој мери поклапа са експериментално добијеном вредношћу пластичности од 20,5 утврђеном за $Ti-45Nb$ легуру са макрочестичном структуром (слика 8.10в).

На основу добијених експерименталних и теоријских резултата, може се закључити да повећан садржај Nb у легури $Ti-45Nb$ доприноси смањењу њеног модула еластичности [84,102]. С. Лее и сарадници [263] су показали да је 30 мас.% Nb минимална концентрација потребна за постизање стабилне β фазе у бинарним $Ti-Nb$ легурама, чиме се постиже и смањење Јунговог модула уз повећање отпорности према корозији и хабању ових легура. Висока концентрација Nb у бинарним $Ti-Nb$ легурама утиче на повећање отпорности свих легура према корозионом и триболошком оштећењу пре свега због омогућавања образовања пасивирајућег слоја Nb-оксида на њиховој површини, који има способност обнављања и репасивације површине, уз повећање тврдоће легура чиме оне постају отпорније на механичка оштећења [264-266].

8.1.3. Утицај НРТ прераде на отпорност према корозији $Ti-45Nb$ легуре

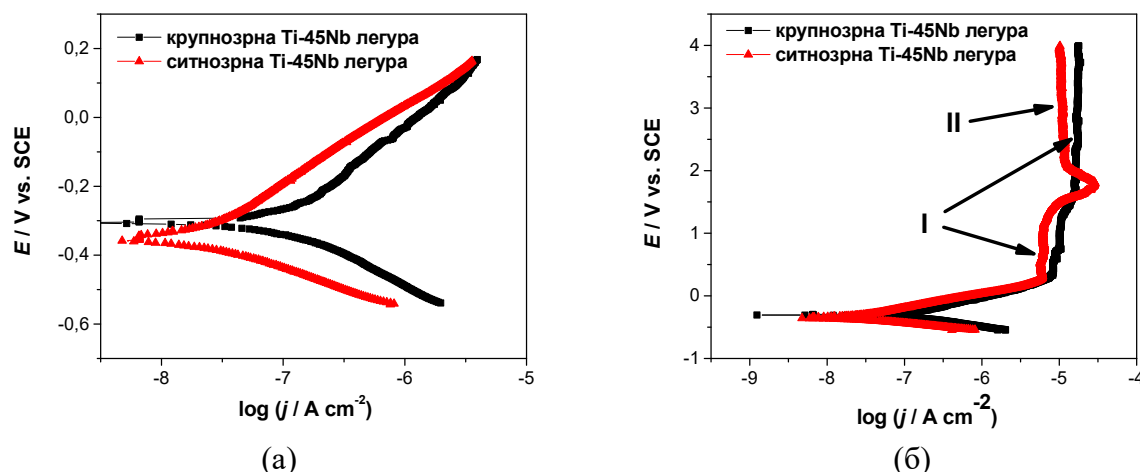
У последњој деценији испитивање утицаја уситњавања зрна на отпорност $Ti-Nb$ легура према корозији било је у фокусу бројних истраживања, јер добра отпорност према корозији представља један од најважнијих захтева за примену металних материјала у имплантологији. Из тог разлога је неопходно детаљно испитати утицај НРТ обраде $Ti-Nb$ легура на њихову корозиону постојаност у физиолошким условима.

Електрохемијска својства легуре $Ti-45Nb$ пре и после НРТ обраде су процењена како би се одредио ефекат микроструктурне рафинације на отпорност легуре према корозији у симулираном био-окружењу (слика 8.11).

Позитиван утицај уситњавања зрна на корозиону постојаност легуре $Ti-45Nb$ може се сагледати кроз вредности корозионог потенцијала E_{kor} и густине струје корозије j_{kor} , одређених на основу пресека Тафелових кривих (слика 8.11а), и приказаних у табели 8.6. Већа отпорност према корозији је примећена за легуру са уситњеном микроструктуром добијеном током НРТ деформације јер је вредност j_{kor} за овај узорак ($0,65 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$) скоро 4,4 пута мања него код узорка легуре са CG структуром ($2,84 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$), док се њихове E_{kor} вредности незнатно разликују [62]. Уочена већа стабилност легуре са UFG микроструктуром у симулираном био-окружењу је у складу са раније објављеним истраживањима [18,265]. I. Đimić и сарадници [18] су испитивали електрохемијско понашање и биокомпатибилност ситнозрне CP-Ti и $Ti-13Nb-13Zr$ легуре (TNZ) добијене процесом увијања под високим притиском. Изведена електрохемијска испитивања су показала да UFG TNZ легура показује густину струје корозије ($j_{kor} = 53 \pm 5 \text{ nA cm}^{-2}$), која је 2 пута нижа у поређењу са крупнозрном TNZ легуrom ($j_{kor} = 110 \pm 12 \text{ nA cm}^{-2}$) и већом отпорношћу према корозији, док смањење величине зрна код CP-Ti није показало већи утицај на корозионо понашање с обзиром на то да су узорци показали приближно исте брзине корозије и пре и након НРТ-а [18]. Такође, R. Godley и сарадници [267] су испитивали корозионо понашање $\beta-Ti-45Nb$ легуре ниског

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

модула еластичности у неутралним и киселим растворима, који симулирају телесне течности, и вршили су поређење са легурама Ti-6Al-4V и Ti-55Ni, при чему је утврђено је да је у неутралном (Рингеровом) раствору легура Ti-45Nb отпорнија према корозији од Ti-55Ni и Ti-6Al-4V, док је у киселим срединама β -Ti-45Nb остала пасивна док је примећено активно растварање легура Ti-6Al-4V и Ti-55Ni. Резултати овог рада сугеришу да β -Ti-45Nb легура има већи потенцијал као имплантни материјал због одсуства токсичности Nb и показане одличне отпорности према корозији са могућношћу остваривања и одличне биокомпатибилности легуре [267].



Слика 8.11. (а) Тафелове и (б) Потенциодинамичке поларизационе криве крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре у природно аерисаном Рингеровом раствору на 37°C [62].

Табела 8.6. Електрохемијски параметри за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру у природно аерисаном Рингеровом раствору на 37°C [62].

Испитивани материјал	$-E_{kor}/V \pm SD$	$j_{kor}/10^{-8} A \text{ cm}^{-2} \pm SD$
Крупнозрна Ti-45Nb легура	$0,305 \pm 0,016$	$2,84 \pm 0,03$
Ситнозрна Ti-45Nb легура	$0,355 \pm 0,011$	$0,65 \pm 0,07$

Висока вредност E_{kor} и ниска вредност j_{kor} , као што је случај код резултата испитивања приказаних у овој дисертацији, су показатељи добре отпорности материјала према корозији [4,67]. Штавише, S. F. Jawed и сарадници [268] су у свом раду испитивали електрохемијско понашање Ti-26Nb-4Zr-xMn ($x = 3, 5 \text{ мас}\%$) легуре, а добијени резултати су показали да је j_{kor} за Ti-26Nb-4Zr-3Mn и Ti-26Nb-4Zr-5Mn $8,38 \times 10^{-8} A \text{ cm}^{-2}$ и $8,39 \times 10^{-8} A \text{ cm}^{-2}$, редом. Легуре Ti-26Nb-4Zr-3Mn и Ti-26Nb-4Zr-5Mn показују нижу вредност j_{kor} од ливене Ti-6Al-4V легуре ($10,37 \times 10^{-8} A \text{ cm}^{-2}$) [269], а самим тим и бољу отпорност према корозији од Ti-6Al-4V легуре, али не показују бољу отпорност према корозији у поређењу са Ti-45Nb легуром испитиваном током овог истраживања у крупнозрном и ситнозрном стању, с обзиром на остварене ниже вредности j_{kor} . Сходно томе, може се закључити да испитивана Ti-45Nb легура поседује боља заштитна својства од Ti-6Al-4V, Ti-26Nb-4Zr-3Mn и Ti-26Nb-4Zr-5Mn легура у физиолошким условима.

На слици 8.11б су приказане потенциодинамичке поларизационе криве легуре Ti-45Nb у условима пре и после НРТ обраде, које показују да испитивана легура подлеже пасивацији у симулираним физиолошким условима без обзира на карактеристичну величину зрна присутну у њеној микроструктури. Формирање баријерних филмова на површини испитиване легуре пре и после њене НРТ обраде, карактеристичних за металне материјале, видљиво је из облика анодне поларизационе криве [62,270]. Међутим, анодно понашање

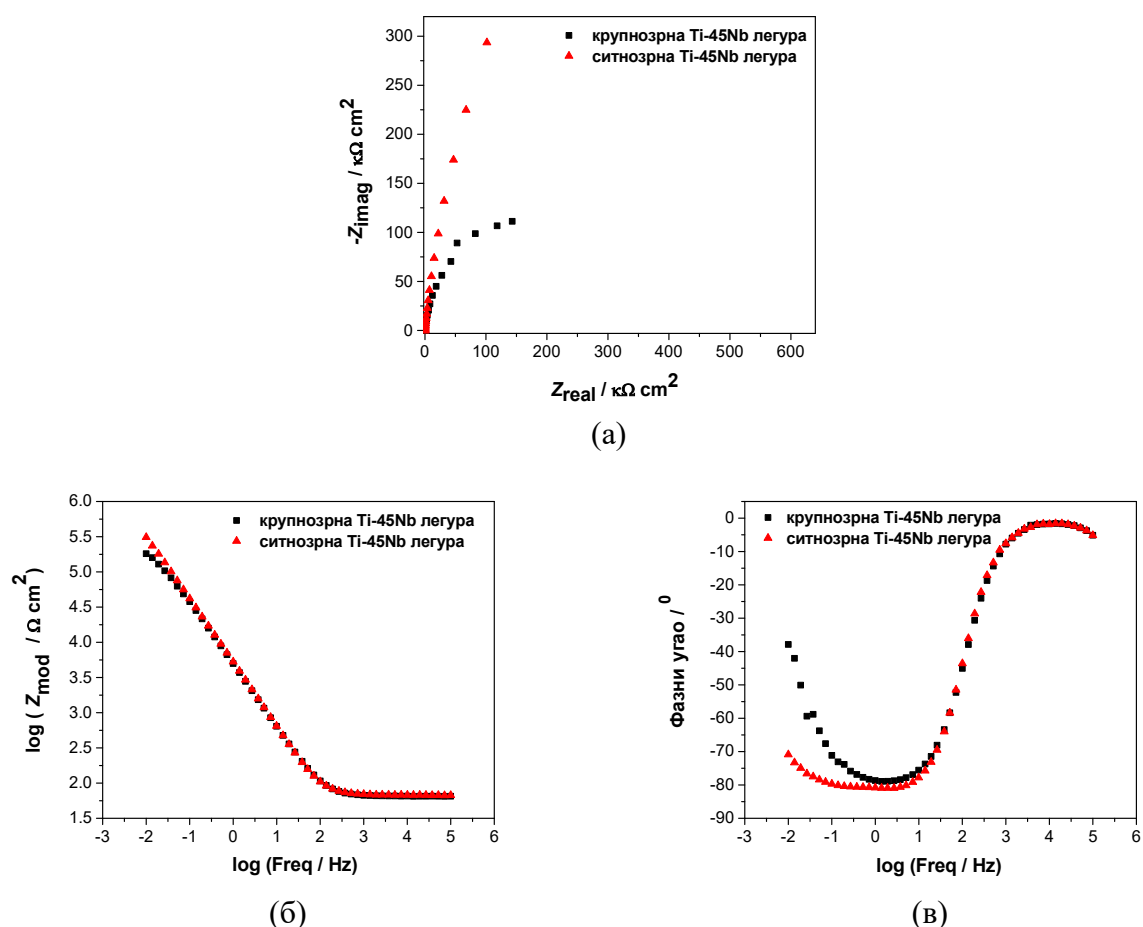
легури пре и после НРТ обраде значајно се разликује. Наиме, код анодне поларизационе криве легуре деформисане НРТ поступком могу се издвојити две зоне пасивације (означене као I и II на слици 8.11б), док се само једна зона пасивације (означена као I на слици 8.11б) може уочити за легуру пре додатне НРТ обраде. Повећање густине анодне струје са потенцијалом са ОСР вредности на 0,3 V(SCE) приписује се повећању дебљине оксидног филма, који је спонтано настао на површини легуре приликом првог потапања узорака легуре у електролит док се не достигне ОСР вредност. На том потенцијалу вредност густине анодне струје се стабилизује на $6,3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ за НРТ-деформисани узорак легуре и остаје непромењена док се не достигне вредност потенцијала од 1,5 V(SCE). Поменути широки опсег потенцијала означава прву зону пасивације означену са I на слици 8.11б. Са даљим повећањем вредности потенцијала као потенциодинамичке поларизационе криве НРТ-деформисане легуре уочава се пораст густине струје све док се не достигне вредност потенцијала од 1,8 V(SCE) где се појављује анодни пик на $3,2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Присуство овог анодног пика на поларизационој кривој легуре са уситњеном микроструктуром јасно сугерише промену састава површинског оксидног слоја [270,271]. Даље повећање потенцијала до 2,1 V(SCE) изазвало је благи пад густине струје на вредност од $1,2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Изнад 2,1 V(SCE) видљива је појава зоне секундарне пасивације, коју карактерише потпуно стабилизована вредност густине струје (означена као II на слици 8.11б) што указује да се на површини НРТ-деформисане легуре формира компактни оксидни слој. Међутим, на кривој потенциодинамичке поларизације CG легуре може се уочити само присуство примарне зоне пасивације и са повећањем потенцијала од 0,3 V(SCE) на 4 V(SCE) видљиво је само незнатно повећање вредности густине анодне струје од $8,9 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ до $2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$.

Дакле, смањење величине зрна до наноразмера значајно утиче на корозионо понашање легуре [237]. С једне стране, велика густина интергрануларних површинских дефеката доводи до лоше корозионе отпорности материјала јер корозиони процес обично почиње на местима површинских дефеката [232,233]. Пошто се границе зрна одликују већом енергијом од унутрашњости зрна, она се понашају као анодна места. Међутим, код ситнозрних материјала са великим запреминским уделом граница зрна, разлика у атомском саставу између унутрашњости зрна и границе зрна проузрокована атомском сегрегацијом може бити смањена [5,54,62,233]. Ово доводи до смањења разлике потенцијала између анодног и катодног места и ниске брзине корозије [18]. Код легура, које садрже елементе, који формирају пасивне филмове, атоми тих легирајућих елемената могу лако да дифундују дуж граница зрна до површине легуре и формирају заштитни пасивни слој [18,84,102,229,232]. Таква преференцијална дифузија може резултирати другачијим саставом пасивног слоја и сходно томе већом отпорношћу према корозији. Наиме, резултати испитивања потенциодинамичког поларизационог понашања легуре Ti-45Nb добијени у симулираним физиолошким условима за легуру са CG микроструктуром, добијену пре НРТ обраде, и за легуру са UFG микроструктуром, која је добијена након НРТ деформације, указују да је одмах након што је легура потопљена у био-симулирани раствор започето спонтано формирање заштитног површинског слоја сачињеног од TiO_2 честица [233,265]. Дебљина овог пасивног слоја се повећава са временом излагања електролиту и ово понашање је условило присуство примарне зоне пасивације на анодној грани поларизационе криве легуре у оба микроструктурна стања. Честице Nb_2O_5 се интегришу у формирану површинску филм TiO_2 у облику кластера чиме се добија површински слој са већим капацитетом пасивације [272,273]. Међутим, у случају UFG легуре даље повећање потенцијала изазвало је убрзану дифузију Nb јона према спољашње формираном оксидном слоју што је заузврат резултирало равномернијом расподелом кластера Nb_2O_5 у површинском слоју. Са повећаном интеграцијом оксида на бази Nb у слоју формираном на површини легуре, укупна порозност слоја је смањена и формиран је заштитни филм на површини UFG легуре. Овакво понашање потврђује присуство секундарне пасивне зоне на анодној поларизационој криви легуре са модификованом микроструктуром [62]. Разлика у пасивационом понашању легуре са CG и UFG микроструктуром може се приписати хомогенијој расподели оксидних кластера на

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

површини легуре са хомогенијом микроструктуром јер се кластери оксида легирајућих елемената формирају изнад фазе обогаћене овим легирајућим елементом [5,28]. Дакле, може се очекивати да преуређена микроструктура са хомогенијом расподелом β -Ti и Ti₄Nb фаза у микроструктури изазива формирање хомогенијег површинског пасивационог слоја са равномернијом расподелом кластера Nb₂O₅ у слоју TiO₂, који условљава мању површинску порозност и показује већи заштитни капацитет.

Анализа електрохемијског понашања легуре Ti-45Nb са CG и UFG микроструктуром је допуњена SEI испитивањима како би се пружио детаљнији увид у карактеристике површинских филмова формираних у симулираним физиолошким условима. Добијени резултати су представљени као спектри импедансе, приказани на слици 8.12, допуњени електрохемијским подацима приказаним у табели 8.7.



Слика 8.12. (а) Најквистов дијаграм, (б) Бодев модуло дијаграм и (в) Бодев фазни дијаграм за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру у природно аерисаном Рингеровом раствору на 37°C [62].

Са Најквистовог дијаграма, приказаног на слици 8.12а, може се уочити полукружна зависност Z_{real} и Z_{imag} компоненти импедансе, добијени за легуру пре и после НРТ обраде. Уочени облици ових кривих пружају значајан увид у заштитно понашање филмова формираних на површини легуре. Наиме, за испитивану легуру са уситњеном микроструктуром добијеном НРТ деформацијом уочава се више капацитивно понашање. Резултати представљени у Најквистовом дијаграму показују да је уситњавање зрна довело до формирања површинских оксидних филмова са супериорним заштитним својствима у поређењу са филмовима образованим на површини легуре са макрочестичном структуром. Ипак, иако легура Ti-45Nb пре НРТ обраде показује ниже Z_{real} и Z_{imag} вредности, она и даље показује високу отпорност према корозији у симулираном био-окружењу.

На Бодеевим дијаграмима, приказаним на сликама 8.12б и 8.12в, могу се уочити два карактеристична региона фреквенције, који указују на то да легура Ti-45Nb у оба (и CG и UFG) стања у присуству симулиране био-течности показује понашање карактеристично за материјал са оксидним филмом са би-модалном, односно двослојном, структуром формираном на њеној површини. Наиме, приказани резултати указују на присуство две временске релаксационе константе чиме је потврђено да је на површини легуре образован пасивни филм са унутрашњим баријерним слојем и порозним спољашњим слојем [18,54]. Много шири врх криве зависности фазног угла од фреквенције на средњим фреквенцијама за UFG легуру указује на њену побољшану корозиону постојаност постигнуту уситњавањем зрна (слика 8.12б). Штавише, високо капацитивно понашање унутрашњег баријерног слоја је јасно изражене линеарне зависности на дијаграму Бодеевог модула у широком фреквентном опсегу са нагибом од -0,86 (слика 8.12в) [271,274]. Високе вредности импедансе (у опсегу од $10^5 \Omega\text{cm}^2$ до $10^6 \Omega\text{cm}^2$) забележене за испитивану легуру у области ниских фреквенција одговарају доброј отпорности легуре према корозији, без обзира на њену микроструктурну рафинацију (слика 8.12в). На присуство порозног спољашњег слоја веће дебљине формиране на површини и CG и UFG легуре указује фазни угао од 0° (слика 8.12б) и ниске вредности импедансе (мање од $10^2 \Omega\text{cm}^2$) (слика 8.12в) посматрано у високофреквентном подручју. Поменути резултати су у сагласности са резултатима С. Liu и сарадника [275], који су истраживали отпорност према корозији у површинском слоју UFG Mg-6Zn-0.2Y-0.4Ce-0.5Zr легуре методама потенциодинамичке поларизације и SEI приказани у њиховом раду. Бодееви и Најквистови дијаграми CG и UFG узорака [275] су показали да је вредност импедансе за CG узорак порасла у опсегу високих фреквенција и опадала у опсегу ниских фреквенција, док се за UFG узорак вредност импедансе смањивала са порастом фреквенције и показивала већу $|Z|$ вредност указујући на већу отпорност према корозији за наночестични материјал. Поред тога, анализа потенциодинамичке поларизације у раду С. Liu и сарадника [275] такође је показала да наночестични узорак поседује супериорну отпорност према корозији. Осим тога, D.V. Parfenov и сарадници [276] су испитивали утицај смањења величине зрна у микроструктури Mg-1Ca легуре на корозиона својства материјала у Рингеровом раствору и показали су да за ситнозрне узорке испитиване легуре импеданса процеса корозије показује необично понашање описано нискофреквентном индуктивном петљом са негативном временском константом. Петља, која одражава значајно повећање модула импедансе на фреквенцијама нижим од 0,1 Hz уочене у [276] вероватно потиче од метастабилног процеса корозије секундарних фаза на које утиче растварајуће-таложно понашање продуката корозије што објашњава посебно ниске стопе корозије испитиваног материјала.

На основу вредности параметра „*Goodness of fit*“ приказаних у табели 8.7 може се закључити да су експериментални SEI подаци успешно интерпретирани коришћењем изабраног ЕЕК модела. Из добијених импеданских параметара датих у табели 8.7 се може одредити капацитивност, C , како спољашњег порозног, тако и унутрашњег баријерног слоја спољашњег филма према једначинама 7.1 и 7.2 [277].

Према једначинама 7.1 и 7.2, као и подацима приказаним у табели 8.7, може се закључити да се на површини CG легуре формира порознији баријерни слој пошто је вредност капацитивности баријерног слоја (C_b) већа него у случају UFG легуре. Ово је у складу са резултатима потенциодинамичке поларизације, који су показали да се на површини UFG легуре формира компактнији пасивни слој састављен од мешаних честица Ti- и Nb-оксида. Штавише, дебљина овог слоја, d , може се проценити на основу једначине [274,278]:

$$d = (\epsilon\epsilon_0 A)/C \quad (8.2)$$

где је ϵ диелектрична константа, ϵ_0 је диелектрична вакумска пермитивност, A је ефективна површина, а C је капацитивност. Према једначини 8.2 и SEI подацима приказаним у табели 8.7, евидентно је да је дебљина баријерног слоја формираног на површини CG легуре мања

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем
ниобијума за биомедицинску примену

него у случају UFG легуре. Наиме, на површини НРТ-деформисане легуре формира се дебљи унутрашњи баријерни слој, док је на површини CG легуре видљив дебљи спољашњи порозни слој. Међутим, формирање веома порозног слоја одговарајуће дебљине на површини металног имплантног материјала омогућава његову бржу остеоинтеграцију јер омогућава лакше везивање и пролиферацију живих ћелија [229,266].

Табела 8.7. Импедансни параметри за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру у природно аерисаном Рингеровом раствору на 37°C [62].

Испитивани материјал	R_{Ω} / Ω	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	CPE_p		$R_b / 10^3 \Omega \text{ cm}^2$	CPE_b		Goodness of Fit
			$Y_o \times 10^6 / s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n		$Y_o \times 10^6 / s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n	
Крупнозрна Ti-45b легура	65,0	39,2	21,8	0,96	270	17,5	0,79	$203,6 \times 10^{-6}$
Ситнозрна Ti-45b легура	68,2	109	26,4	0,96	2516	9,95	0,74	$54,8 \times 10^{-6}$

Значајно веће вредности R_b од вредности R_p добијене током фитовања SEI података (веће за више од $10^4 \Omega \text{ cm}^2$) показују да је отпорност према корозионој деградацији пасивног оксидног филма формираног на површини легуре углавном последица заштитног капацитета унутрашњег баријерног слоја. Поред тога, подаци приказани у табели 8.7 показују да је отпор баријерног слоја формираног на површини легуре са уситњеном микроструктуром приближно 9,3 пута већи него у случају крупнозрне легуре. Већа отпорност баријерног слоја постигнута на површини UFG легуре приписује се њеној нижој порозности и присуству кластера Nb-оксида уграђених у Ti-оксидни филм. Наиме, након почетне фазе процеса корозије током које је спонтано настајао TiO_2 оксидни филм раст овог филма је настављен и процес корозије је ушао у следећу фазу када је структура овог филма промењена додатком Nb_2O_5 честица [273,279]. Истраживања су показала да присуство Nb у саставу легуре на бази Ti повећава стабилност оксидних филмова, који настају током процеса корозије на површини ових легура [18,265,280], јер је Nb изузетно хемијски стабилан и тешко се раствара у условима присутним у људском телу док његови оксиди показују тенденцију да попуне празнине присутне у пасивном слоју спречавајући на тај начин дифузију кисеоника ка легури и успоравајући процес корозионе деградације [5,52]. Истовремено, доступни подаци истраживања показују да шира расподела Nb у микроструктури легуре и већа концентрација Nb_2O_5 оксида у пасивном филму доприносе већој отпорности баријерног слоја пасивног филма формираног на површини Ti-Nb легуре [237,281]. Сходно томе, J.C. Wang и сарадници [282] су у свом раду показали да Ti-Nb легуре имају јаку способност да брзо формирају стабилан самозаштитни оксидни филм на површини, као што су титан-оксидни (нпр. TiO_2) и Nb_2O_5 филм. Што је још важније, они имају способност репасивације, што спречава даљу корозију и побољшава корозиону стабилност површине [62,229,267]. Висока отпорност према корозији Ti-35Nb легуре може се објаснити формирањем филма Nb_2O_5 , који је стабилнији од слоја титан-оксида на површини и поседује боља заштитна својства од корозије у корозионом окружењу [282]. Поред тога, J.C. Wang и сарадници [282] су истакли да је формирање Nb_2O_5 брже од формирања титан-оксидних филмова, што сугерише да су побољшана хемијска хомогеност и уједначенија расподела Nb разлог за побољшану отпорност према корозији легуре са ситнозрном микроструктуром. Дакле, боље хомогенизована површина са равномерно распоређеним легирајућим елементима може побољшати развој пасивног филма са хомогеним хемијским саставом због чега и формирани

оксидни слој може ефикасно покрити целу површину материјала и смањити брзину корозије [282].

Позитиван утицај уситњавања зрна у микроструктури на отпорност према корозији материјала на бази Ti је већ приказан у литератури и може се уочити кроз присуство заосталих напона, појаву велике густине дислокација и повећану граничну површину зрна [18,265,277]. Повећана густина дислокација и активност електрона у близини граница зрна побољшава дифузију у спољашњем слоју, која омогућава формирање заштитног и стабилнијег пасивног слоја на површини UFG легуре него у случају CG легуре [237,251,264,265]. Штавише, повећање густине границе зрна повећава површинску адхезију оксидног филма [265,276,277] због формирања оксида који могу да продру кроз границе зрна. Убрзана дифузија Nb јона дуж граница зрна доводи до уграђивања веће количине честица Nb₂O₅ у спонтано формиран површински слој Ti-оксида, изазивајући постизање мање порозног пасивног слоја на површини легуре са уситњеном микроструктуром. Присуство мање дефектног површинског филма доводи до побољшаних својстава отпорности према корозији легуре са UFG микроструктуром, на шта недвосмислено указују резултати приказани у овој дисертацији.

8.2. Оптимизација параметара ласерске модификације површине

Код истраживања дејства ласерског зрачења на материјале изазов је био проучити процесе до којих долази током интеракције ласерског зрачења са површином, као и резултујуће ефекте постигнутих високих температура и брзог одвијања пратећих процеса. Проучавање утицаја ласерског зрачења високог интензитета на карактеристике површине металних материјала пре свега се односи на изучавање промене морфологије површине уз формирање специфичних структура на самој површини. Осим тога, модификација својстава површине игра важну улогу у оптимизацији перформанси материјала за одређену примену.

Циљ изведених испитивања јесте испитивање могућности успешне ласерске модификације површине имплантних металних материјала (комерцијално чист титан и Ti-13Nb-13Zr легура) у различитим атмосферама (ваздух, аргон и азот) комбиновањем различитих параметара ласерске модификације, тј. броја акумулираних импулса (или времена озрачивања) и енергије ласерског импулса. Жељени резултат је био да се испитивањем одговора материјала при излагању ласерском зрачењу (морфолошке и хемијске промене које настају под дејством ласерског зрачења) одреде оптимални услови ласерске модификације површине која ће обезбедити формирање специфичне морфологије површине погодне за побољшање механичких и биокомпатибилних својстава имплантног материјала, а који би се затим могли применити за модификацију површине Ti-45Nb легуре.

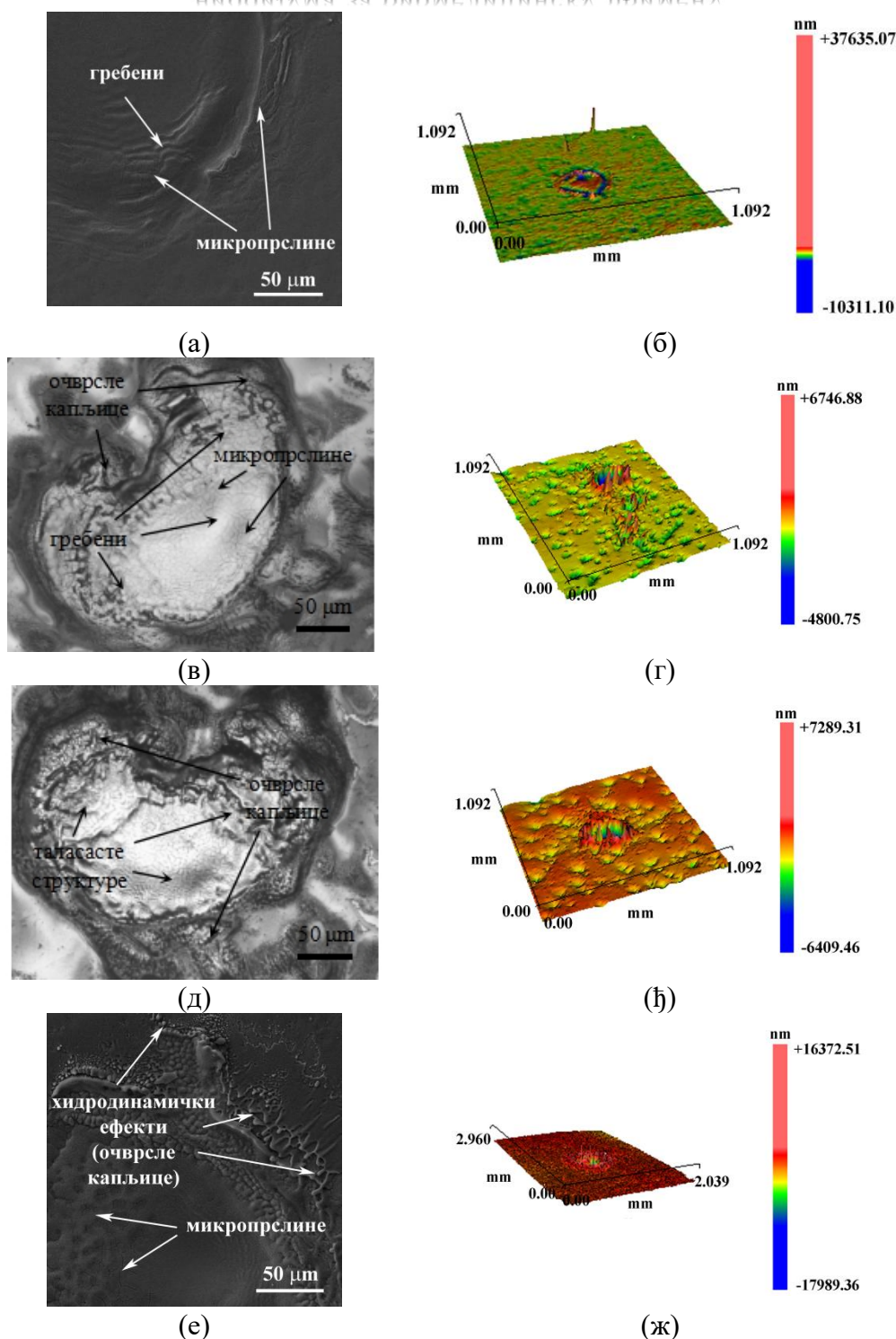
Многи аутори су испитивали утицај ласерског зрачења на површину имплантних материјала [283-289]. Прегледом литературе [290-296] одређени су услови ласерског озрачивања, који су примењени за модификацију површина CP-Ti и Ti-13Nb-13Zr легуре, а потом и Ti-45Nb легуре. Добијени резултати су приказани у наставку текста.

8.2.1. Ласерска модификација површине CP-Ti

8.2.1.1. Ласерска модификација површине CP-Ti на ваздуху

Морфолошке модификације настале на површини испитиваног материјала на бази титана након ласерског озрачивања на ваздуху приказане су на слици 8.13.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



Слика 8.13. (а),(з) FE-SEM и (б),(в) LOM микрофотографије и (б),(з),(ђ),(ж) 3D профилметријска анализа површине CP-Ti након озрачивања на ваздуху енергијом од 5 mJ, и (а),(б) 50 акумулираних импулса, (в),(з) 150 акумулираних импулса, (д),(ђ) 300 акумулираних импулса, (е),(ж) 1000 акумулираних импулса.

Током зрачења површине материјала коришћењем пикосекундног ласера, енергија је делимично апсорбована што је резултирало појавом различитих површинских морфолошких модификација. Са слике 8.13 може да се примети да је процес ласерске интеракције са CP-Ti био праћен површинским топљењем материјала уз формирање плазме испред саме његове површине. Анализа морфолошких промена насталих као резултат интеракције ласерског зрачења са материјалом открила је да је при малом броју акумулираних импулса и ниској енергији ласерског зрачења изазвано површинско оштећење у облику плитких кратера уз

присуство микропрслина и таласастих структура у облику гребена, слика 8.13а. Запажене морфолошке промене су окарактерисане и профилометријском анализом, која је показала разлике у степену оштећења мете. Наиме, ниска енергија ласерског импулса са малим бројем акумулираних импулса, слика 8.13б, изазвала је површинска оштећења дубине $\sim 3,00 \mu\text{m}$ док је висина избаченог материјала током озрачивања такође износила $\sim 3,00 \mu\text{m}$.

Повећање броја акумулираних импулса проузроковало је израженије топлеење материјала и формирање кратера са појавом хидродинамичких ефеката у облику гребена и очврсlih капљица (слика 8.13в). На слици 8.13г јасно се може видети кратер дубине $3,50 \mu\text{m}$ при чему је акумулација материјала у подручју ласерског деловања након процеса аблације достигла висину од $3,50 \mu\text{m}$. Даље повећање броја акумулираних импулса довело је до појаве израженијих површинских оштећења у облику кратера, приказаних на сликама 8.13д-ж, уз присуство микропрслина, очврсlih капљица и таласастих структура. Наиме, повећање броја акумулираних импулса на 300 (слике 8.13д и 8.13ђ) и 1000 (слике 8.13е и 8.13ж) довело је до формирања кратера са дубином од $4,00 \mu\text{m}$ и $7,00 \mu\text{m}$, редом, као и до повећања висине избаченог материјала од $3,50 \mu\text{m}$ и $6,00 \mu\text{m}$, редом. На основу добијених резултата може да се закључи да је на дубину формираних кратера значајно утицао број акумулираних импулса примењених приликом озрачивања површине.

На слици 8.14 приказане су морфолошке промене површине СР-Тi настале након озрачивања на ваздуху са већом енергијом ласерског импулса. Повећање излазне енергије импулса са 5 mJ на 15 mJ довело је до појаве израженијих површинских кратера (слике 8.14а, 8.14в и 8.14д), као и до повећања димензија оштећене површине (слике 8.14б, 8.14г и 8.14ђ). Такође, јасно је видљиво присуство микропрслина и хидродинамичких ефеката унутар и око формираних кратера. Штавише, значајно повећање степена оштећења дуж дубине мете ($7,00 \mu\text{m}$) проузроковано је повећањем енергије ласерског импулса, док се висина избаченог материјала није уочљивије мењала (слика 8.14б). Даље повећање броја акумулираних импулса резултовало је појавом израженијих микропрслина, кратера са јасно видљивим гребенима и периодичним таласастим структурама унутар кратера, и очврсlih капљица на периферији и око кратера (слике 8.14в и 8.14д). На слици 8.14г, може се видети да је повећање броја акумулираних импулса довело до смањења дубине формираних површинских кратера ($\sim 6,00 \mu\text{m}$), али и до повећања висине избаченог материјала ($\sim 6,00 \mu\text{m}$) што указује на то да је након аблације дошло до прерасподеле материјала унутар и око насталог оштећења [141]. Већи степен оштећења дуж дубине мете под истим испитиваним условима догодио се током озрачивања са вишом енергијом ласерског импулса и великим бројем акумулираних импулса ($8,00 \mu\text{m}$), слика 8.14ђ. Значајне промене у ширини формираних кратера нису уочене са променом броја акумулираних пулсева и ширина кратера се кретала у опсегу од 250 до $350 \mu\text{m}$ у зависности од параметара ласерског зрачења.

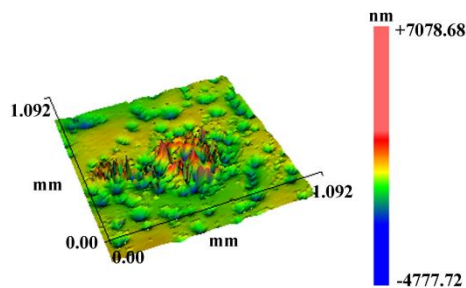
Морфолошке промене настале на површини СР-Тi током озрачивања енергијом ласерског импулса од 30 mJ за 50 и 1000 акумулираних пулсева у атмосфери ваздуха приказане су на слици 8.15. Уочено је да је повећање енергије озрачивања проузроковало брзо топлеење површине материјала и формирање кратера са растопљеном облашћу где се избачени материјал нагомилао, уз формирање хидродинамичких ефеката у облику периодичних таласастих структура и израженијих микропрслина у подручју ласерски-индукованих оштећења (слика 8.15а). Карактеризација модификованих и површина оштећених ласерским зрачењем додатно је спроведена оптичком профилометријом. Уочено је да је повећање енергије ласерског импулса довело и до формирања површинског кратера са већом дубином и израженијом аблацијом (слика 8.15б). Резултати профилометријске анализе показују да је оштећење изазвано малим бројем акумулираних импулса при интеракцији ласерског зрачења од 30 mJ са површином СР-Тi готово површинско са висином избаченог материјала од $1,25 \mu\text{m}$ и ширином оштећеног подручја од $\sim 300 \mu\text{m}$. Међутим, озрачивање површине мете са већим бројем акумулираних импулса изазвало је топлеење и очвршћавање материјала уз мали степен аблације и сублимације материјала при чему су формиран и јасно изражени кратери са пратећим површинским морфолошким појавама.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

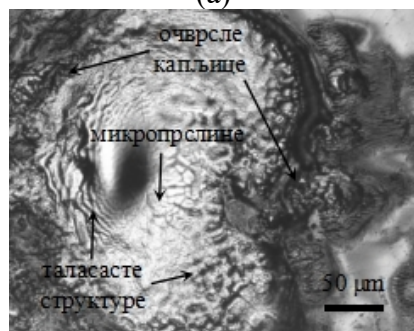
Наиме, повећање броја акумулираних пулсева је проузроковало присуство кратера и микропрслина унутар њега са приметним површинским хидродинамичким ефектима у облику очврслих капљица и капиларних таласа у истопљеној и очврслој области око кратера, што је приказано на слици 8.15в. Са друге стране, повећање броја акумулираних импулса није довело до промена у дубини формираног површинског оштећења у облику кратера без обзира на већи степен аблације (слика 8.15г). Наиме, повећање енергије и броја акумулираних импулса довело је до повећања пречника оштећеног подручја на $\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ са висином избаченог материјала од $4,0\text{ }\mu\text{m}$ који се акумулирао на периферији кратера дубине $8,0\text{ }\mu\text{m}$.



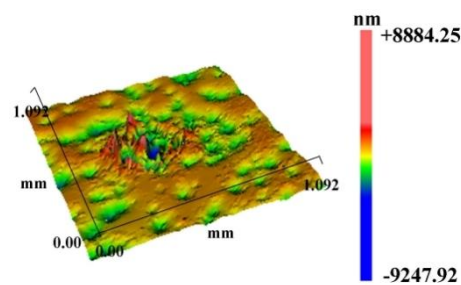
(а)



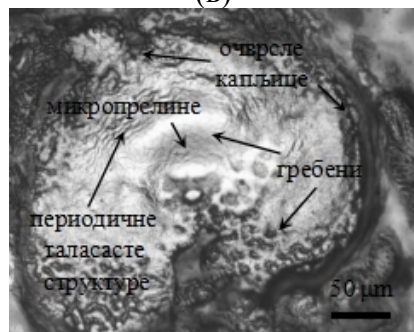
(б)



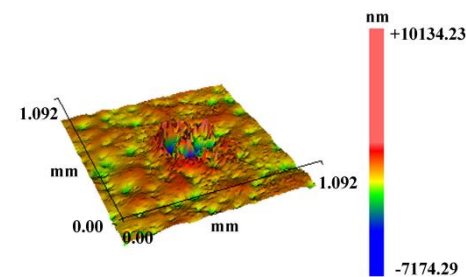
(в)



(г)

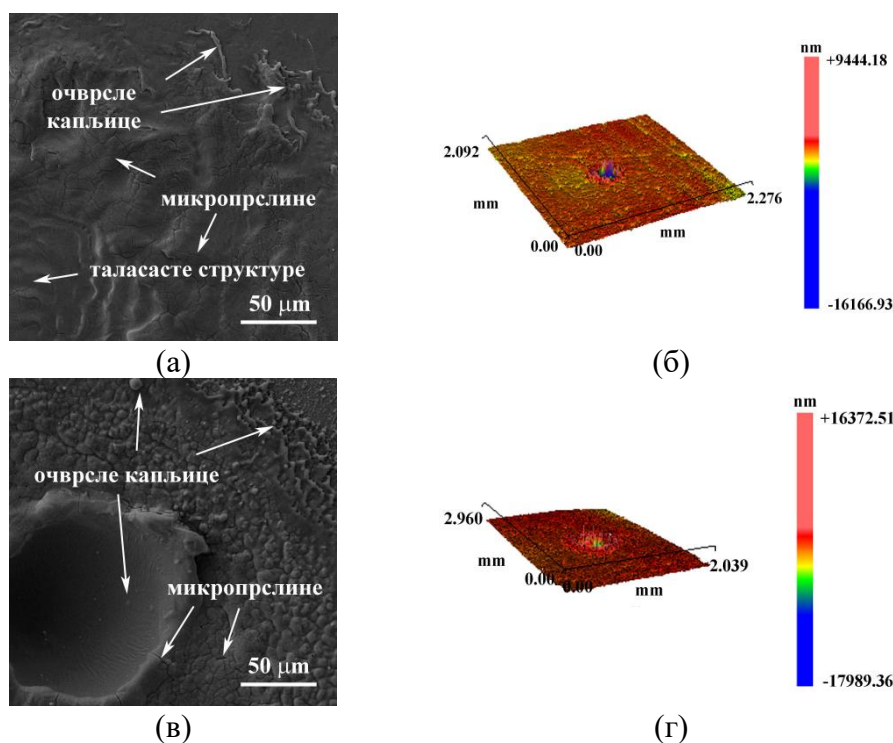


(д)



(ђ)

Слика 8.14. LOM микрофотографије и 3D профилометријска анализа површине CP-Ti након озрачивања на ваздуху енергијом од 15 mJ, и (а), (б) 50 акумулираних импулса, (в), (г) 150 акумулираних импулса, (д), (ђ) 300 акумулираних импулса.

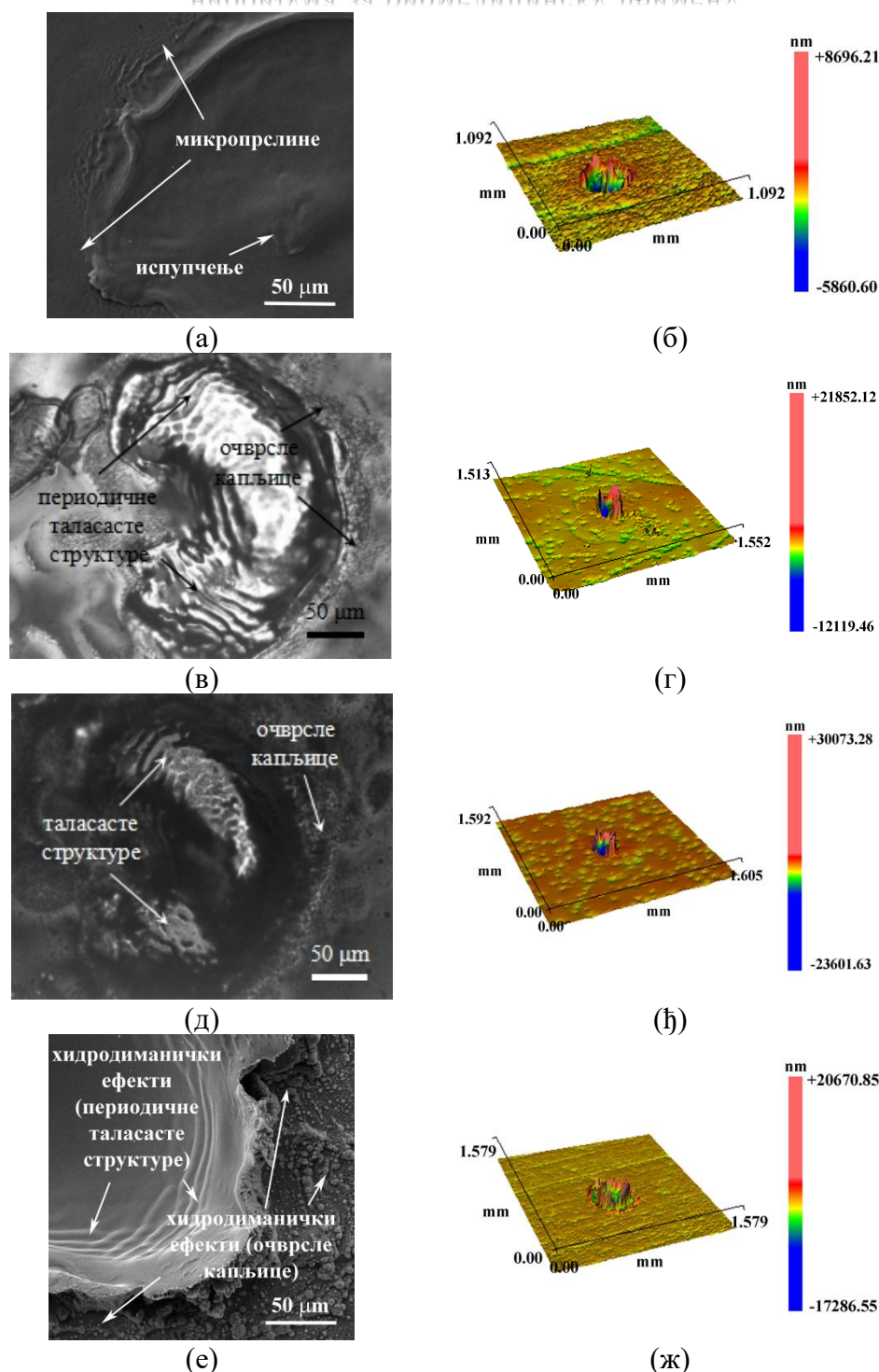


Слика 8.15. FE-SEM микрофотографије и 3D профилометријска анализа површине CP-Ti након озрачивања на ваздуху енергијом од 30 mJ, и (а), (б) 50 акумулираних импулса, (в), (г) 1000 акумулираних импулса.

8.2.1.2. Ласерска модификација површине CP-Ti у струји аргона

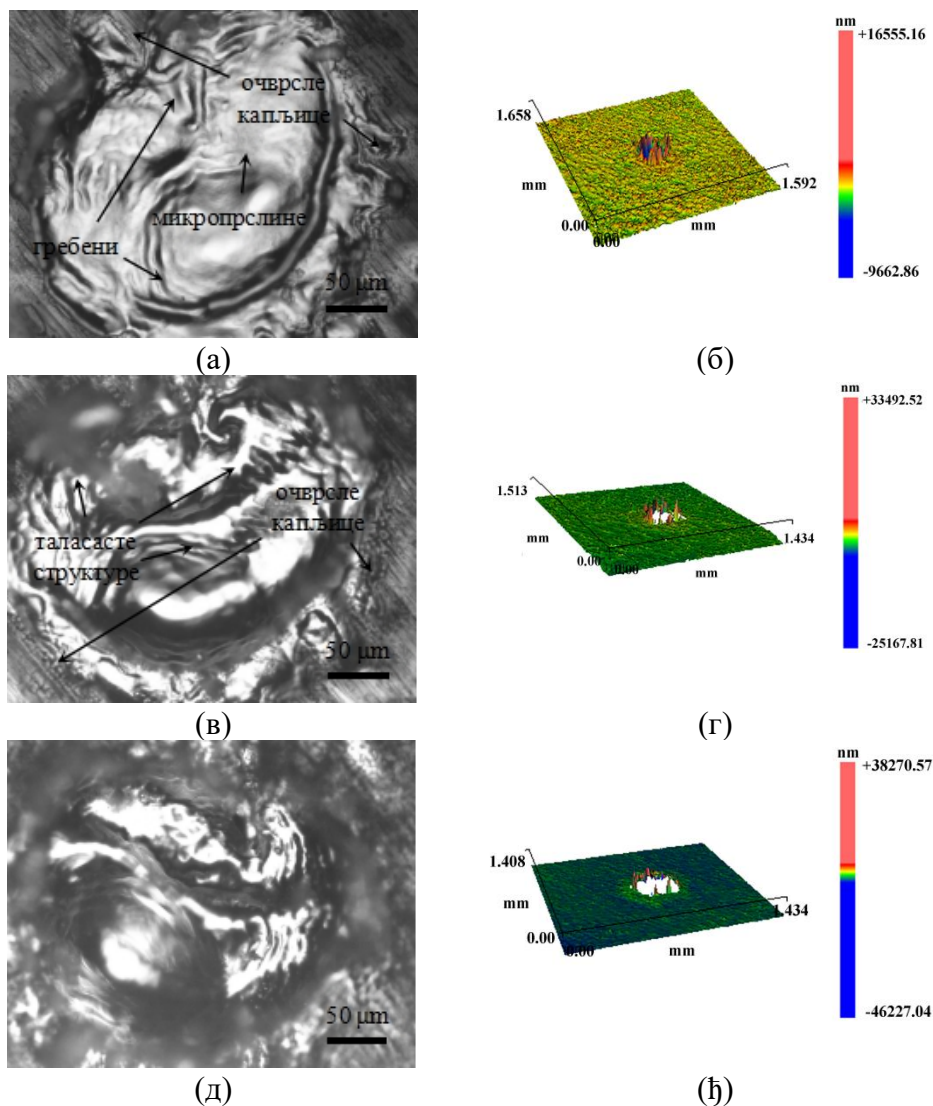
Након озрачивања CP-Ti у атмосфери аргона примећене су изразите промене у морфологији површине, слика 8.16. Ниска енергија и кратко време озрачивања са малим бројем акумулираних импулса су проузроковали формирање плитких кратера, микропрслина и испупчења у централном делу површинског оштећења, које је резултат прерасподеле материјала током озрачивања површине мете (слика 8.16а), док је профилометријском анализом потврђено да су оштећења настала при ниској импулсној енергији са малим бројем акумулираних импулса током озрачивања CP-Ti у аргону израженија у односу на зрачење површине мете на ваздуху (слика 8.16). Наиме, при истим параметрима зрачења може да се примети да су кратери формиран током озрачивања у аргону имали већу дубину, од приближно 5,00 µm, док је висина избаченог материјала нагомиланог на периферији кратера као резултат ласерског зрачења површине мете била 6,00 µm што је и представљено на слици 8.16б. Продужење времена озрачивања, а самим тим и повећање броја акумулираних импулса, проузроковало је појаву кратера са истопљеном и очврслном облашћу око њега, као и формирање израженијих микропрслина на третираној површини (слика 8.16в). Повећање димензија оштећења у централној зони последица је повећања енергије ласерског импулса (слика 8.16г). Применом енергије од 5 mJ и 150 акумулираних импулса добијена је дубина кратера од 9,50 µm са пречником од 350 µm и висином избаченог материјала на површину од 9,00 µm. Поред тога, примена 300 акумулираних пулсева изазвала је формирање кратера дубине 12,0 µm, слике 8.16д и 8.16ђ, уз појаву микропрслина и хидродинамичких ефеката у облику таласастих структура и очврслих капљица. Ипак, пречник формираног кратера и висина одстрањеног материјала процесом аблације се није мењала. Међутим, на слици 8.16е јасно се види да је повећање броја акумулираних импулса довело до појаве израженијег ласерски-индукованог кратера на површини материјала са пратећим појавама у облику микропрслина и таласастих структура. Кратер дубине 10 µm и пречника 400 µm је формиран током ласерског зрачења са 5 mJ излазне енергије и 1000 акумулираних импулса, што је представљено на слици 8.16ж.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



Слика 8.16. (а),(з) FE-SEM и (б),(в) LOM микрофотографије и (б),(з),(ђ),(ж) 3D профилометријска анализа површине CP-Ti након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 5 mJ, и (а),(б) 50 акумулираних импулса, (в),(з) 150 акумулираних импулса, (д),(ђ) 300 акумулираних импулса, (е),(ж) 1000 акумулираних импулса.

Повећање енергије ласерског импулса довело је до појаве истакнутијих морфолошких промена након топљења материјала, односно јасно се могу видети кратери са формираним хидродинамичким ефектима у облику гребена и очврслих капљица (слика 8.17а). Кратер формиран при 15 mJ импулсне енергије и 50 акумулираних импулса показује дубину од 10,0 μm , док је висина избаченог материјала на површину мете износила 12,5 μm , слика 8.17б.



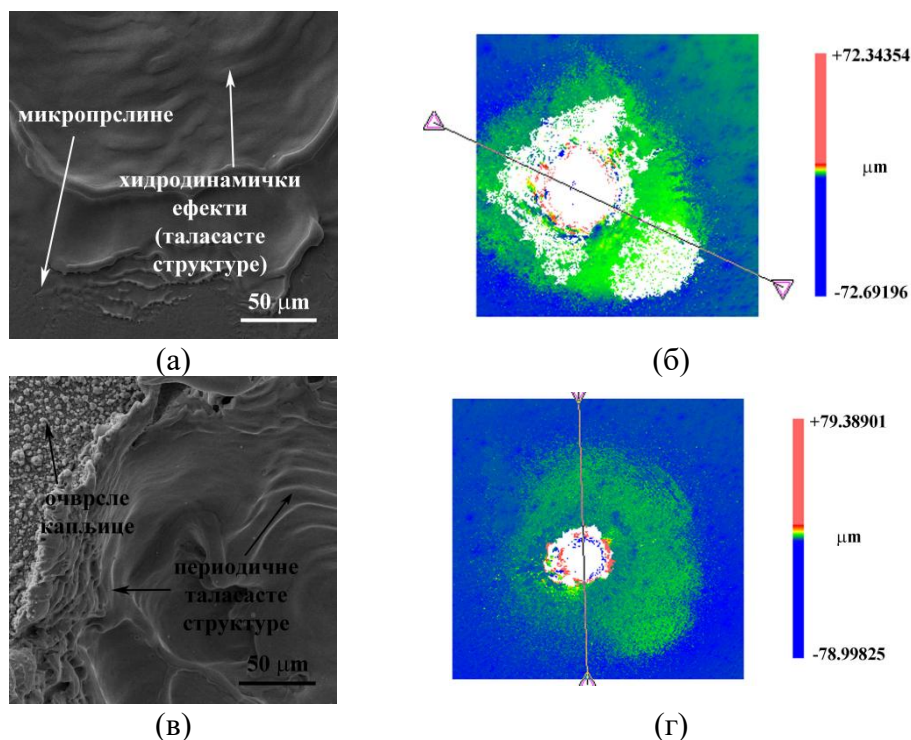
Слика 8.17. LOM микрофотографије и 3D профилометријска анализа површине CP-Ti након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 15 mJ, и (а),(б) 50 акумулираних импулса, (в),(г) 150 акумулираних импулса, (д),(ж) 300 акумулираних импулса.

Као што је представљено на сликама 8.17в и 8.17г може се видети да је повећање енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса изазвало израженије морфолошке промене. Наиме, ласерско зрачење у атмосфери аргона је резултирало формирањем дубљих кратера са израженијим хидродинамичким ефектима. Поред тога, може се запазити да се вредности ширина формираних кратера не мењају у зависности од параметара зрачења. На слици 8.17д може се уочити кратер формиран након озрачивања површине мете са високом енергијом ласерског импулса уз велики број акумулираних импулса где се јасно могу запазити морфолошке промене настале у области топлотног деловања услед пораста површинске температуре у области интеракције. Наиме, даље повећање броја акумулираних импулса је проузроковало велики степен аблације материјала, односно одстрањена је велика количина материјала услед чега се методом профилометрије нису могли са прецизношћу одредити параметри оштећења, што се јасно види на сликама 8.17г и 8.17ж.

Повећање енергије ласерског зрачења утицало је на генерисање израженијих морфолошких промена на површини CP-Ti током зрачења у аргону, што је и приказано на слици 8.18. Озрачивање површине CP-Ti високом енергијом са малим бројем акумулираних импулса је резултирало топљењем и очвршћавањем материјала у централној области озрачене површине и формирањем јасно израженог кратера након сублимације материјала (слике 8.18а и 8.18б). Такође, може се приметити присуство микропрслина око подручја

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

оштећеног ласером. Повећање енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса је довело до топљења и сублимације површине материјала, при чему су се формирали кратери различитих облика и већих дубина са израженијим микропрслинама и периодичним таласастим структурама (слике 8.18в и 8.18г). На сликама 8.18а и 8.18в могу се уочити хидродинамички ефекти у облику очврсlih капљица на периферији кратера и око њега и периодичних таласастих структура унутар самог кратера. Упоређујући добијене резултате у атмосфери ваздуха и аргона може се закључити да је ласерска површинска модификација CP-Ti у аргону при истим условима зрачења изазвала израженије морфолошке промене у односу на модификације постигнуте на ваздуху и да ласерски-индукована оштећења у аргону показују већи степен оштећења по дубини материјала што се уочава на сликама 8.18б и 8.18г.

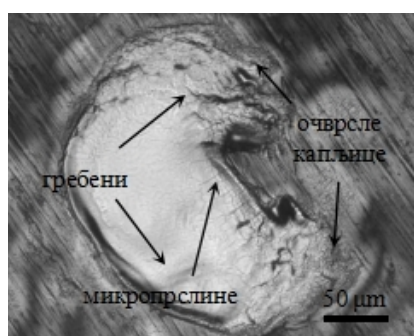


Слика 8.18. FE-SEM микрофотографије и 2D профилометријска анализа површине CP-Ti након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 30 mJ, и (а), (б) 50 акумулираних импулса, (в), (г) 1000 акумулираних импулса.

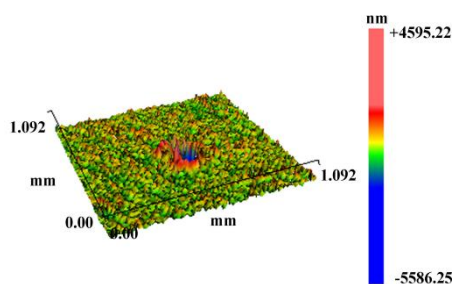
Поред тога, интеракција ласерског зрака са површином CP-Ti у атмосфери аргона је праћена формирањем плазме у близини површине. Повећање енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса је проузроковало ширење плазме и пренос енергије на површину, што је утицало на појаву значајних морфолошких и хемијских промена. Ј. Сіґановіс и сарадници [287] приметили су да присуство плазме штити површину титана од зрачења и да се даље загревање материјала постиже кроз саму плазму.

8.2.1.3. Ласерска модификација површине CP-Ti у струји азота

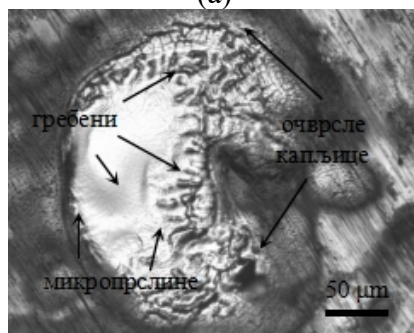
ЛОМ и профилометријска анализа ласерски модификоване површине CP-Ti у струји азота су показале да варијацијом броја акумулираних импулса и енергије ласерског импулса долази до значајне варијације површинских параметара оштећења (слике 8.19 и 8.20). Озрачивање површине CP-Ti у атмосфери азота је започето ласерским зрачењем са енергијом ласерског импулса од 5 mJ и када је ласерски импулс дошао у додир са површином мете, јавио се низ сложених процеса, као што су загревање и топљење материјала уз формирање плазме изнад површине (слика 8.19).



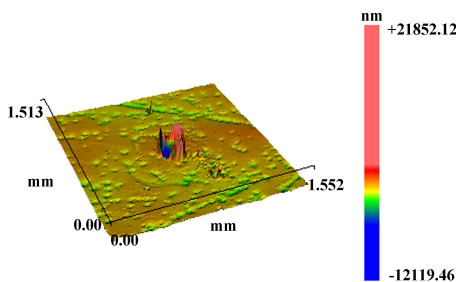
(a)



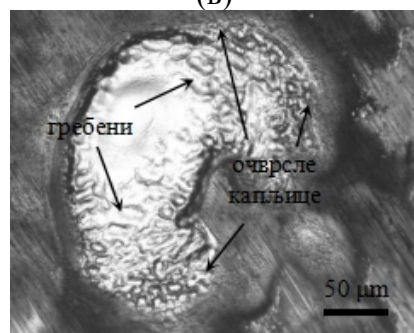
(б)



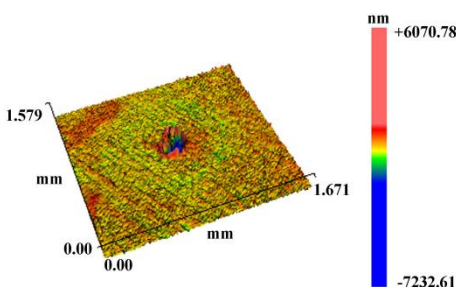
(в)



(Г)



(д)



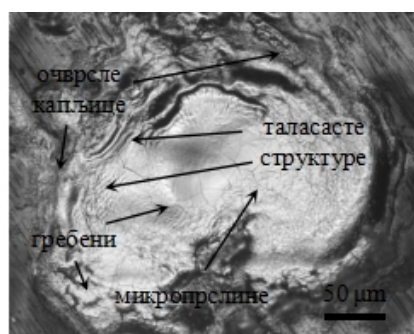
(ђ)

Слика 8.19. LOM микрофотографије и 3D профилметријска анализа површине CP-Ti након озрачивања у атмосфери азота енергијом од 5 mJ, и (a), (б) 50 акумулираних импулса, (в), (г) 150 акумулираних импулса, (д), (ђ) 300 акумулираних импулса.

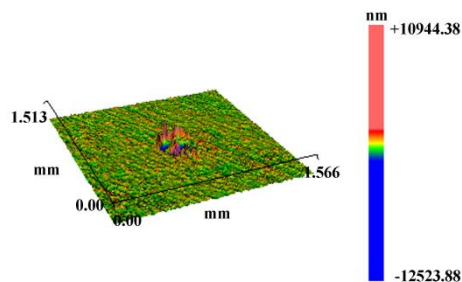
При ниској импулсној енергији озрачивања мете са малим бројем акумулираних импулса изазвано је формирање површинског карактера, као што је представљено на слици 8.19a, при чему су топљење и очвршћавање материјала праћени аблацијом довели до појаве микропрслина и хидродинамичких ефеката у облику гребена и очврсlih капљица. Осим тога, на слици 8.19б се може видети да је формирано површинско оштећење дубине $\sim 2,50 \mu\text{m}$ са висином избаченог материјала од приближно $3,00 \mu\text{m}$. Повећање броја акумулираних импулса изазвало је топљење материјала и формирање кратера дубине $4,00 \mu\text{m}$ са таласастим структурама у облику гребена унутар и око кратера у центру истопљене и очврсle области (слике 8.19в и 8.19г). Такође, на ивицама кратера може се запазити појава микропрслина и нагомиланог материјала одстрањеног из централне озрачене области висине приближно $3,50 \mu\text{m}$. Даље повећање броја акумулираних импулса је довело до топљења материјала у центру области дејства ласерског зрачења са израженијом појавом хидродинамичких ефеката у облику гребена унутар и око кратера и очврсlih капљица у истопљеној области на површини материјала што је представљено на слици 8.19д. Може се уочити да је повећање броја акумулираних импулса изазвало формирање кратера са већом дубином, док је висина избаченог материјала варијала у зависности од параметара ласерског зрачења. Наиме, дубина кратера, која одговара зрачењу са 300 акумулираних импулса, је износила $4,00 \mu\text{m}$, а висина одстрањеног материјала била је $1,80 \mu\text{m}$ (слика 8.19ђ). Ипак, варијација броја

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

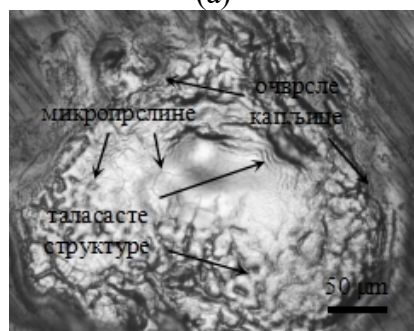
акумулираних импулса није имала значајан утицај на ширину оштећене области, која се кретала у опсегу од 200 до 300 μm , што се може видети на сликама 8.19б, 8.19г и 8.19ђ.



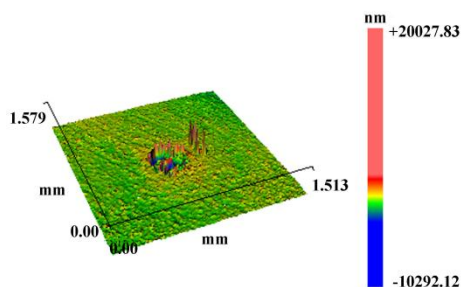
(а)



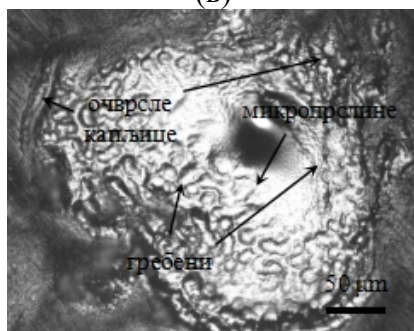
(б)



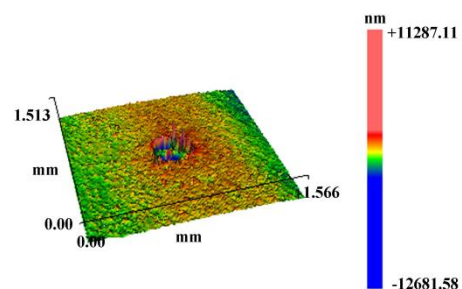
(в)



(г)



(д)



(ђ)

Слика 8.20. LOM микрофотографије и 3D профилометријска анализа површине CP-Ti након озрачивања у атмосфери азота енергијом од 15 mJ, и (а), (б) 50 акумулираних импулса, (в), (г) 150 акумулираних импулса, (д), (ђ) 300 акумулираних импулса.

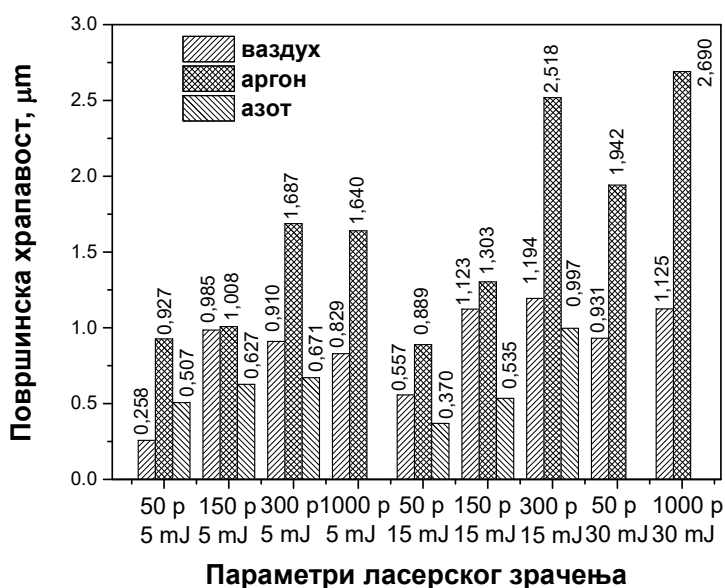
На слици 8.20 приказане су микрофотографије површинских промена настале ласерским зрачењем површине CP-Ti већом излазном енергијом уз варијацију броја акумулираних импулса. Озрачивање површине мете већом енергијом ласерског импулса довело је до топљења материјала услед топлотних ефеката апсорбоване енергије зрачења (слике 8.20а и 8.20б). Може се приметити да је дошло до формирања кратера са испупчењем у централном делу оштећења услед прерасподеле материјала током интензивног зрачења. Такође, присуство таласастих структура у облику гребена је јасно видљиво у централној модификованој области, као и очврслих капљица око кратера формираних током процеса брзог хлађења и очвршћавања истопљеног материјала након завршетка интеракције ласерског зрака са површином CP-Ti. Наиме, модификација површине мете ласерским зраком са 15 mJ излазне енергије огледа се у променама насталим до дубине од приближно 6,50 μm и 5 μm изнад површине материјала (слика 8.20б). На сликама 8.20в-ђ се може видети да је повећање броја акумулираних импулса изазвало израженије морфолошке промене површине где је већа аблација материјала утицала на формирање кратера са израженијим хидродинамичким ефектима у облику гребена и очврслих капљица, слике 8.20в и 8.20д.

Осим тога, јасно се види да је истопљен материјал у центру и на периферији оштећене области са појавом нагомиланог материјала резултат брзог хлађења течне фазе материјала. Већа енергија ласерског импулса није ипак била довољна да изазове већи степен аблације материјала, већ су током процеса озрачивања површине били доминантни топлотни ефекти због чега је и дошло до нагомилавања истопљеног материјала на дну кратера, што је представљено на сликама 8.20в-ђ. Из овог разлога се висина избаченог материјала смањила на $2,00\text{ }\mu\text{m}$ и $2,50\text{ }\mu\text{m}$ што одговара зрачењу површине мете са 150 и 300 акумулираних импулса, редом. Варијација параметара зрачења је такође проузроковала формирање кратера различитих дубина (слике 8.20г и 8.20ђ). Као што се види на слици 8.20г, дуже време озрачивања са већим бројем акумулираних импулса и виша енергија ласерског зрачења су изазвали повећање дубине кратера ($7,00\text{ }\mu\text{m}$). Даље повећање акумулираних импулса је проузроковало формирање кратера са дужином од $12,0\text{ }\mu\text{m}$, слика 8.20ђ. Такође, иако се може приметити да степен аблације, односно акумулација, материјала око кратера зависи од броја акумулираних импулса нема значајних промена у ширини формираног кратера.

На основу добијених резултата је утврђено да је већи степен оштећења по дубини материјала остварен током модификације површине СР-Ті ласерским зрачењем у атмосфери азота са излазном енергијом од 15 mJ уз велики број акумулираних импулса.

Упоређујући модификације површине СР-Ті постигнуте током ласерског зрачења у ваздуху, аргону и азоту при истим условима зрачења, може се закључити да је формирање кратера са већим степеном оштећења по дубини материјала и са истакнутијим микропрслинама и хидродинамичким ефектима формираним на површини постигнуто у атмосфери аргона.

8.2.1.4. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства СР-Ті



Слика 8.21. Површинска хрпаваост СР-Ті у функцији од параметара ласерског зрачења на ваздуху, у атмосфери аргона и у атмосфери азота.

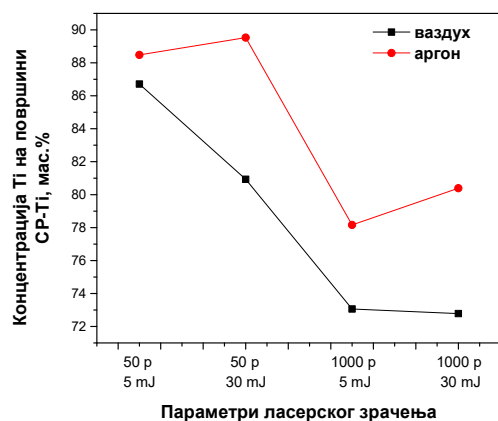
Профилметријска анализа коришћена је за карактеризацију топографије површине СР-Ті након ласерске површинске модификације, и добијени резултати, приказани на слици 8.21, показали су да је варирање параметара ласерске модификације у великој мери утицало на површинску хрпаваост материјала. Наиме, повећање броја акумулираних импулса и/или енергије ласерског импулса довело је до повећања хрпавости површине, без обзира на примењену гасну атмосферу. Исти тренд може да се примети током озрачивања површине на ваздуху и у аргону када се повећава енергија ласерског импулса. Међутим, током озрачивања

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

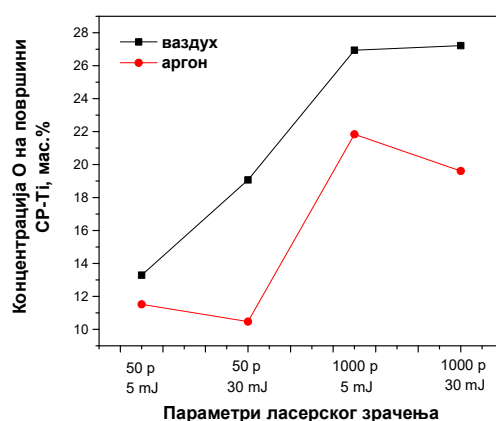
површине у атмосфери азота са повећањем енергије и броја акумулираних импулса вредности храпавости површине CP-Ti варирају, односно прво се смањују са повећањем енергије импулса, а потом се повећавају током озрачивања великим бројем акумулираних импулса. Највећа вредност храпавости површине постигнута је током озрачивања у аргону и износила је 2,690 μm . Добијени резултати показују да је повећање површинске храпавости израженије након модификације површине у аргону. Храпавост површине игра важну улогу у побољшању биокомпатибилности и остеоинтеграционих карактеристика имплантних материјала, што је у складу са литературним подацима. L. Нео и сарадници [291] показали су да је ласерски површински третман ефикаснији од примене традиционалних метода за повећање храпавости површине. Такође, резултати истраживања спроведених током израде ове докторске дисертације показали су да је ласерска модификација утицала на и повећање садржаја кисеоника на површини материјала што у комбинацији са одговарајућом храпавошћу површине може да доведе до боље адхезије ћелија остеобласта.

Интеракцију ласерског зрачења са површином материјала прате различите морфолошке и хемијске промене [24-27,283]. Наиме, озрачивање може довести и до оксидације површине имплантних материјала [285,287,294]. Добијени резултати приказаног истраживања указују да је након дејства ласерског зрачења у различитим гасним атмосферама дошло до промена у хемијском саставу површине материјала. Анализа показује да се хемијски састав површине CP-Ti мења у зависности од атмосфере, енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса па је тако примећено да долази до повећања садржаја кисеоника што указује на формирање титан-оксида на површини. Присуство оксида, нарочито титан-оксида на површини имплантног материјала побољшава биокомпатибилност имплантних материјала у људском организму [122,229]. Посматрањем резултата озрачивања CP-Ti виде се разлике када се површина материјала модификује у присуству различитих гасних атмосфера (слика 8.22). Наиме, резултати EDS анализе су показали да се током зрачења CP-Ti на ваздуху садржај кисеоника и титана на оштећеној површини мења како се мења излазна енергија ласерског зрака [138]. Тако се са повећањем енергије ласерског импулса уочава смањење садржаја титана (слика 8.22a) и повећање садржаја кисеоника (слика 8.22b) на површини као последица повећања дубине формираног кратера. У атмосфери аргона, при ниској енергији ласерског импулса, детектован је већи садржај кисеоника. Наиме, са већом ласерском енергијом садржај титана се повећава, док се садржај кисеоника благо смањује. Међутим, повећање броја акумулираних импулса резултирало је повећањем садржаја кисеоника у централном делу озрачене области површине материјала.

Генерално, добијени EDS резултати показују да је зрачење у ваздуху довело до формирања пасивног филма титан-оксида на површини због високе реактивности титана. Присуство оксида, посебно титан-диоксида, на површини имплантних материјала је изузетно повољно са становишта побољшања остеоинтеграционих карактеристика имплантних материјала у људском телу [28,58]. Наиме, утврђено је да повећање површинског садржаја кисеоника, изазвано ласерским третманом, утиче на побољшање квашљивости површине металних биоматеријала и на тај начин условљава побољшање адхезије и пролиферације ћелија остеобласта [38]. С друге стране, формирање Ti-оксидног филма на површини материјала на бази Ti се не очекује у значајној количини током ласерске модификације у аргону, међутим, EDS анализа је показала значајно присуство кисеоника у централном делу озраченог подручја. Кисеоник детектован на површини мете указује на формирање површинског слоја TiO_2 чак и у атмосфери аргона, и сугерише да ласерско зрачење стимулише површинску оксидацију материјала погодну за биоинтеграцију имплантата тврдог ткива. Е. György и сарадници [285] и Н.Е. Gotz и сарадници [288] су показали да је ласерски третман веома пожељна техника за модификацију површине металних имплантних материјала јер омогућава формирање специфичних структура уз појаве високо оксидисаних површинских слојева са ласерски индукованим порама, који омогућавају побољшање адхезије и пролиферацију ћелија, као и бољу остеоинтеграцију.



(а)



(б)

Слика 8.22. EDS анализа површине CP-Ti након ласерске модификације на ваздуху и у струји аргона: (а) концентрација Ti и (б) концентрација O на површини материјала.

Табела 8.8. Запремина кратера формираних у оквиру модификоване зоне CP-Ti у функцији параметара ласерског зрачења.

Гасна атмосфера	Енергија ласерског импулса, mJ	Време озрачивања, s	Број акумулираних пулсева	Запремина модификоване зоне, μm^3
ваздух	5	5	50	$5,09 \times 10^{+13}$
	15			$8,24 \times 10^{+13}$
	30			$1,54 \times 10^{+14}$
	5	15	150	$1,14 \times 10^{+14}$
	15			$1,80 \times 10^{+14}$
	5	30	300	$1,64 \times 10^{+14}$
	15			$1,91 \times 10^{+14}$
	5	100	1000	$2,71 \times 10^{+14}$
	30			$7,96 \times 10^{+14}$
аргон	5	5	50	$1,95 \times 10^{+13}$
	15			$1,60 \times 10^{+14}$
	30			$3,04 \times 10^{+14}$
	5	15	150	$1,64 \times 10^{+14}$
	15			$1,70 \times 10^{+14}$
	5	30	300	$3,17 \times 10^{+14}$
	15			$1,84 \times 10^{+14}$
	5	100	1000	$1,89 \times 10^{+14}$
	30			$1,42 \times 10^{+15}$
азот	5	5	50	$6,71 \times 10^{+13}$
	15			$8,79 \times 10^{+13}$
	5	15	150	$1,36 \times 10^{+14}$
	15			$1,23 \times 10^{+14}$
	5	30	300	$1,60 \times 10^{+14}$
	15			$1,90 \times 10^{+14}$

Као што је претходно напоменуто, приликом интеракције ласерског зрака са површином CP-Ti, један део енергије упадног зрачења се рефлектује, а други део апсорбује од стране површине материјала. Апсорбована енергија у великој мери утиче на формирање површинских структура и већа количина апсорбоване енергије изазива израженије

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

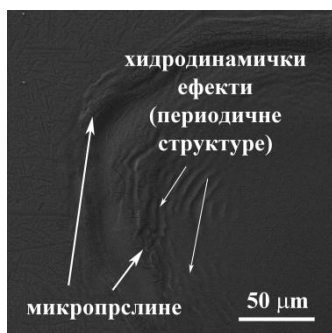
морфолошке промене површине. Профилометријском анализом је утврђено да је варирање параметара ласерске модификације површине CP-Ti утицало на промену у дубини формираних кратера на површини, а самим тим и на њихову запремину. У табели 8.8 дате су вредности запремине кратера образованих у модификованој зони површине материјала.

Приказани резултати показују да се запремина образованих површинских кратера повећава са повећањем енергије ласерског импулса и бројем акумулираних импулса, што сугерише да је дошло до постизања већег степена аблације материјала. Међутим, може да се примети и да је детектована мала разлика у вредностима запремине модификоване зоне приликом интеракције ласерског зрака и CP-Ti у присуству различитих гасних атмосфера. Такође, услед апсорбовања веће количине енергије ласерског импулса озрачивањем великим бројем акумулираних импулса на месту интеракције повећање броја акумулираних импулса доводи до повећања запремине измењене површине мете. Највећи степен аблације може се видети када се примењује већа енергија озрачивања великим бројем акумулираних импулса како на ваздуху ($7,96 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$) тако и у атмосфери аргона ($1,42 \times 10^{+15} \text{ nm}^3$) и у атмосфери азота ($1,90 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$). Поређењем запремина модификоване зоне добијене аблацијом материјала током ласерског зрачења површине CP-Ti уочава се да је већи степен аблације током озрачивања CP-Ti остварен у атмосфери аргона.

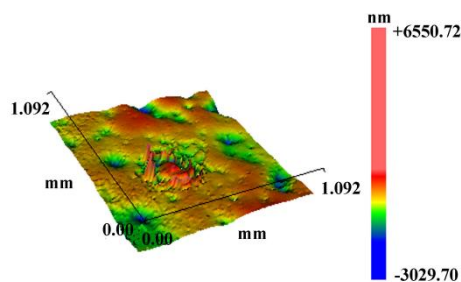
8.2.2. Ласерска модификација површине Ti-13Nb-13Zr легуре

8.2.2.1. Ласерска модификација површине Ti-13Nb-13Zr легуре на ваздуху

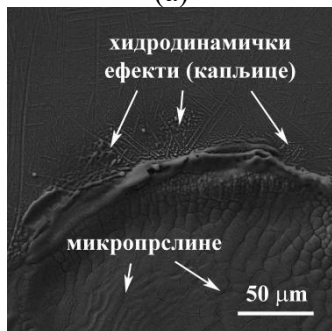
Ласерски модификоване површине Ti-13Nb-13Zr легуре након озрачивања на ваздуху применом различитих параметара ласерског зрачења приказане су на слици 8.23. FE-SEM анализа површине Ti-13Nb-13Zr легуре је показала да се током озрачивања легуре са нижом импулсном енергијом морфологија површине мете незнатно променила што је условило појаву оштећења у централној зони озраченог подручја у виду микропрелина и благих хидродинамичких ефеката (слике 8.23а и 8.23б). Ниска енергија и краткотрајно озрачивање малим бројем акумулираних импулса легуре на ваздуху је резултирало формирањем плитких кратера (дубине до $1,80 \text{ }\mu\text{m}$), са акумулираним материјалом у спољним деловима модификованог подручја са максималном висином од $4 \text{ }\mu\text{m}$ (слика 8.23б). Са повећањем броја акумулираних импулса је уочено формирање израженијег површинског кратера са истопљеним и очврслим материјалом у његовој периферној зони што је представљено на слици 8.23в. Такође, повећање броја акумулираних импулса је условило појаву повећаног броја израженијих површинских оштећења у виду микропрелина на озраченој површини легуре. Поред тога, озрачивање површине Ti-13Nb-13Zr легуре са већим бројем акумулираних импулса довело је и до стварања дубљих површинских кратера и повећања димензија оштећеног подручја (слика 8.23г). Наиме, максимална дубина кратера забележена оптичким профилометром после озрачивања површине легуре на ваздуху је износила приближно $10 \text{ }\mu\text{m}$, максимални забележени пречник кратера био је $400 \text{ }\mu\text{m}$ док је висина избаченог материјала износила $3,50 \text{ }\mu\text{m}$. Током ласерског зрачења површине мете већом енергијом ласерског импулса са великим бројем акумулираних импулса апсорбовано ласерско зрачење је изазвало различите макроскопске и микроскопске промене морфологије површине, што се може видети на сликама 8.23д-ж. Повећање енергије ласерског импулса је резултирало појавом површинских кратера, као и појавом микропрелина унутар кратера и очврслих капљица у области око кратера (слика 8.23д), при чему је примена веће енергије довела до формирања кратера дубине $8,00 \text{ }\mu\text{m}$ и пречника $300 \text{ }\mu\text{m}$, а висина нагомиланог материјала око кратера је износила $10,0 \text{ }\mu\text{m}$ што је представљено на слици 8.23ђ.



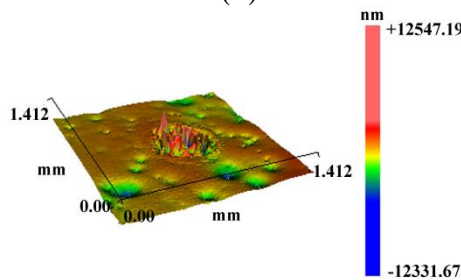
(a)



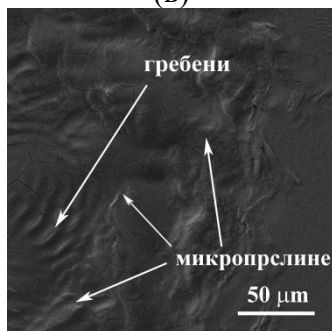
(б)



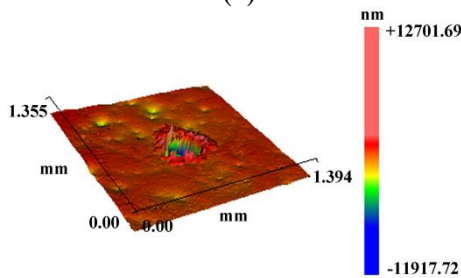
(в)



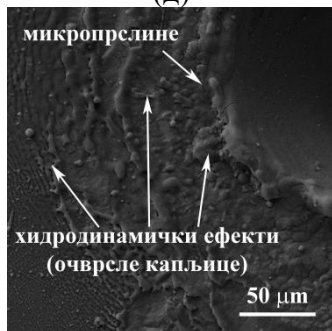
(г)



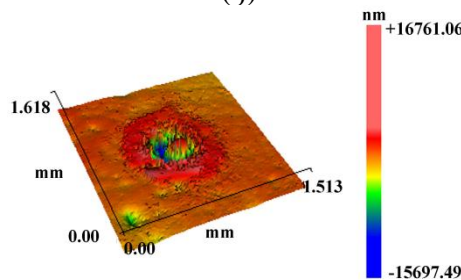
(д)



(е)



(е)



(ж)

Слика 8.23. FE-SEM микрофотографије и 3D профилометријска анализа површине Ti-13Nb-13Zr легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од (a)-(г) 5 mJ, и (д)-(ж) 30 mJ, и (a),(б),(д),(ђ) 50 акумулираних импулса, (в),(г),(е),(ж) 1000 акумулираних импулса.

Са друге стране, повећање енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса је изазвало израженије топљење материјала и формирање хидродинамичких ефеката у облику гребена и очврслих капљица уз присуство микропрслина на оштећеном подручју материјала (слика 8.23е). Наиме, повећање енергије зрачења и броја акумулираних импулса довело је до стварања израженијих површинских кратера због већег степена аблације и пораста температуре у области интеракције ласерског зрака и површине легуре [138]. Осим тога, са повећањем енергије импулса и броја акумулираних импулса, слика 8.23ж, може се уочити значајно повећање дубине кратера (15,0 μm), док нема великих промена у пречнику

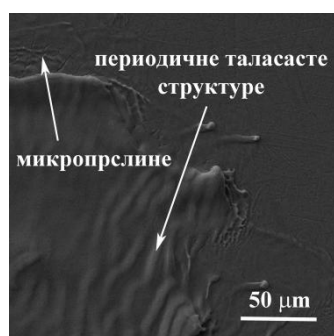
Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

кратера ($400\text{ }\mu\text{m}$) и висини избаченог материјала на површини мете ($9,00\text{ }\mu\text{m}$). На основу приказаних резултата, може се закључити да варијација броја акумулираних импулса и енергије ласерског импулса током озрачивања површине Ti-13Nb-13Zr легуре на ваздуху доводи до најпре варијације степена оштећења по дубини озраченог материјала.

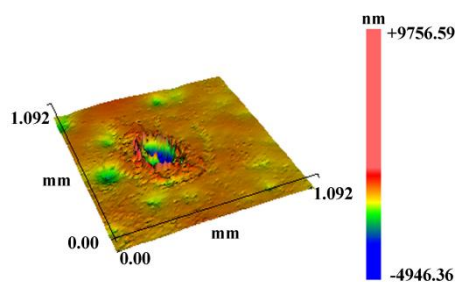
8.2.2.2. Ласерска модификација површине Ti-13Nb-13Zr легуре у струји аргона

Озрачивање испитиване површине легуре на бази Ti у атмосфери аргона је такође резултирало стварањем кратера, микропрслина и хидродинамичких ефеката у облику периодичних таласастих структура и очврсlih капљица, што се може уочити на FE-SEM микрофотографијама приказаним на слици 8.24. Ниска енергија ласерског импулса са малим бројем акумулираних импулса резултирала је појавом плитког кратера, микропрслина ниског степена и периодичних таласастих структура (слике 8.24а и 8.24б). Резултати профилометријске анализе, приказани на слици 8.24б, показују да је краткотрајно зрачење легуре ниском енергијом ласерског импулса са малим бројем акумулираних импулса резултирало појавом кратера веће дубине у односу на кратер формиран зрачењем легуре на ваздуху при истим условима зрачења, која достиже $5\text{ }\mu\text{m}$. Наиме, може се рећи да атмосфера у којој се одвија интеракција ласерског зрачења са материјалом у овом случају има значајног утицаја на дубину формираних површинских оштећења. Осим тога, пречник кратера је износио $\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ док је висина избаченог материјала током озрачивања површине мете износила $3,50\text{ }\mu\text{m}$. Даље, присуство површинских оштећења, микропрслина и хидродинамичких ефеката у облику таласастих структура у централној зони оштећења (слике 8.24в и 8.24г) израженије је када је површина озрачена већим бројем акумулираних импулса. Такође, повећање броја акумулираних импулса изазвало је формирање израженијих карактеристика површинског оштећења односно максимална дубина кратера уочена након ласерске модификације Ti-13Nb-13Zr легуре у атмосфери аргона је износила $13\text{ }\mu\text{m}$, његов пречник је био приближно $400\text{ }\mu\text{m}$, док је висина одстрањеног материјала износила $8,0\text{ }\mu\text{m}$ (слика 8.24г). Са друге стране, повећање енергије ласерског импулса је довело до топљења и сублимације материјала, као и нагомилавања материјала на периферији оштећеног подручја што указује на то да је постигнут већи степен прерасподеле материјала услед појаве аблације (слика 8.24д). Као последица примене веће енергије ласерског зрачења формиран је израженији кратер са микропрслинама и хидродинамичким ефектима у облику таласастих структура у унутрашњем делу кратера и очврсlih капљица у спољашњем делу око кратера. Даље, повећање енергије је изазвало и формирање дубљег кратера са јасно видљивим истопљеним и очврслим околним оштећеним подручјем (слике 8.24д и 8.24ђ). Са накнадним повећањем броја акумулираних импулса могу се уочити израженије морфолошке промене, као што је представљено на сликама 8.24е и 8.24ж. Већа излазна енергија са великим бројем акумулираних импулса проузроковали су формирање још израженијих морфолошких промена, као што је представљено на слици 8.24е, и може се запазити присуство очврсlih капљица у истопљеној и очврслој области око централне зоне ласерске интеракције. Наиме, оштећења настала зрачењем са великим бројем акумулираних импулса у комбинацији са дуготрајним озрачивањем површине легуре нису могла јасно да се читају на профилима добијеним анализом топографије материјала (слика 8.24ж).

Поређење постигнутих површинских модификација током ласерског зрачења на ваздуху и у атмосфери аргона под истим условима зрачења је довело до закључка да је ласерска модификација у аргону резултирала израженијим површинским оштећењем испитиване легуре уз формирање израженијих кратера праћених појавом повећаног броја микропрслина и веома видљивих хидродинамичких ефеката. Добијени резултати су указали на то да је већи степен оштећења испитиване површине легуре по дубини материјала настао током озрачивања у атмосфери аргона (слика 8.24).



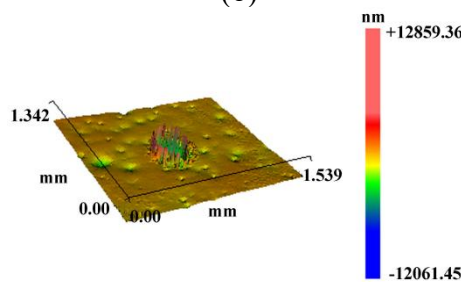
(a)



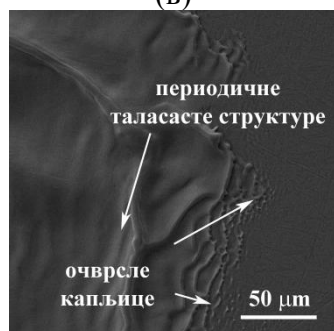
(б)



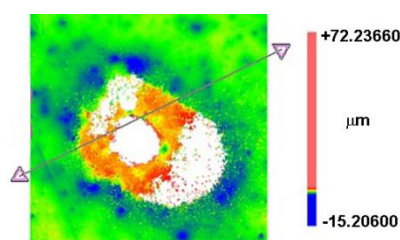
(в)



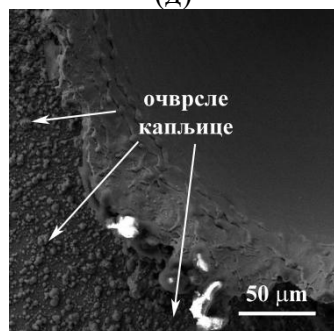
(г)



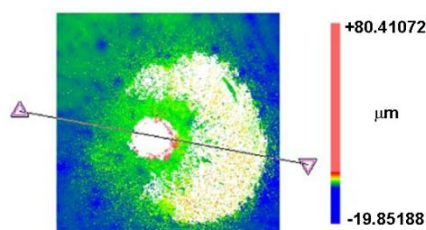
(д)



(е)



(е)



(ж)

Слика 8.24. FE-SEM микрофотографије и 3D профилометријска анализа површине Ti-13Nb-13Zr легуре након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од (a)-(г) 5 mJ, и (д)-(ж) 30 mJ, и (a),(б),(д),(е) 50 акумулираних импулса, (в),(г),(е),(ж) 1000 акумулираних импулса.

Генерално, ласерски индуковане модификације имплантних материјала су директно зависне од примењених параметара ласерског зрачења [24,27,141]. На основу добијених резултата, може да се закључи да су варијације параметара зрачења у комбинацији са различитим атмосферама имале велики утицај на карактеристике модификованих површина Ti-13Nb-13Zr легуре. FE-SEM посматрања модификоване површине Ti-13Nb-13Zr легуре су открила да је интеракција ласерског зрачења са материјалима резултирала формирањем површинских кратера. У зависности од броја акумулираних импулса и енергије ласерског импулса, формиране су микропрслине (реда величине до 0,3 μm) и хидродинамички ефекти у

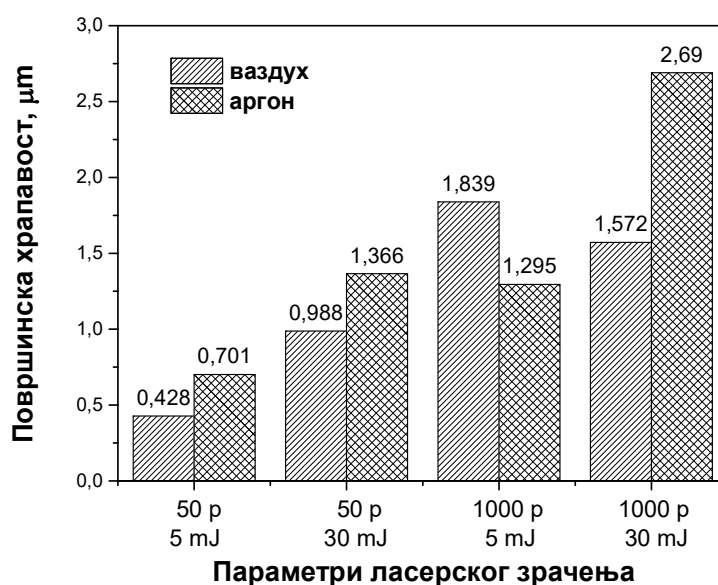
Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

облику очврслих капљица и/или таласастих структура. Повећање броја акумулираних импулса и енергије ласерског импулса проузроковало је појаву израженијих кратера на површини. Поређењем добијених резултата модификација овог материјала при истим параметрима зрачења, може се закључити да су кратери са израженијим микропрслинама и хидродинамичким ефектима формирани у атмосфери аргона након ласерског зрачења површине Ti-13Nb-13Zr легуре него на ваздуху, што је у сагласности са резултатима добијеним приликом озрачивања површине CP-Ti.

Осим тога, забележене површинске модификације CP-Ti и Ti-13Nb-13Zr легуре остварене под истим условима зрачења указују на то да је највећи степен оштећења дуж дубине постигнут при озрачивању површине Ti-13Nb-13Zr легуре.

8.2.2.3. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства Ti-13Nb-13Zr легуре

Површински слојеви Ti-13Nb-13Zr легуре су током озрачивања апсорбовали део енергије што је довело до хемијских и морфолошких промена на површини. На основу добијених резултата јасно је да су хидродинамички ефекти уочени на површини испитиваних материјала на бази Ti у централним и периферним зонама подручја кратера (слике 8.23 и 8.24) резултат високих температура, које се постижу брзим загревањем одређеног дела површине [140]. Поред тога, добијени резултати указују на то да је дејство ласерског зрачења на површину материјала довело до побољшања храпавости површине (слика 8.25).

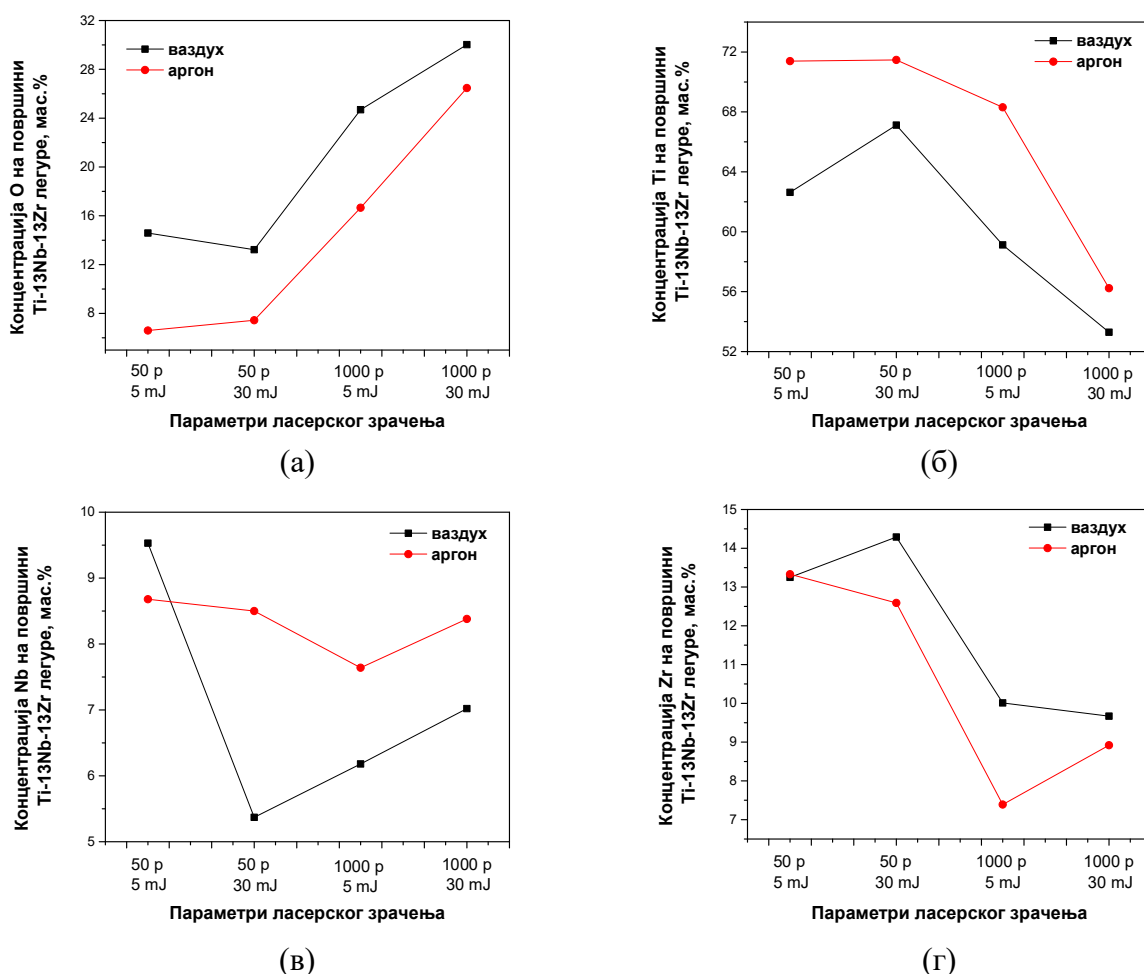


Слика 8.25. Површинска храпавост Ti-13Nb-13Zr легуре у функцији од параметара ласерског зрачења на ваздуху и у атмосфери аргона.

Наиме, током озрачивања Ti-13Nb-13Zr легуре повећање енергије ласерског импулса је резултирало повећањем храпавости површине. Повећање броја акумулираних импулса такође је изазвало повећање храпавости површине при чему највећа вредност површинске храпавости испитиване легуре износи 2,69 µm. Наиме, добијени резултати су такође показали да је повећање храпавости површине израженије након ласерског зрачења у атмосфери аргона. Повећање површинске храпавости имплантних материјала погодно је због побољшања његове биоинтеграције, и самим тим може умањити могућност одбацивања имплантних материјала након његове хируршке имплантације у људско тело [28,34]. Као што су показали Н.Е. Gotz и сарадници [288] у њиховој студији, повећана храпавост површине и текстура металног биоматеријала утиче на побољшање приањања ћелија,

контакта кости и имплантних материјала и биомеханичке интеракције. Штавише, њихова студија [288] је показала да иако ласерски индуковане површинске поре (кратери) са пречником од најмање 100 μm могу послужити за формирање остеона у транскортикалном моделу зеца, процес ремоделирања кости унутар пора је одложен због смањене механичке стабилности, која се јавља у малим порима. Дакле, параметре ласерског зрачења треба оптимизовати на такав начин да се обезбеди добијање већих површинских пора ($\sim 300 \mu\text{m}$) што ће резултирати већим контактом кости и имплантног материјала и већом механичком стабилношћу у првим недељама након имплантације.

Варијације у хемијском саставу површине кратера, формираних на површини Ti-13Nb-13Zr легуре, у зависности од примењених услова зрачења, анализирани су помоћу EDS технике и приказане на слици 8.26. Формирање оксида у ласерски модификованом подручју је аналитички потврђено, док присуство азота на површини испитиване легуре на бази Ti није детектовано након ласерског зрачења у ваздуху. Након озрачивања површине Ti-13Nb-13Zr легуре (слика 8.26а), може се запазити да се у присуству ваздуха садржај кисеоника мења у зависности од енергије ласерског импулса и времена озрачивања и то на такав начин да се са повећањем вредности енергије, садржај кисеоника смањује (слике 8.26б, 8.26в и 8.26г). Повећање броја акумулираних импулса је пак резултирало повећањем површинске концентрације кисеоника. Приликом озрачивања у атмосфери аргона је уочена другачија тенденција и са повећањем енергије и броја акумулираних импулса долази и до повећања садржаја кисеоника, као и дубина кратера. Међутим, у струји аргона је и садржај кисеоника мањи него садржај кисеоника у ваздуху.



Слика 8.26. EDS анализа површине Ti-13Nb-13Zr легуре након ласерске модификације на ваздуху и у струји аргона: (а) концентрација О, (б) концентрација Ti, (в) концентрација Nb и (г) концентрација Zr на површини легуре.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Штавише, током озрачивања легуре Ti-13Nb-13Zr на ваздуху, такође се примећује да садржај кисеоника варира како се мења интензитет енергије ласерског импулса. Наиме, EDS анализа је несумњиво показала да се повећањем енергетске вредности ласерског зрака садржај кисеоника смањује. Међутим, током зрачења у аргону уочен је потпуно супротан тренд и повећана енергија ласерског импулса је резултирала повећањем садржаја кисеоника на површини легуре. Такође, евидентно је да се формирани површински оксидни филм састоји од Ti- и Nb-оксида и да је повећање енергије ласерског импулса изазвало повећање садржаја Nb-оксида у области оштећења. Y. Torres и сарадници [297] су показали да у случају Ti-6Al-4V легуре, која је подвргнута ласерском третману у комбинацији са различитим хемијским и термохемијским третманима (нагризање и хемијска оксидација), могло ефикасно утицати на формирање стабилног слоја титан-оксида и самим тим побољшати биоактивност површине.

С друге стране, у атмосфери аргона, када се повећава енергија ласерског импулса повећава се и дубина кратера, али се садржај кисеоника смањује при истом броју акумулираних импулса. Са повећањем броја акумулираних импулса долази до повећања концентрације кисеоника на површини легуре. Међутим, са истовременим повећањем енергије концентрација кисеоника опада док се концентрација титана повећава. Током озрачивања површине легуре на ваздуху, када се повећава енергија ласерског импулса повећава се и дубина кратера, али и садржај кисеоника при истом условима озрачивања. Повећање садржаја кисеоника, а смањење садржаја титана је последица повећања броја акумулираних импулса, односно времена озрачивања и енергије. Последиčno, након ласерског зрачења у аргону, садржај кисеоника у анализираном подручју кратера био је нижи од садржаја кисеоника уоченог после зрачења на ваздуху што сугерише бољу отпорност према оксидацији површине материјала озрачене на ваздуху.

Профилметријском анализом површине Ti-13Nb-13Zr легуре испитане су настале морфолошке промене у области интеракције материјала са ласерским зраком. Уклањање материјала са површине испитиване легуре (аблација), његова прерасподела и површинске промене при деловању различитих енергија ласерског импулса и броја акумулираних пулсева разматрају се како би се открио утицај параметара ласерског зрачења на укупну запремину формираних површинских кратера. У зависности од количине упадног зрачења, која је апсорбована од стране површине материјала приликом интеракције ласерског зрачења са легуром, могу се одредити величине ефекта које ће ласерско зрачење изазвати на површини мете. На основу добијених резултата, може се закључити да су ласером изазване морфолошке структуре утицале на параметре оштећења настале интеракцијом пикосекундног ласерског зрачења. Штавише, варијација параметара ласерског зрачења је довела до варијације дубине кратера и висине избаченог материјала што је утицало на промене у запремини оштећене области (табела 8.9). Приказани резултати указују да се са повећањем излазне енергије повећава дубина формираних кратера и самим тим и запремина кратера и нагомиланог материјала око њега током зрачења на ваздуху и у аргону. Такође, може се приметити да се и повећањем броја акумулираних импулса повећава запремина кратера и области око њега током зрачења на ваздуху. Међутим, у атмосфери аргона се примећује да, при малим енергијама зрачења, повећање броја акумулираних импулса смањује запремину материјала избаченог из кратера током процеса аблације зато што је већи степен прерасподеле материјала у односу на аблацију, односно већа количина материјала се задржава унутар области деловања ласерског зрачења док је мања количина избачена на површину материјала.

На основу приказаних резултата у табели 8.9, може да се уочи да је уклањање материјала са површине мете израженије током зрачења у атмосфери аргона, с обзиром на то да је постигнута већа запремина оштећене области ($7,18 \times 10^{+14}$) у односу на озрачивање на ваздуху ($6,96 \times 10^{+14}$) иако су уочене разлике веома мале.

Табела 8.9. Запремина оштећене области Ti-13Nb-13Zr легуре у функцији од параметара ласерског зрачења.

Гасна атмосфера	Енергија ласерског импулса, mJ	Време озрачивања, s	Број акумулираних пулсева	Запремина модификоване зоне, mm ³
ваздух	5	5	50	$3,98 \times 10^{+13}$
	30			$2,37 \times 10^{+14}$
	5	100	1000	$2,74 \times 10^{+14}$
	30			$6,96 \times 10^{+14}$
аргон	5	5	50	$1,64 \times 10^{+14}$
	30			$3,48 \times 10^{+14}$
	5	100	1000	$1,09 \times 10^{+14}$
	30			$7,18 \times 10^{+14}$

8.2.3. Ласерска модификација површине Ti-45Nb легуре

Током интеракције ласерског зрака и металног материјала, значајна количина енергије се апсорбује металном површином. Као одговор на енергију апсорбовану у области деловања ласерског зрака на површину материјала, поменута област се модификује и промене површинске хемије и морфологије се јављају без утицаја на микроструктурне карактеристике целокупног металног материјала иако модификација микроструктуре може настати у самој зони дејства ласерског зрака. У зависности од услова зрачења, интеракција ласерског зрака са површином материјала може бити праћена сублимацијом и аблацијом материјала. Наиме, током апсорпције ласерске енергије, материјал се загрева, испарава или сублимира што резултира прерасподелом и аблацијом материјала, као и стварањем плазме изнад површине материјала. Одабир оптималних параметара ласерске обраде материјала резултирао би добијањем жељених површинских карактеристика, које могу довести до побољшане интеракције имплантних материјала са био-окружењем, повећања степена квашења њихове површине у физиолошким условима и успешног процеса остеоинтеграције.

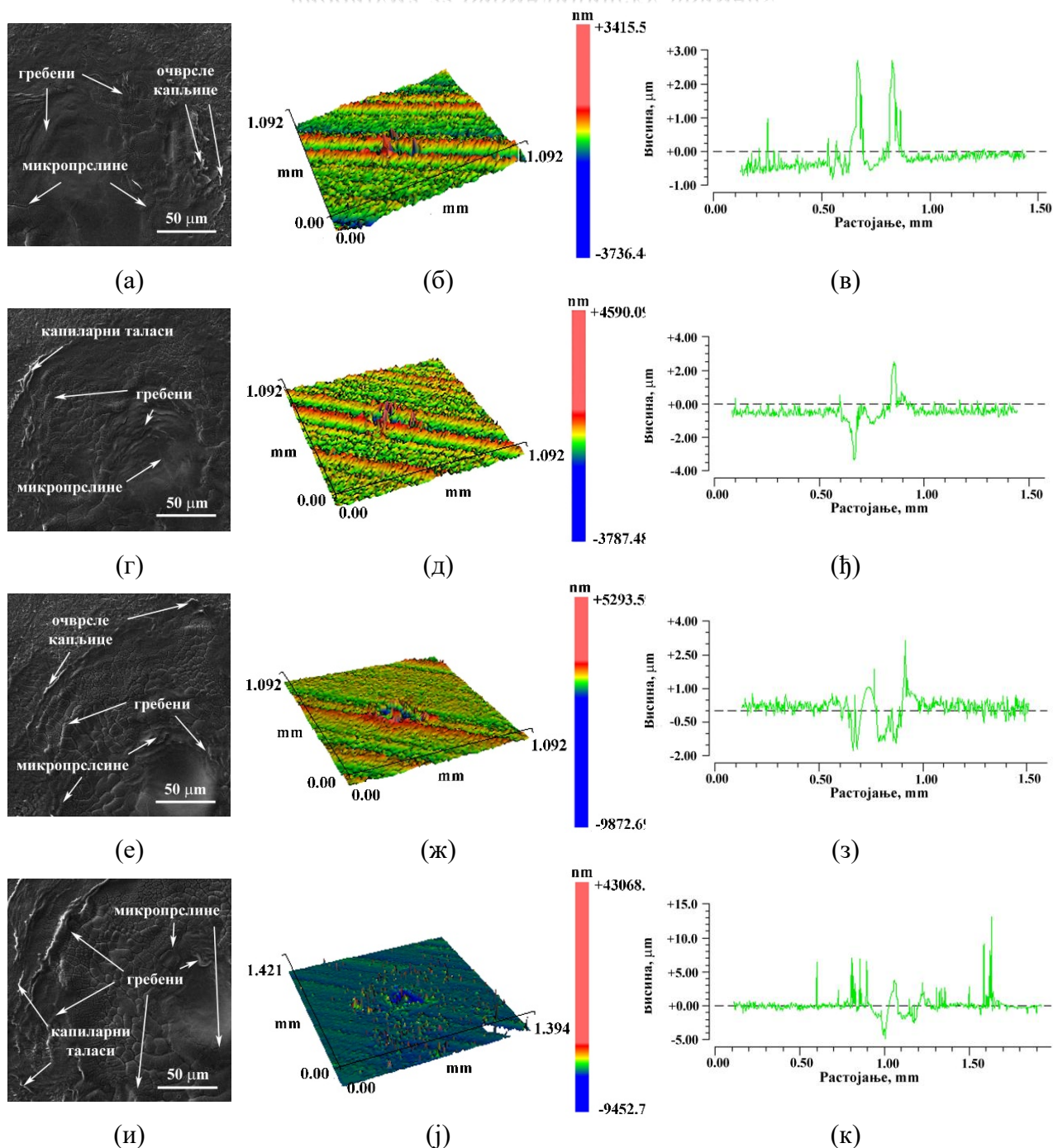
8.2.3.1. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре

Код истраживања дејства ласерског зрачења на материјале изазов је проучити процесе до којих долази током интеракције ласерског зрачења са површином, као и резултујуће ефекте високих температура и кратких времена одвијања пратећих процеса.

8.2.3.1.1. Ласерска модификација на ваздуху

Контролисањем главних параметара ласерске обраде, као што су енергија зрачења и број акумулираних импулса, може се произвести низ ефеката на површини крупнозрне Ti-45Nb легуре што се може уочити на сликама 8.27 и 8.28. Поменуте површинске структуре се могу класификовати као: а) ласерски индуковане периодичне површинске структуре, б) гребени и в) очврсле капљице и капиларни таласи. Поред тога, уочљиво је и присуство микропрелина унутар формираног кратера, на његовој периферији и у истопљеној и очврслој области око кратера као последица интеракције ласерског зрака и површине легуре. Све наведене површинске структуре су резултат загревања и топљења површине мете током ласерског озрачивања, брзог хлађења истопљеног материјала након престанка дејства ласера, као и аблације материјала, што је у складу са доступним литературним подацима. М.С. Trtica и сарадници [26] утврдили су да главни процеси одговорни за формирање гребена и стубова на површинама титана укључују топљење, поновно очвршћавање материјала које утиче на храпавост површине у раној фази и аблације током касне фазе формирања површинских структура.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

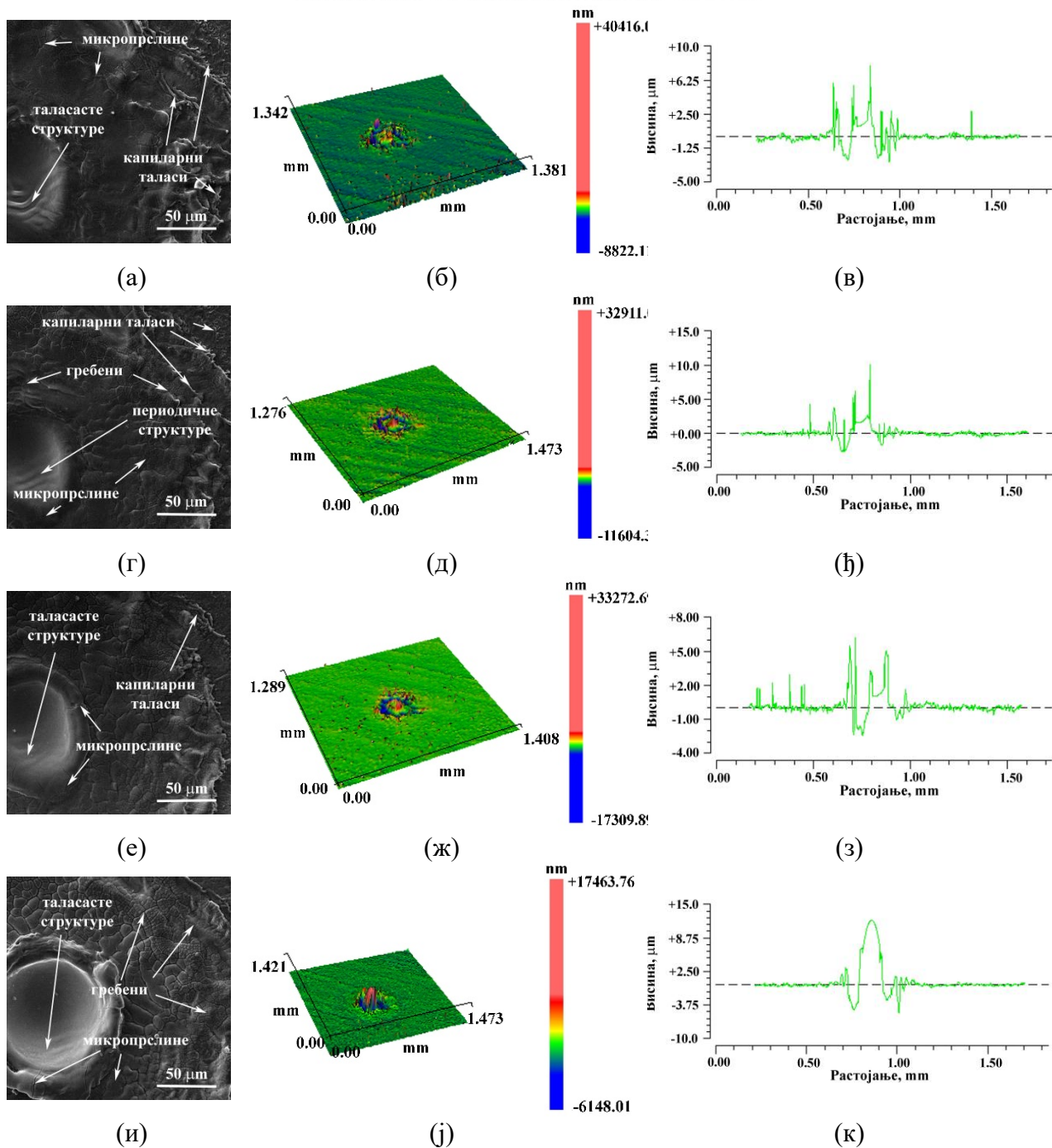


Слика 8.27. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(j) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 5 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(j),(к) 300 акумулираних импулса.

Морфолошке промене које су настале интеракцијом ласерског зрачења са површином мете на ваздуху приказане су на слици 8.27. Након дејства ласерског импулса од 5 mJ долази до формирања оштећења на површини мете са релативно глатким централним делом, што сугерише да апсорпција упадног зрачења није била довољно велика да изазове интензивно загревање и топљење материјала, слике 8.27а и 8.27б. Међутим, топљење и брзо хлађење материјала су условили појаву микропрелина и хидродинамичких ефеката у облику гребена и очврслих капљица у истопљеној и очврслој области око оштећења насталог дејством ласерског снопа, као што је представљено на слици 8.27а. Са друге стране, резултати тродимензионалне и линеарне профилометријске анализе, који су приказани су на сликама

8.27б и 8.27в, показују да при енергији од 5 mJ и малом броју акумулираних импулса оштећења на површини мете имају скоро површински карактер на шта указују дубина оштећења, њен пречник и висина избаченог материјала на површину. Те вредности су износиле 0,8 μm , 250 μm и $\sim 1,0 \mu\text{m}$, редом. Повећање броја акумулираних импулса је изазвало значајније топљење материјала, као и избацивање веће количине материјала на површину мете током ласерске интеракције што се може видети на сликама 8.27г и 8.27д. Са слике 8.27г се може приметити израженије присуство микропрелина унутар кратера, као и таласастих гребена и очврсlih капљица. Са повећањем броја акумулираних импулса повећава се и дубина и пречник оштећења у облику кратера (3,00 μm и 300 μm) и висина избаченог материјала (2,50 μm) што је представљено на сликама 8.27д и 8.27ђ. Даље повећање броја акумулираних импулса је довело до појаве израженијих морфолошких промена, слике 8.27е-з. У истопљеној и очврслој области на површини мете могу се уочити хидродинамички ефекти у облику таласастих гребена и капиларних таласа, као и израженије микропрелине унутар и око самог кратера, слика 8.27е. Уочене површинске промене указују на то да је топљење материјала резултовало већом аблацијом материјала, с обзиром на то да се на слици 8.27ж може приметити присуство очврског нагомиланог материјала око формираног кратера. Такође, на слици 8.27з се могу видети димензије и облик формираног кратера при чему је његова дубина износила 2,00 μm , пречник 300 μm , а висина избаченог материјала дејством ласерског зрачења на површину мете 3,00 μm . Након озрачивања површине испитиване легуре ниском енергијом ласерског импулса и великим бројем акумулираних импулса (300 импулса) могу се приметити изузетно изражена површинска оштећења у облику сферичних кратера, која су формирана у централној области интеракције ласерског снопа и мете, уз присуство микропрелина, таласастих структура у облику гребена и капиларних таласа (слика 8.27и). Осим тога, озрачивање површине мете са 5 mJ и 300 акумулираних импулса је изазвало формирање површинских оштећења са израженијим променама у њиховим димензијама (слике 8.27ј и 8.27к). Наиме, добијене су највеће вредности степена оштећења по дубини мете од $\sim 5,0 \mu\text{m}$ и пречнику мете од 450 μm , као и висине избаченог материјала од 13,0 μm (слика 8.27к) што указује на то да је број акумулираних импулса у великој мери утицао на морфолошке промене третиране површине. Осим тога, са слике 8.27 се може приметити да се пречник оштећења, изазваног зрачењем површине мете, креће у опсегу од 350-450 μm у зависности од броја акумулираних импулса. М. Trtica и сарадници [26] поредили су ласерску модификацију површине легуре Ti изведене у гасовитој (ваздух) и течной (вода) средини и дошли су до закључка да је дубина оштећења третираног материјала доста израженија у води у односу на ваздух уз присуство веће количине дефеката на површини. Такође, појава ласером индукованих периодичних површинских структура се примећује на површини узорка третираних у обе средине, али се у води региструје само при ниским импулсима. Хидродинамички ефекти и микропрелине су присутни на површини материјала третираног у ваздуху, док након третмана у воденој средини практично нису присутни што омогућава директно сакупљање наночестица Ti на површини [26]. Наиме, истраживања М. Trtice и сарадника [26] су показала да модификација површине материјала на ваздуху може бити добар избор када је у питању структурирање површине Ti импланта са стварањем веома грубе, храпаве површине имплантних материјала на бази Ti што позитивно утиче на биокомпатибилност и остеоинтеграцију импланта. Ваздух као атмосфера у којој се врши ласерско зрачење површине материјала је изузетно пожељан параметар процеса озрачивања имплантних материјала са становишта поспешивања процеса оксидације, која подстиче биоактивност површине. Такође, појава плазме током озрачивања легуре на бази Ti у обе средине током истраживања приказаних у [26] указује на релативно високе температуре, које се стварају на површини, чиме се обезбеђује ефекат стерилизације и чиста површина материјала.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



Слика 8.28. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(j) 3D и (в),(б),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 15 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(б) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(j),(к) 300 акумулираних импулса.

Када је у питању ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре на ваздуху испитивана у оквиру ове дисертације примећено је да се након повећања енергије ласерског импулса могу уочити карактеристична површинска оштећења настала интеракцијом ласерског зрачења са метом представљена на сликама 8.28а-ђ. Такође, запажа се присуство микропрслина, као и хидродинамичких ефеката у облику периодичних таласастих структура, гребена и капиларних таласа у истопљеној и очврслој области на површини мете (слике 8.28а и 8.28г). Међутим, ласерско озрачивање већом излазном енергијом је изазвало и значајне промене просторних параметара површинског оштећења попут дубине и пречника кратера, као и висине нагомиланог материјала. При зрачењу са 50

и 100 акумулираних импулса дубина кратера износила је 2,0 μm , пречник 300 μm , док је висина нагомиланог материјала била 6,5 μm и 3,0 μm , редом (слике 8.28в и 8.28ђ). Даље, са повећањем броја акумулираних импулса, а самим тим и продужењем времена озрачивања површине испитиваног материјала, дошло је до израженијих морфолошких промена што се може видети на сликама 8.28е-к. При већем броју акумулираних импулса могу се уочити истопљене области са јасно видљивим микропрелинама, периодичним таласастим структурама унутар кратера, гребенима и капиларним таласима у очврслој области око кратера (слике 8.28е и 8.28и). Стварања површинских структура у центру области интеракције се приписује локалном топљењу и брзом очвршћавању базена истопљеног материјала. Осим тога, са повећањем броја акумулираних импулса до 150, дубина кратера се смањила на 2,0 μm , док се висина избаченог материјала повећала ($\sim 5 \mu\text{m}$) што је видљиво на сликама 8.28ж и 8.28з. Даље повећање броја акумулираних импулса током ласерског озрачивања је проузроковало формирање испупчења у централном делу кратера због појаве значајније аблације материјала при чему висина избаченог материјала одговара висини испупчења и износи $\sim 12,0 \mu\text{m}$ (слике 8.28ј и 8.28к). Кратер формиран током третмана излазном енергијом од 15 mJ и 300 акумулираних импулса, слика 8.28к, се одликује дужином од 4,0 μm . Такође, ширина кратера креће се у опсегу од 450 - 500 μm , што указује на формирање израженијих оштећења на површини мете са применом веће енергије ласерског импулса што је у сагласности са FE-SEM запажањима (слике 8.28а, 8.28г, 8.28е и 8.28и). Осим тога, ласерска модификација легуре је под описаним условима била праћена и појавом плазме изнад површине мете што је утицало на слабију апсорпцију енергије на површини без обзира на већи интензитет ласерског зрачења током интеракције са површином материјала.

8.2.3.1.2. Ласерска модификација у струји аргона

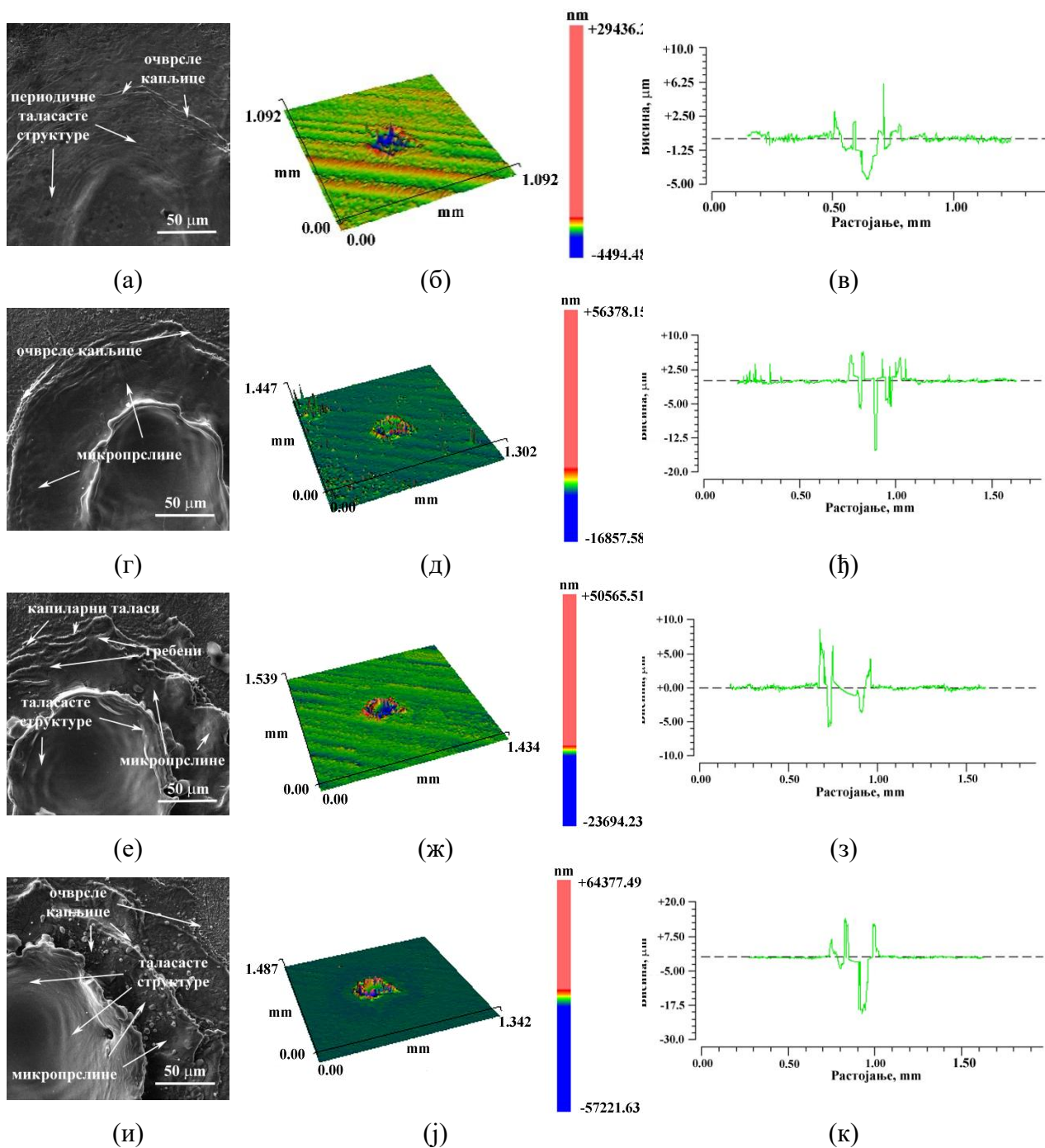
Током интеракције ласерског зрачења са површином имплантног материјала (мете) у атмосфери аргона део енергије се рефлектује, а део се апсорбује. Енергија ласера, коју апсорбује површински слој мете, је проузроковала различите термичке процесе, као што су загревање, топљење, испаравање материјала, аблација материјала и формирање плазме изнад површине мете, слика 8.29.

FE-SEM микрофотографије коришћене су за анализу морфолошких промена на површини Ti-45Nb легуре индукованих ласерским зрачењем. Апсорбована енергија се делимично претвара у термичку енергију, која генерише низ ефеката при чему је интеракција ласерског зрачења са површином мете резултирала формирањем површинских кратера, слике 8.29а и 8.29б. Такође, на површини је утврђено присуство хидродинамичких ефеката у облику очврслих капљица и периодичних таласастих структура, као што је представљено на слици 8.29а. Интеракција ласерског зрачења са површином мете изазвала је појаву одређених неправилности, као што су удубљења (кратери) и испупчења (површинске структуре). На сликама 8.29б и 8.29в се могу видети топографске промене и изнад и испод површине мете настале у атмосфери аргона и запажа се да је мала енергија ласерског зрачења довела и до топљења и до избацивања материјала при чему димензиони однос удубљења и испупчења није једнак, с обзиром на то да је висина избаченог материјала 6,25 μm , а дубина и пречник око 4,0 μm и 300 μm , редом. Са повећањем броја импулса дошло је до већег степена аблације материјала и нагомилавања веће количине материјала, као и до појаве микропрелина на периферији кратера и у истопљеној области око кратера (слике 8.29г и 8.29д). Такође, повећање броја акумулираних импулса довело је до формирања израженијег и дубљег површинског оштећења у облику кратера дубине 15,0 μm , као последица веће брзине аблације (слике 8.29ђ). Осим тога, дошло је и до израженог избацивања материјала, који се акумулирао на периферији кратера достижући висину од 6,5 μm , при чему се вредност пречника оштећеног подручја није мењала. Са друге стране, кратер са хидродинамичким ефектима у облику таласастих структура и гребена, као и капиларних таласа се може приметити након даљег повећања броја акумулираних импулса (слика 8.29е). Поменути површински дефекти су настали као резултат избаченог истопљеног материјала на површину

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

мете, који је брзо очврснуо услед опадања интензитета ласерског зрачења у односу на централни део деловања ласерског снопа. Такође, повећање броја акумулираних импулса је резултирало појавом израженијих површинских неправилности, као што је и представљено на сликама 8.29е и 8.29ж. Наиме, вредности дубине и пречника удубљења, као и висина избаченог материјала на површину мете износиле су 6,0 μm , 300 μm и 9,0 μm , редом, при зрачењу са 150 акумулираних импулса (слика 8.29ж). Са 300 акумулираних импулса, интеракција ласерског зрачења са површином мете је проузроковала израженије морфолошке промене, које се јасно могу видети на сликама 8.29и и 8.29ј. Поред аблације материјала, дошло је и до испаравања материјала што је утицало на формирање таласастих структура унутар кратера, и очврслих капљица у истопљеној области око кратера (слика 8.29и). Такође, присуство микропрслина је запажено у области око зоне оштећења површине мете. Даље повећање броја акумулираних импулса је довело до повећања димензија површинских неправилности, које се огледају у формирању кратера дубине 18,0 μm , док је висина избаченог материјала нагомиланог на периферији кратера износила 15,0 μm , што се може и видети на сликама 8.29ј и 8.29к. Међутим, озрачивање површине мете са великим бројем акумулираних импулса није имало велики утицај на димензије пречника формираног кратера (300 μm).

Повећањем енергије ласерског импулса формирали су кратери са већом облашћу истопљеног и очврслог материјала унутар и око њих уз присуство микропрслина, слике 8.30. Загревање и топљење материјала је проузроковало појаву гребена на периферији и око кратера, као и очврслих капљица у пределу изван области ласерске интеракције (слике 8.30а и 8.30б). Осим тога, повећање енергије ласерског импулса је изазвало стварање кратера дубине 10,0 μm са пречником од 300 μm при чему је висина површинских неправилности одстрањеног материјала приближно 75,0 μm што се може видети на слици 8.30в. Са даљим повећањем броја акумулираних импулса на 100 формирали су се кратери у централној зони интеракције ласерског зрачења и површине мете, као и микропрслине што се може видети на слици 8.30г. Могу се запазити и хидродинамички ефекти у облику очврслих капљица микронских димензија у области око централне зоне интеракције као резултат одвијања процеса рекристализације. Такође, озрачивање површине мете високом енергијом и већим бројем акумулираних импулса, поред повећања дубине и пречника кратера на 12,0 μm и 350 μm , редом, је изазвало и смањење висине површинских неправилности, која су настала због очвршћавања истопљеног избаченог материјала, и износила је приближно 7,0 μm (слике 8.30д и 8.30ђ). Даље повећање броја акумулираних импулса је проузроковало израженије морфолошке промене на површини мете уз формирање хидродинамичких ефеката у облику таласастих структура и очврслих капљица у истопљеној области материјала (слике 8.30е-к). Може се приметити и да се фронт истопљеног материјала кретао изван централне области интеракције што је изазвало нагомилавање материјала на периферији површинских оштећења (слике 8.30е и 8.30и). Наиме, на сликама 8.30ж и 8.30ј могу се запазити осцилације у текстури кратера настале већим бројем акумулираних импулса током зрачења са јасно израженим висинама избаченог материјала. Интеракција ласерског зрачења и површине мете је проузроковала настајање израженијих морфолошких неправилности при истој енергији озрачивања (слике 8.30ж и 8.30ј). Наиме, висина избаченог материјала достиже 20,0 μm и 12,5 μm за вредности 150 (слика 8.30з) и 300 (слика 8.30к) акумулираних импулса, редом. Осим тога, степени оштећења по дубини материјала, настали током површинског зрачења са 150 и 300 акумулираних импулса, достигли су вредности од 22,0 μm и 16,5 μm , редом, што се може видети на сликама 8.30з и 8.30к. Поменути резултати указују на то да применом максималног броја акумулираних импулса долази до смањења дубине кратера, као и висине избаченог материјала услед израженије прерасподеле материјала [283].

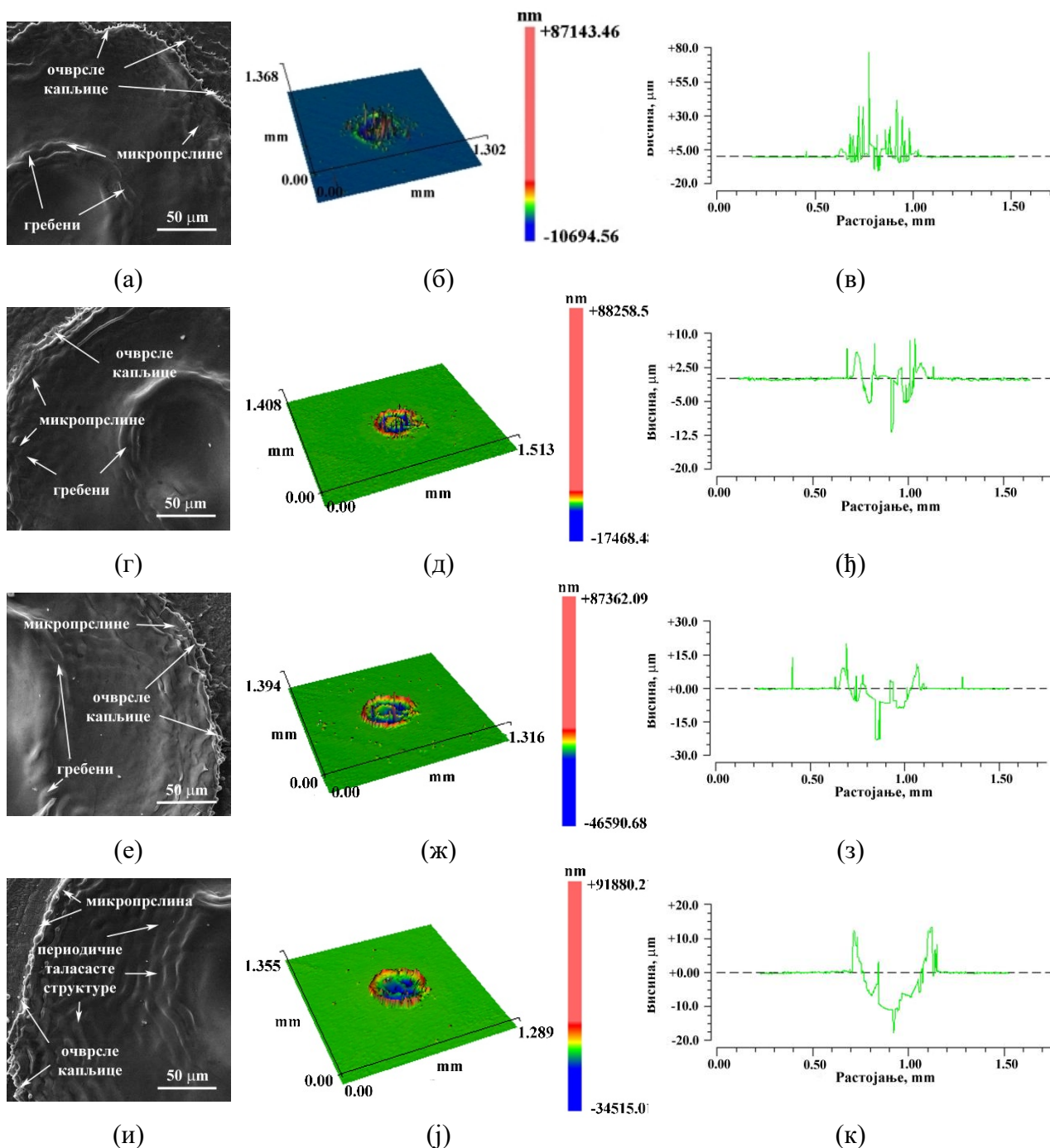


Слика 8.29. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 5 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Добијени резултати су у сагласности са радом, који су објавили М. Trtica и сарадници [286], где су показали да се са различитим ласерским флуенсама подстичу специфичне морфолошке промене на површини титана. Они су у свом истраживању [286] приметили да третирање Ti при високим интензитетима доприноси формирању кратера великих димензија већ после неколико импулса, а како се импулси повећавају долази до стварања површинских кратера са периодичном структуром што повећава површинску храпавост материјала и повољно утиче на биоинтеграцију имплантних материјала на бази титана. Међутим, М. Berežnai и сарадници [24] су показали у свом раду да је приликом интеракције ласерског зрачења са површином материјала дошло до топљења и испаравања материјала и самим тим

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

и до аблације. Плазма, која се формирала изнад површине материјала, је изазвала избацивање растопљеног материјала као радијални хидродинамички ток, као и формирање додатних кружних микроструктура на ивицама кратера што представља непогодан ефекат, јер се ивице могу одвојити од површине материјала током поступка имплантације и контаминирати околна биолошка ткива [24].



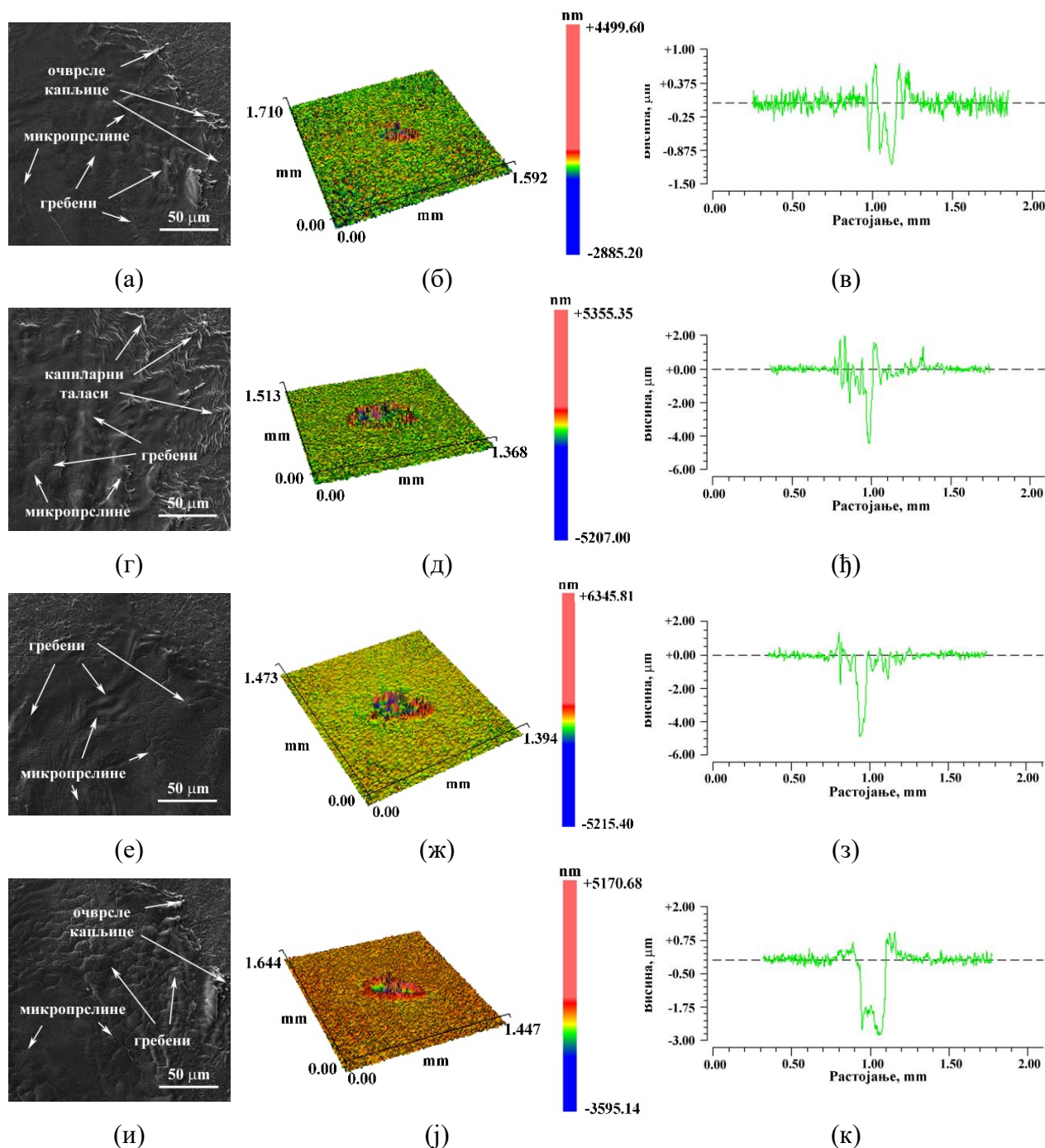
Слика 8.30. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 15 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

На основу приказаних резултата FE-SEM и профилометријске анализе, закључује се да је интеракција ласерског зрачења са површином крупнозрне Ti-45Nb легуре у атмосфери

аргона резултирала формирањем израженијих морфолошких промена у односу на промене настале зрачењем површине легуре на ваздуху.

8.2.3.1.3. Ласерска модификација у струји азота

Топографија морфолошких промена, које су настале на површини крупнозрне Ti-45Nb легуре услед деловања ласерског зрачења у струји азота, показује зависност од енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса, слике 8.31 и 8.32.



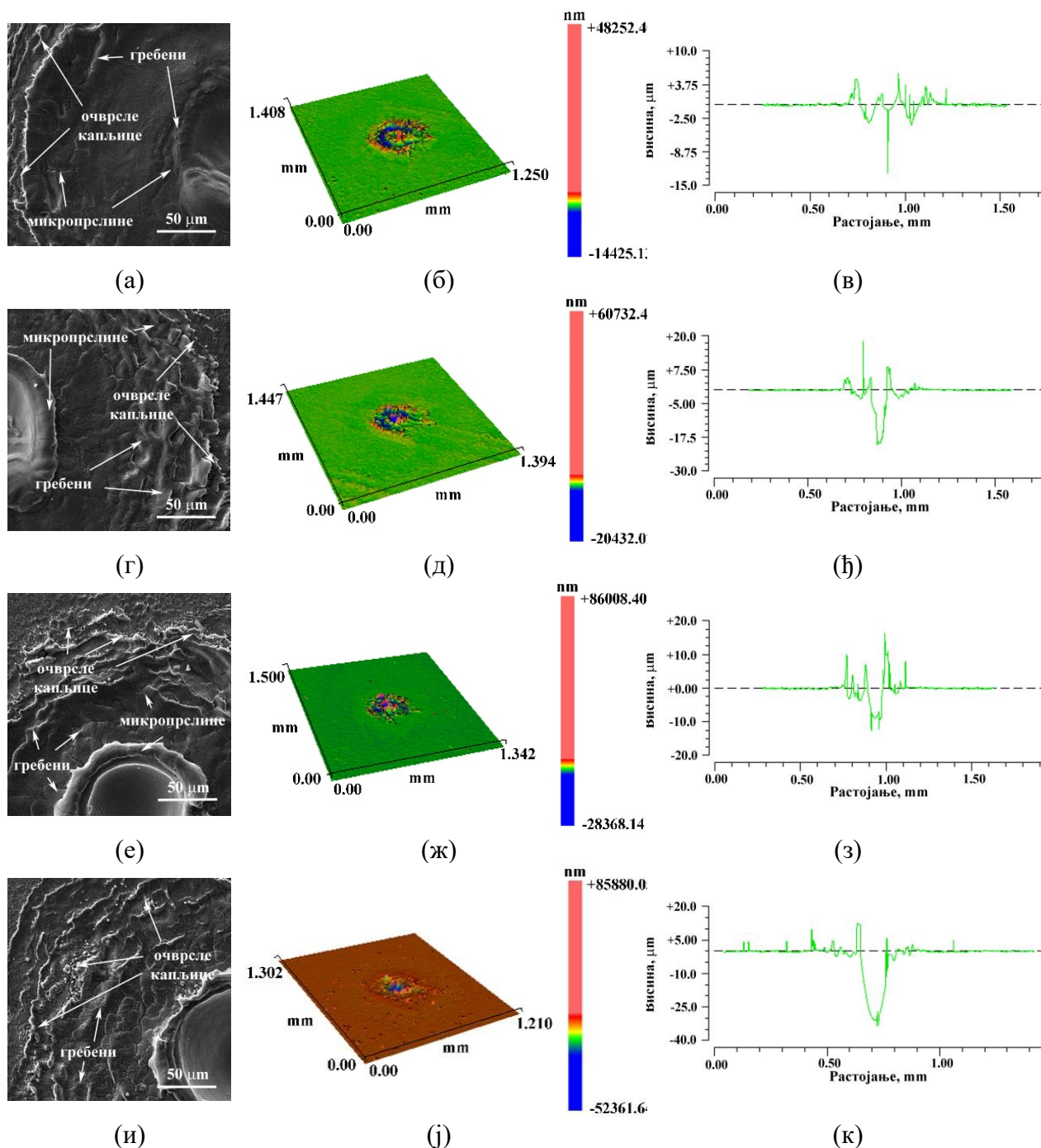
Слика 8.31. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери азота енергијом од 5 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

При ниској енергији ласерског импулса са малим бројем акумулираних импулса отисак ласерског снопа има скоро површински карактер, што указује на то да утицај наведених параметара ласерског зрачења није био довољан да се на површини мете формира кратер (слика 8.31а). Такође, ниска енергија и низак број акумулираних импулса су изазвали стварање микропрелина у центру оштећене области настале ласерском интеракцијом, као и хидродинамичке ефекте у облику гребена и очврсlih капљица унутар и око оштећења. На сликама 8.31б и 8.31в се може запазити да избачени материјал достиже максималну висину од 0,80 μm , као и да су дубина и пречник формираног оштећења износили 1,20 μm и 250 μm , редом. Штавише, кратери настају када је апсорпција енергије довољно велика да доведе до јонизације и повратног притиска формиране плазме што се манифестује избацивањем одређене количине материјала на површину мете, као што је представљено на сликама 8.31г и 8.31д. Повећање броја акумулираних импулса је изазвало генерисање хидродинамичких ефеката у облику гребена и капиларних таласа у истопљеној области насталој као последица ласерске интеракције, као и формирање кратера дубине 4,25 μm са пречником од 300 μm што се може видети на слици 8.31ђ. Такође се може уочити да висина избаченог материјала у централној озраченој области достиже 2,0 μm . Са друге стране, већи број акумулираних импулса проузроковао је интензивније топљење материјала и формирање израженијих микропрелина и хидродинамичких форми (слике 8.31е-к). Слика 8.31е показује истопљени материјал у центру оштећене области где се на њеној периферији може уочити присуство таласастих структура у облику гребена, који су резултат хлађења течне фазе. Повећање на 150 акумулираних импулса током озрачивања површине узорка испитиване легуре је довело до повећања дубине кратера на 4,80 μm иако нису видљиве промене пречника кратера (слике 8.31ж и 8.31з). Међутим, може се приметити смањење висине избаченог материјала из централне области деловања ласерским зрачењем (1,30 μm). Даље, зрачењем површине мете енергијом од 5 mJ са највећим бројем акумулираних импулса дошло је до појаве израженијих површинских ефеката у облику гребена и очврсlih капљица у истопљеној области материјала, као и појаве микропрелина на периферији формираног кратера, слика 8.31и. Међутим, на 3D (слика 8.31ј) и линеарним (слика 8.31к) профилима може се приметити да је максималан број импулса током зрачења површине мете изазвао смањење дубине кратера и висине одстрањеног материјала из централне озрачене области које достижу вредности од 2,90 μm и 1,00 μm , редом, при чему се пречник формираног кратера није мењао са повећањем броја акумулираних импулса.

Морфолошке промене настале зрачењем излазном енергијом од 15 mJ представљене су на слици 8.32. Повећање енергије ласерског импулса проузроковало је загревање и топљење материјала уз формирање кратера и истопљених области око њега, које изгледају као да су се стопиле са местом удара ласерског снопа (слике 8.32а и 8.32б). Поређењем резултата добијених током озрачивања површине легуре у атмосфери азота приказаних на слици 8.32, може се запазити да је већа висина избаченог материјала добијена при повећању енергије ласерског импулса уз исти број акумулираних импулса (5,0 μm). Већа енергија ласерског импулса проузроковала је израженије морфолошке неправилности површине при чему су вредности дубине и пречника кратера достигле 13,5 μm и 350 μm , редом (слика 8.32в). Међутим, интеракција ласера са површином мете у атмосфери азота са 100 и 150 акумулираних импулса је довела до специфичних морфолошких промена, које су приказане на сликама 8.32г-з. Наиме, већа излазна енергија је довела до појаве израженијих површинских микроструктура и микропрелина на површини мете унутар и око кратера. Присуство гребена и очврсlih капљица у истопљеној области материјала, које се шире по површини и попримају облик капиларних таласа, јасно су видљиви на сликама 8.32г и 8.32е. Даље повећавање броја акумулираних импулса је изазвало већи степен аблације у односу на испаравање материјала, што је утицало на ширење истопљеног материјала изван централне области зрачења материјала (слике 8.32д и 8.32ж). Осим тога, дубина формираног кратера и висина избаченог материјала након озрачивања површине мете са 100 акумулираних импулса износила је 18,0 μm (слика 8.32ђ), док су озрачивањем са 150 акумулираних

импулса дубина кратера и висина одстрањеног материјала аблацијом достигле вредност од $12,5 \mu\text{m}$ и $17,0 \mu\text{m}$, редом (слика 8.32з). Такође, може се приметити да варијација параметара ласерског зрачења није имала утицаја на пречник кратера ($300 \mu\text{m}$).



Слика 8.32. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери азота енергијом од 15 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Хидродинамички ефекти у облику капиларних таласа могу се приметити након интеракције ласерског зрака и површине мете при 15 mJ енергије ласерског импулса уз 300 акумулираних импулса (слика 8.32и). Такође, озрачивање са високом излазном енергијом и великим бројем акумулираних импулса је резултовало стварањем кратера и истопљених области око њега након очвршћавања материјала, који заузимају већу запремину површине

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

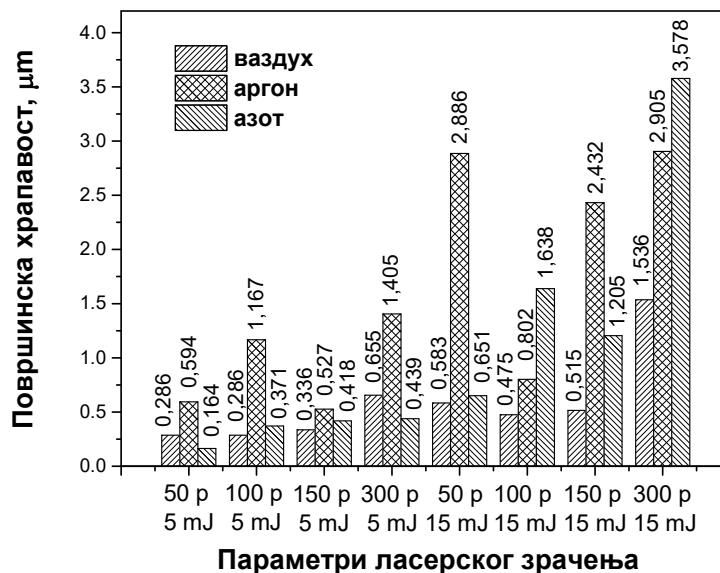
мете. На сликама 8.32и и 8.32ј јасно су видљиви површински ефекти у облику гребена и очврслих капљица у центру и на периферији оштећене области ласерским зрачењем, који представљају ток истопљеног и накнадно очврслог материјала. Осим тога, повећање броја акумулираних импулса на 300 импулса је резултовало појавом израженијих кратера са већим степеном оштећења по дубини материјала што се може уочити на сликама 8.32ј и 8.32к. Максимална вредност дубине формираног оштећења у централном делу озрачене области је износила приближно 30,0 μm са пречником од 300 μm и висином избаченог материјала нагомиланог око оштећене области од 12,0 μm .

Може се закључити да односи висине избаченог материјала и дубине формираних кратера нису једнаки приликом ласерске модификације крупнозрне Ti-45Nb легуре у атмосфери азота. Такође се може запазити да ласерска површинска модификација испитиване легуре у азоту није довела до формирања избочина у центру кратера, већ само до одстрањивања материјала из централне области деловања ласерског зрака, односно уочљив је већи степен процеса аблације у односу на феномен прерасподеле материјала. Сличне резултате добили су и J. Čiganović и сарадници [287], који су упоређивали морфолошке промене настале зрачењем површине материјала на бази Ti у различитим атмосферама. Коришћењем атмосфера ваздуха, кисеоника, азота и хелијума приметили су појаву различитих морфолошких својстава, што је повећало храпавост озрачене површине [298]. Колеге су у свом истраживању [287] уочили да су површинске структуре формиране озрачивањем на ваздуху и кисеонику биле глатке, периодичне и куполасте, док су оне настале озрачивањем у азоту биле некомпактне и порозне, а структуре произведене у атмосфери хелијума са доминантним присуством микро-пора и микропрслина на површини. Показало се да постизање довољно високе температуре може да изазове топљење танког површинског третираног слоја материјала као и оптички лом плазме што омогућава хемијске реакције. С друге стране, појава плазме штити површину титана од зрачења и даље загревање материјала се остварује преко саме плазме. То смањење енергије доводи до одсуства очврслих капљица, које се на ваздуху јављају на површини. С обзиром на то да је присуство хидродинамичких ефеката пожељно јер у великој мери утиче на биоинтеграцију имплантних материјала, из рада J. Čiganović и сарадника [287] се може закључити да су најповољније морфолошке промене настале озрачивањем на ваздуху и атмосфери азота. Међутим, поређењем морфологија формираних интеракцијом ласерског зрачења са површином крупнозрне Ti-45Nb легуре, може да се закључи да су при истим експерименталним условима морфолошке промене, као и промене параметара оштећења материјала, израженије након озрачивања површине мете у атмосфери аргона.

8.2.3.1.4. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства крупнозрне Ti-45Nb легуре

На слици 8.33 приказани су резултати профилометријског испитивања површинске храпавости крупнозрне Ti-45Nb легуре подвргнуте ласерској површинској модификацији. Анализа модификоване површине легуре показала је да варијација параметара ласерског зрачења, односно броја акумулираних импулса и енергије ласерског импулса, доводи до варијације храпавости површине. Повећање броја акумулираних импулса је довело до повећања храпавости површине без обзира на примењену атмосферу у којој се одвија интеракција ласерског зрачења са површином мете. Осим тога, повећање енергије ласерског импулса током озрачивања површине узорка такође је резултирало повећањем храпавости површине. Добијени резултати показују да је повећање храпавости површине, као и дубине кратера и висине избаченог материјала израженије након модификације површине у атмосфери аргона и азота у односу на ваздух. Штавише, већи степен оштећења по дубини материјала постигнут је у атмосфери азота, као и већа храпавост површине. Са слике 8.33 може да се примети да је повећање броја акумулираних импулса изазвало благи пораст вредности површинске храпавости легуре, након чега је уследило нагло повећање вредности

храпавости са додатним повећањем енергије ласерског импулса. Максимална вредност храпавости површине постигнута током зрачења на ваздуху износила је 1,536 μm , у аргону је износила 2,905 μm , док је током зрачења у азоту износила 3,578 μm . Површинска храпавост имплантних материјала је пожељна морфолошка карактеристика јер игра значајну улогу у процесу биоинтеграције импланта.



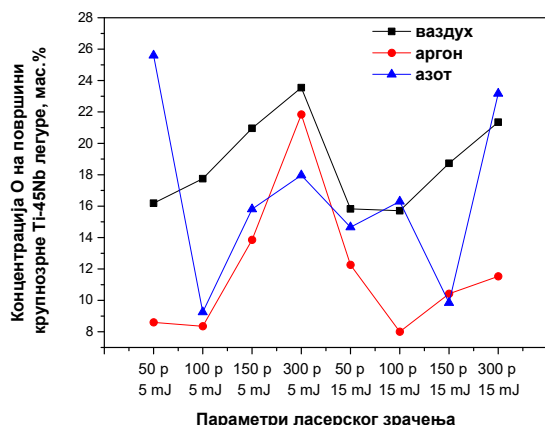
Слика 8.33. Површинска храпавост крупнозрне Ti-45Nb легуре у функцији параметара ласерског зрачења.

Осим морфолошких промена, интеракцију ласерског зрачења са површином мете прате и различите хемијске реакције. Анализирањем добијених резултата приказаних на слици 8.34, уочава се јасна промена хемијског састава површине мете након дејства ласерског зрачења. Наиме, током озрачивања површине Ti-45Nb легуре на ваздуху, повећање броја акумулираних импулса је резултовало повећањем садржаја кисеоника (слике 8.34а) и смањењем садржаја титана (слике 8.34б) и ниобијума (слика 8.34в) у централном делу озрачене области. Поред тога, када се повећа број акумулираних импулса током зрачења у атмосфери аргона и азота прво долази до повећања садржаја кисеоника, а затим до смањења истог у центру озрачене области. Садржај титана и ниобијума показују другачији тренд, прво се њихов садржај смањује, а потом повећава са повећањем броја акумулираних импулса. Такође, са повећањем енергије ласерског импулса дошло је до смањења садржаја кисеоника, а потом са додатним повећањем броја акумулираних импулса може да се примети повећање садржаја кисеоника у централној модификованој зони. На основу приказаних резултата, може се уочити да је највећи садржај кисеоника забележен током зрачења површине легуре на ваздуху, а најмањи у атмосфери аргона што указује на то да је највећи степен оксидације легуре остварен након озрачивања површине мете на ваздуху.

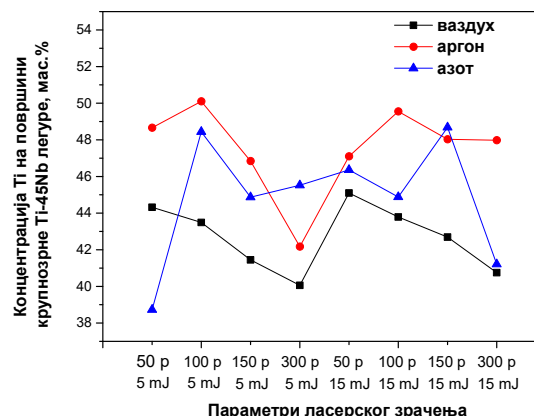
Резултати EDS анализе показују да се концентрације Ti и Nb мењају у зависности од примењене гасне атмосфере, енергије ласерског импулса и броја импулса уз повећање површинског садржаја кисеоника што указује на формирање титан- и ниобијум-оксида. Може се закључити да је првенствено дошло до формирања титан-оксида на површини крупнозрне Ti-45Nb легуре. Присуство оксида на површини имплантног материјала је повољно, јер је познато да побољшава биокомпатибилност имплантног материјала у људском организму [28,47]. Није се очекивало формирање Ti-оксида на површини мете током модификације површине легуре у атмосфери аргона и азота, међутим, EDS анализа је показала присуство кисеоника у централном делу озрачене области што значи да је дошло до формирања површинског слоја титан-оксида и ниобијум-оксида и у атмосфери аргона и

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

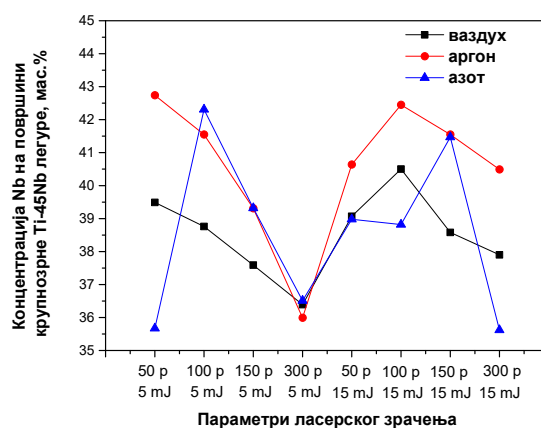
азота. Поменути резултати наводе на закључак да деловање ласерског зрачења стимулише оксидацију површине испитиваног материјала.



(а)



(б)



(в)

Слика 8.34. EDS анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након ласерске модификације на ваздуху, као и у струји аргона и азота: (а) концентрација О, (б) концентрација Ti и (в) концентрација Nb на површини материјала.

Анализирањем површинских промена, које су настале интеракцијом ласерског зрака са површином крупнозрне Ti-45Nb легуре, је разматрана и промена запремине модификоване зоне у зависности од параметара ласерског зрачења, табела 8.10. С обзиром на то да је озрачивање површине легуре, праћено топлеем материјала и формирањем плазме изнад површине, проузроковало промене параметара оштећења у модификованој зони (дубина кратера и висина избаченог материјала), може се приметити да је повећање енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса изазвало приметне промене запремине формираних површинских кратера. Наиме, излазна енергија са великим бројем акумулираних импулса је утицала на повећање количине избаченог материјала на површину током озрачивања што указује на већи степен аблације материјала. На основу добијених резултата, може се приметити да је највећи степен аблације материјала, изазван апсорбовањем велике количине енергије ласерског импулса од стране површине материјала, детектован током ласерске површинске модификације у атмосфери аргона, потом у атмосфери азота, док је најмањи степен аблације примећен модификацијом површине на ваздуху (табела 8.10). Наиме, највећи степен аблације забележен је у атмосфери аргона при озрачивању површине мете при 15 mJ излазне енергије са 300 акумулираних импулса, при чему је максимална вредност запремине формираних површинских кратера у модификованој

области износила $6,18 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$. Даље, запремина избаченог материјала након озрачивања површине у атмосфери азота под истим условима је износила $4,50 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$. Такође, применом високе енергије ласерског импулса са великим бројем акумулираних импулса је добијена максимална запремина кратера током озрачивања површине на ваздуху, која је износила $1,35 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$.

Табела 8.10. Запремина модификоване области крупнозрне Ti-45Nb легуре у функцији параметара ласерског зрачења.

Гасна атмосфера	Енергија ласерског импулса, mJ	Време озрачивања, s	Број акумулираних пулсева	Запремина модификоване зоне, nm ³
ваздух	5	5	50	$1,97 \times 10^{+13}$
		10	100	$3,57 \times 10^{+13}$
		15	150	$5,33 \times 10^{+13}$
		30	300	$7,96 \times 10^{+13}$
	15	5	50	$7,81 \times 10^{+13}$
		10	100	$7,63 \times 10^{+13}$
		15	150	$1,07 \times 10^{+14}$
		30	300	$1,35 \times 10^{+14}$
аргон	5	5	50	$5,66 \times 10^{+13}$
		10	100	$1,84 \times 10^{+14}$
		15	150	$1,14 \times 10^{+14}$
		30	300	$2,49 \times 10^{+14}$
	15	5	50	$4,54 \times 10^{+14}$
		10	100	$2,29 \times 10^{+14}$
		15	150	$4,39 \times 10^{+14}$
		30	300	$6,18 \times 10^{+14}$
азот	5	5	50	$3,46 \times 10^{+13}$
		10	100	$5,72 \times 10^{+13}$
		15	150	$5,03 \times 10^{+13}$
		30	300	$5,37 \times 10^{+13}$
	15	5	50	$1,54 \times 10^{+14}$
		10	100	$1,74 \times 10^{+14}$
		15	150	$2,08 \times 10^{+14}$
		30	300	$4,50 \times 10^{+14}$

Профилметријска анализа површине легуре открила је да морфолошке промене, које настају након интеракције ласерског зрачења са површином мете, у великој мери зависе од количине упадног зрачења, која је апсорбована од стране материјала. Штавише, већа количина апсорбоване енергије ласерског импулса доводи до израженијег топљења материјала и већег степена аблације материјала, што резултира јаснијим променама параметара оштећења, односно дубине и запремине површинских кратера, као и висине избаченог материјала услед аблације.

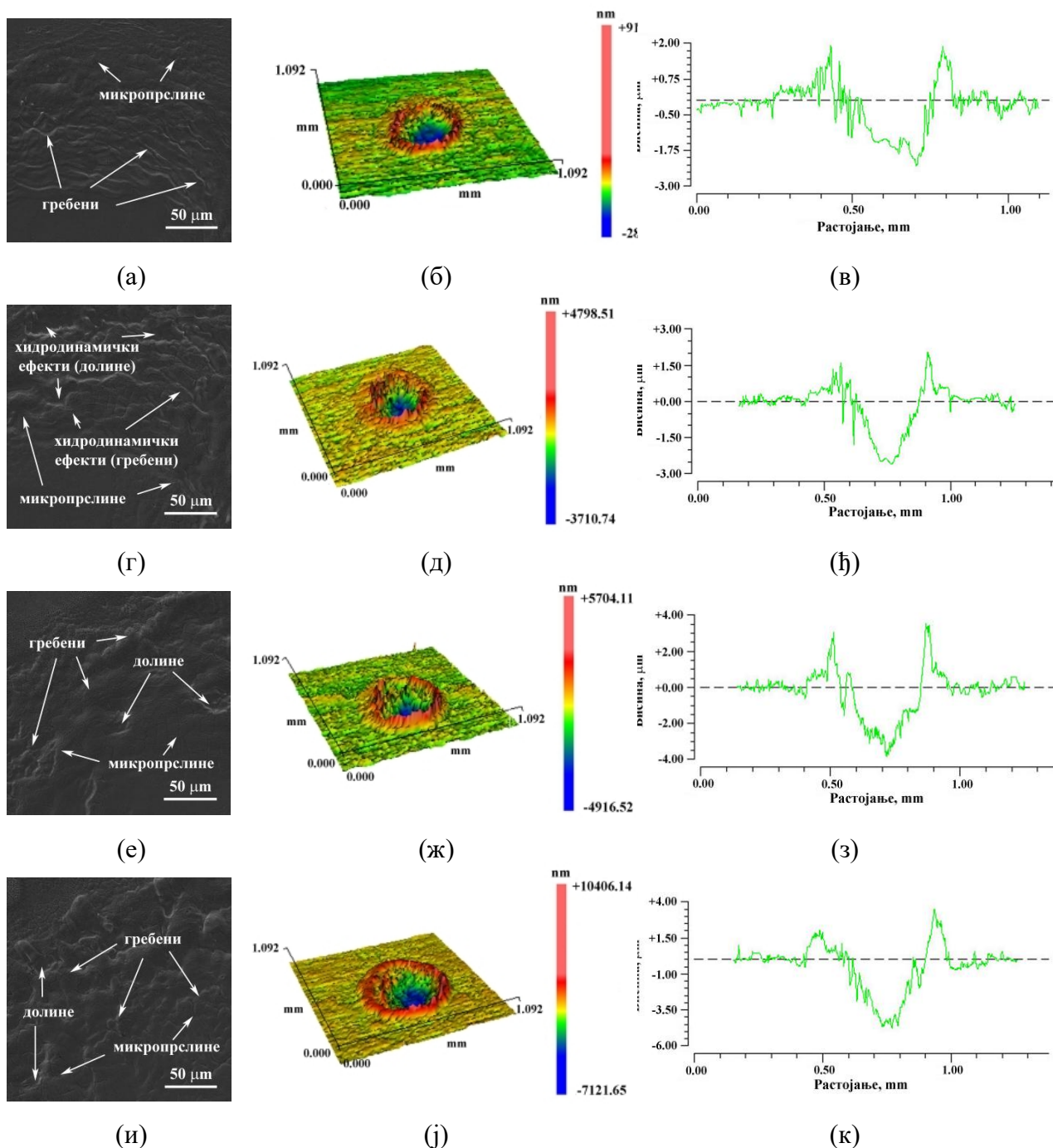
8.2.3.2. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре

8.2.3.2.1. Ласерска модификација на ваздуху

Морфолошке промене на површини ситнозрне Ti-45Nb легуре након интеракције ласерског зрака на ваздуху под различитим условима зрачења приказане су на сликама 8.35 и 8.36. Са FE-SEM микрофотографије, приказане на слици 8.35а, може се уочити да је до

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

формирања плитког површинског кратера са мањим микропрслинама и хидродинамичким ефектима, присутним само на ивици оштећеног подручја, дошло током озрачивања површине легуре ниском енергијом ласерског импулса при малом броју акумулираних импулса. Профилометријска анализа озрачене површине Ti-45Nb легуре је коришћена да се додатно карактеришу измењена морфологија површине и ласерски индукована оштећења.



Слика 8.35. (а),(з),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 5 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (з),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Тродимензионални и линеарни профили озрачене површине легуре открили су да је комбинација ниске излазне енергије ласера и малог броја акумулираних импулса током зрачења на ваздуху довела до ниског степена аблације истопљеног материјала, слике 8.35б и

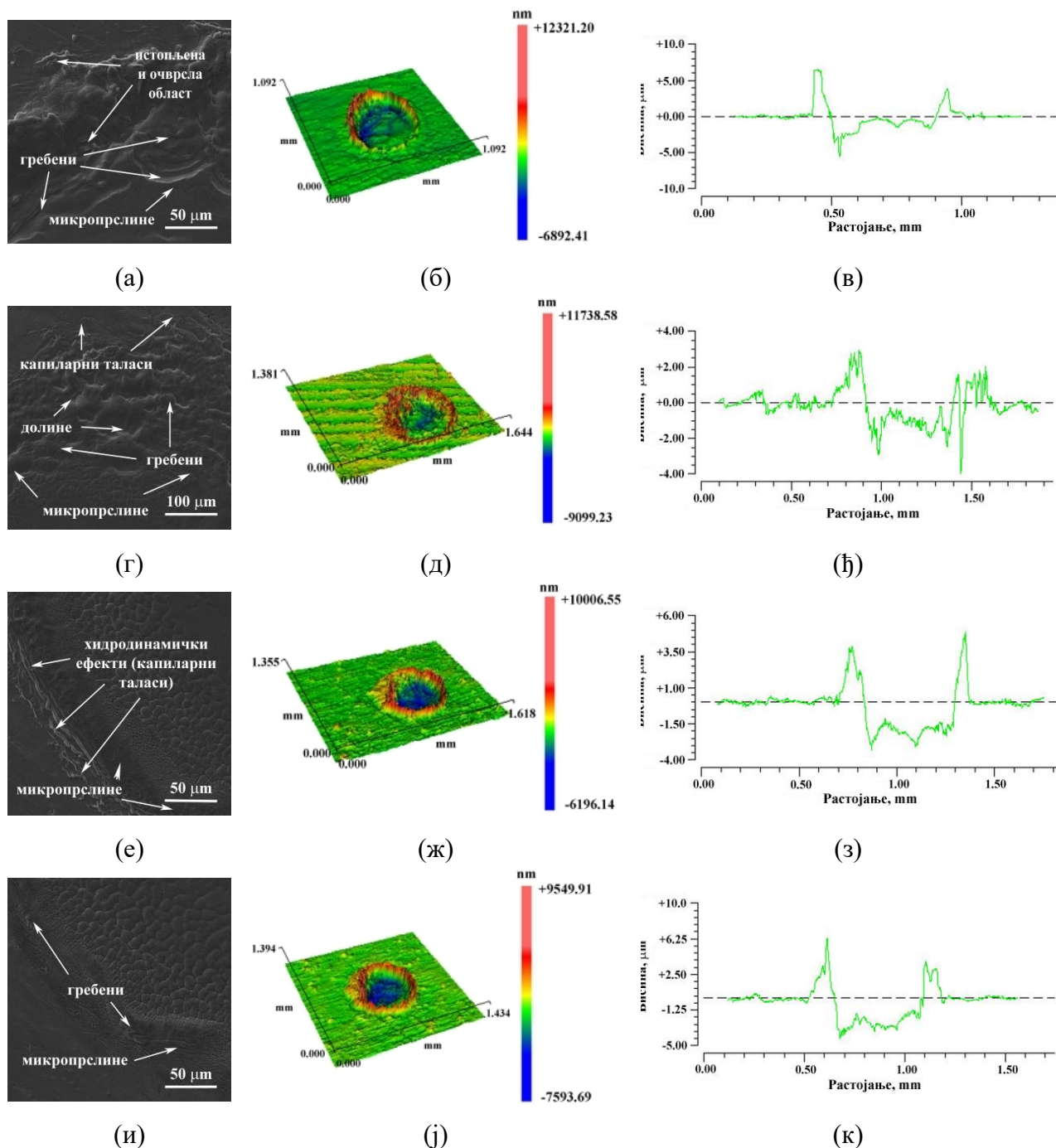
8.35в. Примена ових параметара зрачења изазвала је оштећење површине легуре у виду појаве површинског кратера са $\sim 2,0 \mu\text{m}$ дубине и приближно $300 \mu\text{m}$ у пречнику. Такође, јасно је видљиво присуство акумулираног материјала на периферији кратера $\sim 2,25 \mu\text{m}$ висине и може се претпоставити да је уочено нагомилавање материјала резултат процеса аблације [27,140,141]. Повећање броја акумулираних импулса, као што је приказано на сликама 8.35г и 8.35д, је изазвало брзо топљење и очвршћавање истопљеног материјала што је резултирало појавом кратера у централној оштећеној области, као и сферно обликованих долина (базена) и таласастих структура. Дубина формираног кратера, пречник кратера и висина избаченог материјала износили су $2,5 \mu\text{m}$, $350 \mu\text{m}$ и $2,0 \mu\text{m}$ (слика 8.35ђ), редом, након зрачења површине мете са 100 акумулираних импулса. Даље повећање броја акумулираних импулса је резултирало појавом површинског кратера са израженијим микропрслинама и хидродинамичким ефектима у облику гребена и долина што се може видети на сликама 8.35е и 8.35ж. Анализа оштећене области такође је урађена и помоћу профилометра и добијене вредности дубине кратера, пречника кратера и висине избаченог материјала након аблације су износиле $4,0 \mu\text{m}$, $\sim 400 \mu\text{m}$ и $3,5 \mu\text{m}$ (слика 8.35з), редом.

Поред тога, повећана апсорпција енергије ласерског зрака, изазвана додатним повећањем броја акумулираних импулса, је утицала на формирање израженијих карактеристика површинског оштећења и условила је повећање димензија истопљене области на коју утиче интеракција ласер/легура, слике 8.35и и 8.35ј, што указује на то да је повећање броја акумулираних импулса изазвало већи степен аблације материјала [34]. Наиме, ниска енергија ласерског импулса је у комбинацији са великим бројем импулса током зрачења површине мете изазвала појаву микропрслина и хидродинамичких ефеката у облику гребена и долина, који представљају површинско набирање истопљеног и очврслог материјала (слика 8.35и). Такође, након зрачења са 300 акумулираних импулса вредности дубине кратера, пречник кратера и висина одстрањеног материјала износиле су $4,0 \mu\text{m}$, $\sim 450 \mu\text{m}$ и $3,9 \mu\text{m}$ (слике 8.35ј и 8.35к), редом.

Са друге стране, формирање израженијих микропрслина и хидродинамичких структура је постигнуто када је примењена већа излазна енергија ласера са варијацијом броја акумулираних импулса, што се може приметити на FE-SEM микрофотографијама приказаним на слици 8.36. Енергија зрачења, коју је апсорбовала површина легуре током интеракције са ласерским снопом, је изазвала топлотне ефекте, који су довели до значајног повећања температуре површине легуре. Генерално, током интеракције ласерског зрака и металног материјала у почетном кораку апсорпцију ласерског зрачења врше слободни електрони, а након тога се услед топлотне проводљивости електрона енергија преноси на решетку и топлота се транспортује у материјал [140,141]. Као резултат велике излазне енергије ласера након првих неколико акумулираних импулса, температура површине достигла је вредност изнад тачке топљења легуре и дошло је до њеног топљења, док је кумулативни ефекат ласерских импулса индуковао ширење растопљеног материјала ка периферији озраченог подручја на површини мете.

FE-SEM микрофотографија, приказана на слици 8.36а, показује да је поменута интеракција резултирала формирањем плитког кратера са базеном истопљеног и очврслог материјала у централној зони озрачене површине испитиване легуре што се може видети и на слици 8.36б. Присуство микропрслина и таласастих структура у облику гребена унутар и око формираног кратера такође је јасно видљиво на слици 8.36а. Осим тога, линеарни профил озрачене површине легуре (слика 8.36в) је открио да је комбинација високе излазне енергије ласера и малог броја акумулираних импулса током зрачења на ваздуху довела до веће брзине аблације истопљеног материјала и на тај начин је изазвала оштећење површине легуре у виду површинског кратера са $\sim 5,0 \mu\text{m}$ дубине и приближно $300 \mu\text{m}$ у пречнику, као и присуство акумулираног материјала на периферији кратера $\sim 6,00 \mu\text{m}$ висине.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



Слика 8.36. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 15 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

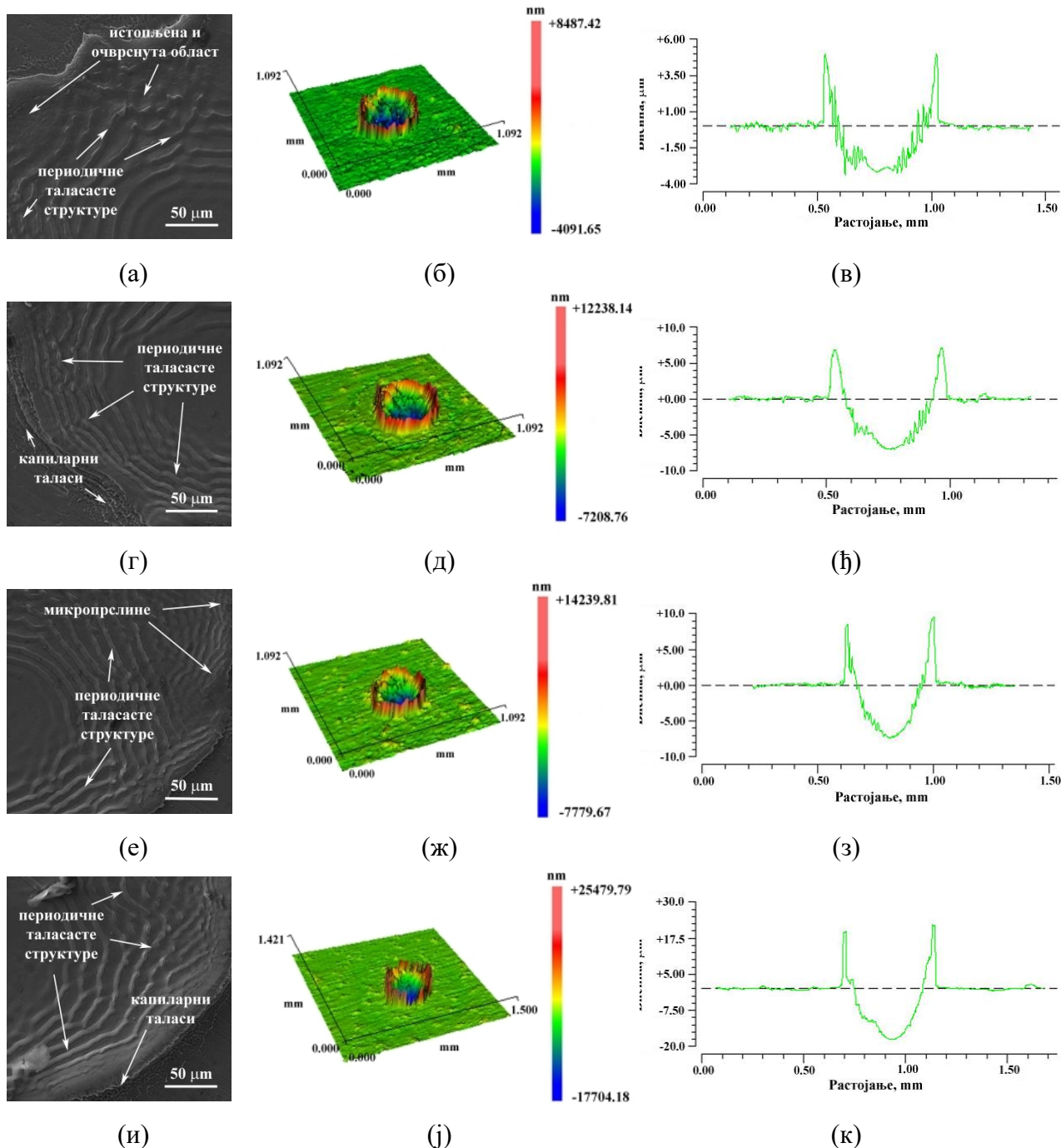
Повећање енергије ласерског импулса са 5 mJ на 15 mJ је довело до појаве дубљих површинских кратера и израженијег повећања димензија оштећеног подручја. Када се повећао број акумулираних импулса, дошло је до стварања израженијих површинских структура са микропрелинама и хидродинамичким ефектима у виду капиларних таласа на ивици оштећеног подручја, слика 8.36г. Наиме, на слици 8.36д је јасно видљиво присуство нагомиланог материјала на периферији кратера ~3,0 μm висине што је последица процеса аблације и прерасподеле материјала. Такође, са повећањем броја акумулираних импулса је дошло до формирања кратера од ~4,0 μm дубине и приближно 700 μm у пречнику (слика 8.36ђ). Повећање броја акумулираних импулса такође је довело до брзог топљења и

сублимације материјала уз појаву капиларних таласа у области око формираног кратера што се може видети на слици 8.36е. Зрачење површине са 150 акумулираних импулса је резултовало формирањем израженијег кратера у облику засечене купе са дубином од 4,0 μm и пречником од 700 μm , док је висина избаченог материјала достигла вредност од 5,0 μm што се може видети на сликама 8.36ж и 8.36з. Са друге стране, формирање израженије циркуларне површинске структуре у облику кратера са микропрслинама и хидродинамичким ефектима у облику гребена и капиларних таласа је постигнуто додатним повећањем броја акумулираних импулса (слике 8.36и и 8.36ј). Наиме, накнадно повећање броја акумулираних импулса је довело до варирања у димензијама површинских оштећења што указује на већи степен аблације материјала (слика 8.36ј). Штавише, профилометријска анализа је открила да је зрачење са високом излазном енергијом ласера са великим бројем акумулираних импулса, приказано на слици 8.36к, изазвало појаву површинских оштећења по дубини мете од 5,0 μm и приближно 300 μm у пречнику што је даље резултирало повећањем висине акумулираног материјала на периферији озраченог подручја испитиване легуре ($\sim 6,5 \mu\text{m}$).

8.2.3.2.2. Ласерска модификација у струји аргона

Резултати интеракције ласерског зрачења и површине ситнозрне Ti-45Nb легуре у струји аргона, који су добијени FE-SEM анализом и додатно потврђени профилометријском анализом, показују да је интензивна интеракција ласерског зрака са површином Ti-45Nb легуре довела до постизања карактеристичних површинских морфолошких модификација. Карактеристике површине индуковане током интеракције ласерског зрака са површином легуре са различитим излазним енергијама ласерског импулса су приказане на сликама 8.37 и 8.38. Наиме, када је површина легуре била озрачена ласерским снопом ниског интензитета енергије, дошло је до топљења материјала и формирале су се изражене хидродинамичке форме од избаченог истопљеног и очврслог материјала (слике 8.37а и 8.37б). Штавише, ласерска модификација површине са 50 акумулираних импулса је изазвала формирања специфичног површинског кратера са хидродинамичким ефектима присутним на ивици оштећеног подручја при чему су сублимација и очвршћавање материјала изазвали прераспodelу истопљеног материјала, као и појаву периодичних таласастих структура у централној зони озраченог подручја, слика 8.37а. Поменути услови ласерског зрачења површине легуре нису били довољни да изазову формирање површинских оштећења у облику микропрслина. Резултати 3D (слика 8.37б) и линеарне (слика 8.37в) профилометријске анализе су открили да је зрачење површине легуре ниском енергијом ласерског импулса и малим бројем акумулираних импулса резултирало појавом површинског кратера дубине $\sim 3,5 \mu\text{m}$ са пречником оштећеног подручја од $\sim 500 \mu\text{m}$. Осим тога, висина избаченог материјала акумулираног на периферији оштећеног подручја је достигла вредност од приближно 5 μm . Даље, FE-SEM микрофотографија, приказана на слици 8.37г, показује да је повећање броја акумулираних импулса изазвало формирање кратера са хидродинамичким ефектима у облику капиларних и периодичних таласастих структура. Такође, са повећањем броја акумулираних импулса је уочено формирање израженијег површинског кратера чија дубина и пречник достижу $\sim 6,0 \mu\text{m}$ и 500 μm , редом, што се може видети на сликама 8.37д и 8.37ђ. Акумулација материјала уочена у централној зони озраченог подручја настала је топљењем и сублимацијом материјала, слика 8.37ђ, и достигла је висину од 7,5 μm . На сликама 8.37е-к се могу приметити површински дефекти, који су настали интеракцијом ласерског зрачења са површином мете, услед чега је дошло до загревања, топљења и сублимације материјала уз уклањање материјала са површине. Наиме, даље повећање броја акумулираних импулса је резултовало појавом израженијих кратера са периодичним таласастим структурама унутар централне оштећене области и капиларним таласима око оштећене области при чему је један део материјала избачен на површину током процеса аблације где се нагомилао на периферији оштећене области док се други део задржао унутар ње формирајући специфичне периодичне структуре, што је и приказано на слици 8.37е.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



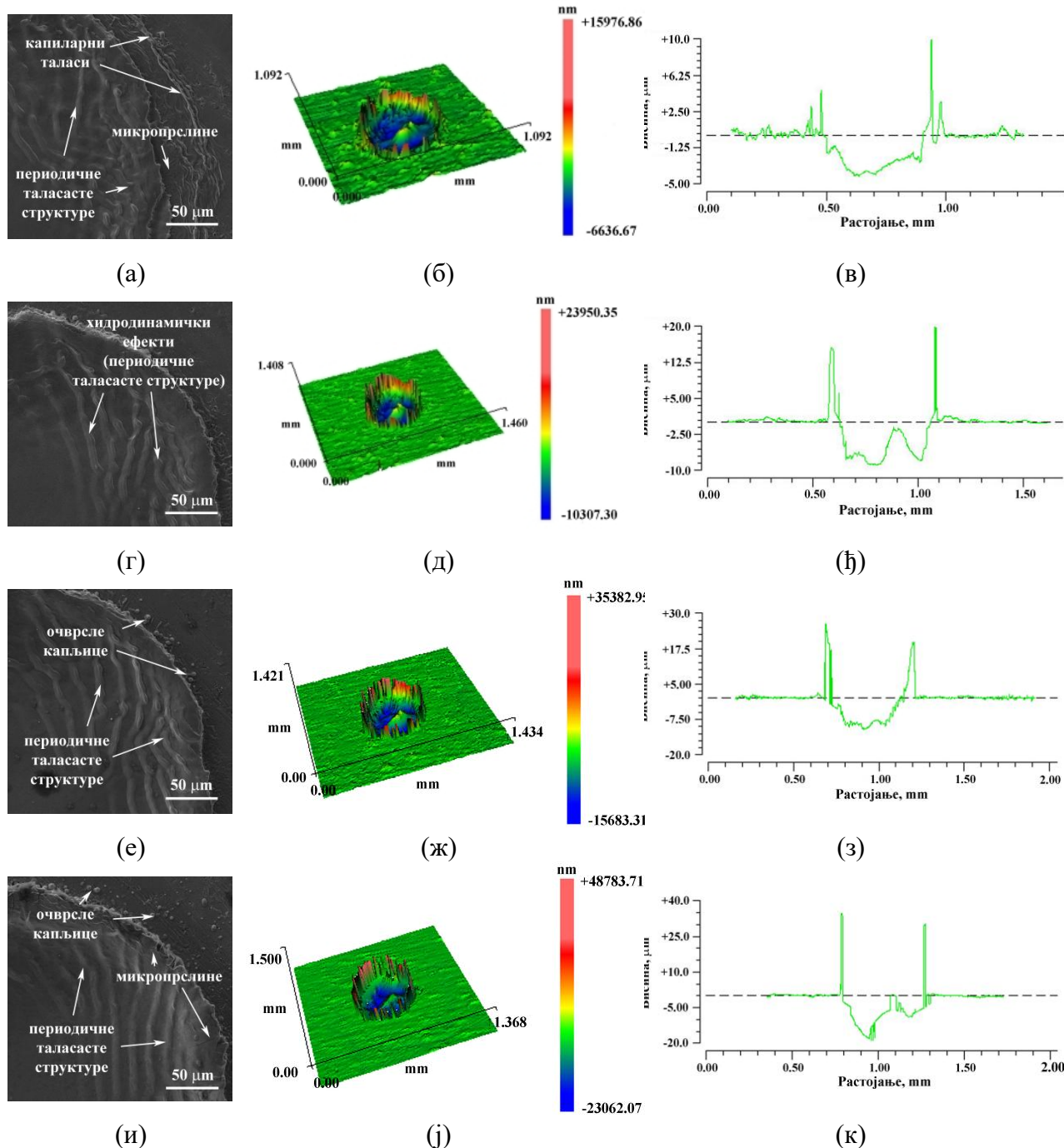
Слика 8.37. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилотријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 5 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Присуство таласастих структура указује на то да је растопљени материјал у центру подручја захваћеног ласерским снопом формирао базен течне фазе, који се кретао према периферији и претварао у таласе током процеса очвршћавања материјала. Присуство микропрелина се може уочити само на периферији оштећеног подручја, слика 8.37е. Зрачење површине легуре при 5 mJ и 150 акумулираних импулса, као што је представљено на сликама 8.37ж и 8.37з, изазвало је израженије промене и као резултат формиран је кратер дубине ~7,5 μm са пречником 400 μm при чему је висина избаченог материјала износила 10,0 μm . Даље повећање броја акумулираних импулса ласерског зрачења је довело до већег степена процеса аблације и на сликама 8.37и и 8.37ј се може приметити присуство израженијих површинских

оштећења, микропрслина и хидродинамичких форми уз нагомилавање избаченог материјала очврсле течне фазе на периферији кратера аблацијом и прерасподелом материјала. Наиме, висина избаченог материјала достиже $\sim 20,0 \mu\text{m}$, док су се вредности дубине и пречника формираног кратера повећале и достигле чак $18,0 \mu\text{m}$ и $500 \mu\text{m}$, редом (слика 8.37к). На основу добијених резултата, може се приметити да са варијацијом параметара ласерског зрачења долази и до значајних промена димензија површинских оштећења током модификације површине материјала [27].

С друге стране, након повећања излазне енергије ласера зрачење са 50 акумулираних импулса је резултирало појавом карактеристичних капиларних таласа на периферији и јасно видљивих периодичних таласастих структура у централној зони ласерски модификованог подручја, као што је и приказано на слици 8.38а. Запажено је и формирање микропрслина на периферији оштећене површине. Резултати профилометријске анализе приказани на сликама 8.38б и 8.38в показују да је зрачење при 15 mJ и 50 акумулираних импулса у атмосфери аргона изазвало топљење и испаравање материјала при чему је нагомилавање материјала на периферији кратера достигло висину од $10,0 \mu\text{m}$. Такође, повећање енергије ласерског импулса је довело до формирања површинског кратера, који је достигао дубину од приближно $4,0 \mu\text{m}$ са пречником од $\sim 500 \mu\text{m}$ (слика 8.38в). Повећањем броја акумулираних импулса топљење и сублимација озраченог површинског материјала је пролонгирано и постају очигледни трагови очвршћавања и акумулације материјала у централном делу оштећеног подручја, слике 8.38г и 8.38д. На бочним зидовима кратера могу се уочити и изражене таласасте структуре. Поменуте таласасте структуре су присутне у облику циркуларних фронтова, који се простиру од тачака депоновања енергије највећег интензитета у центру озраченог подручја и крећу се према периферији озраченог подручја, слика 8.38г. Повећање броја акумулираних импулса током озрачивања површине мете са 15 mJ је утицало и на повећање дубине површине оштећене површине (до $\sim 8,0 \mu\text{m}$), док је пречник оштећене површине остао непромењен, као што је приказано на слици 8.38ђ. Поред веће дубине оштећеног подручја, повећање броја акумулираних импулса је изазвало интензивнију аблацију озрачене површине материјала и самим тим и повећање висине избаченог материјала, која је достигла $20,0 \mu\text{m}$ (слике 8.38д и 8.38ђ). Резултати FE-SEM анализе, приказани на слици 8.38е, показују да је озрачивање ситнозрне Ti-45Nb легуре при 15 mJ и 150 акумулираних импулса омогућило појаву хидродинамичких ефеката распршивања у облику периодичних таласа очврслог растопљеног материјала са фронтом оријентисаним од центра ка периферији захваћеног подручја и очврслим капљицама, као капиларним обележјима, насталим током аблације материјала са површине. Као резултат озрачивања површине мете са већом излазном енергијом након повећања броја акумулираних импулса могу се приметити већи степен аблације и акумулација материјала у централној зони оштећеног подручја изазвани ласерском интеракцијом (слика 8.38ж). При поменутим параметрима ласерског зрачења је формиран кратер $\sim 10,0 \mu\text{m}$ дубине са пречником од $500 \mu\text{m}$ (слика 8.38з). Такође, максимална висина избаченог материјала, забележена након озрачивања површине легуре у овим условима зрачења, достигла је $17,5 \mu\text{m}$, као што је приказано на слици 8.38з. Поред тога, даље повећање броја акумулираних импулса на 300 током интеракције ласерског снопа и површине материјала је довело до појаве израженијих морфолошких промена у централном делу озрачене области што се може уочити на сликама 8.38и и 8.38ј. Наиме, ласерско озрачивање површине легуре са великим бројем акумулираних импулса је изазвало израженије промене у топографији површине материјала, које су се огледале у повећању дубине и пречника оштећеног подручја ($18,0 \mu\text{m}$ и $\sim 550 \mu\text{m}$, редом), као и значајно избацавање материјала, који се накнадно нагомилао на периферији оштећеног подручја и достигао висину од $\sim 35,0 \mu\text{m}$, слике 8.38ј и 8.38к.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену



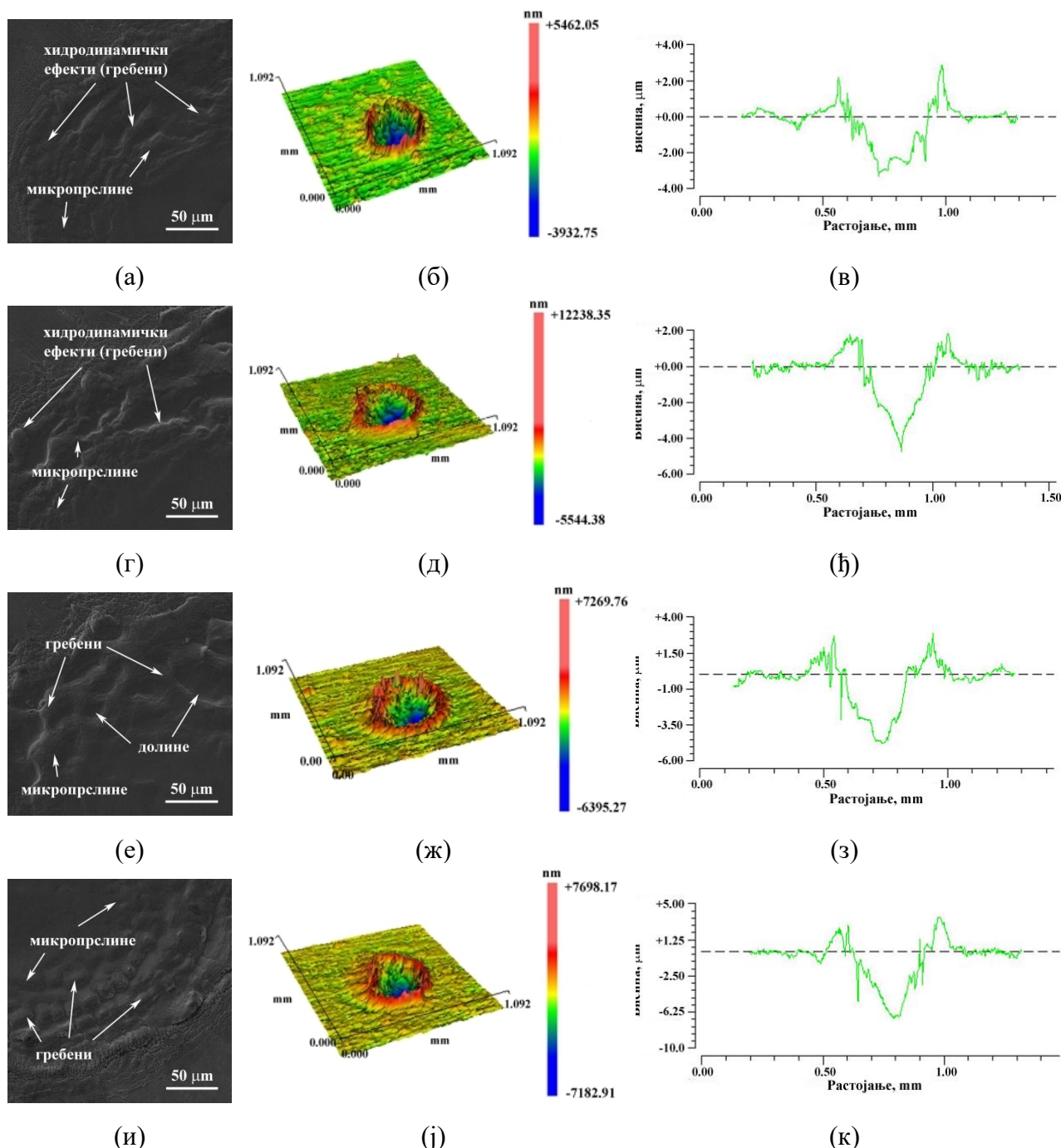
Слика 8.38. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ћ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери аргона енергијом од 15 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ћ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

На основу приказаних резултата FE-SEM и профилометријске анализе, представљених на слици 8.38, може се закључити да је повећање излазне енергије и броја акумулираних импулса изазвало повећање димензија површинских оштећења насталих интеракцијом ласерског зрачења са површином материјала. Такође се може закључити да је интеракција ласерског зрака са површином испитиване легуре при истим параметрима зрачења резултирала појавом израженијих морфолошких карактеристика на њеној површини са разноврснијим и израженијим карактеристикама површинског оштећења када је спроведена у атмосфери аргона у поређењу са другим испитиваним гасним атмосферама,

што је у сагласности са резултатима приказаним у другим истраживачким радовима [287,290,294,298,299].

8.2.3.2.3. Ласерска модификација у струји азота

Резултати FE-SEM и профилометријске анализе, приказани на сликама 8.39 и 8.40, су показали да је ласерско озрачивање ситнозрне Ti-45Nb легуре у атмосфери азота изазвало формирање површинских морфолошких оштећења различитих облика и димензија.

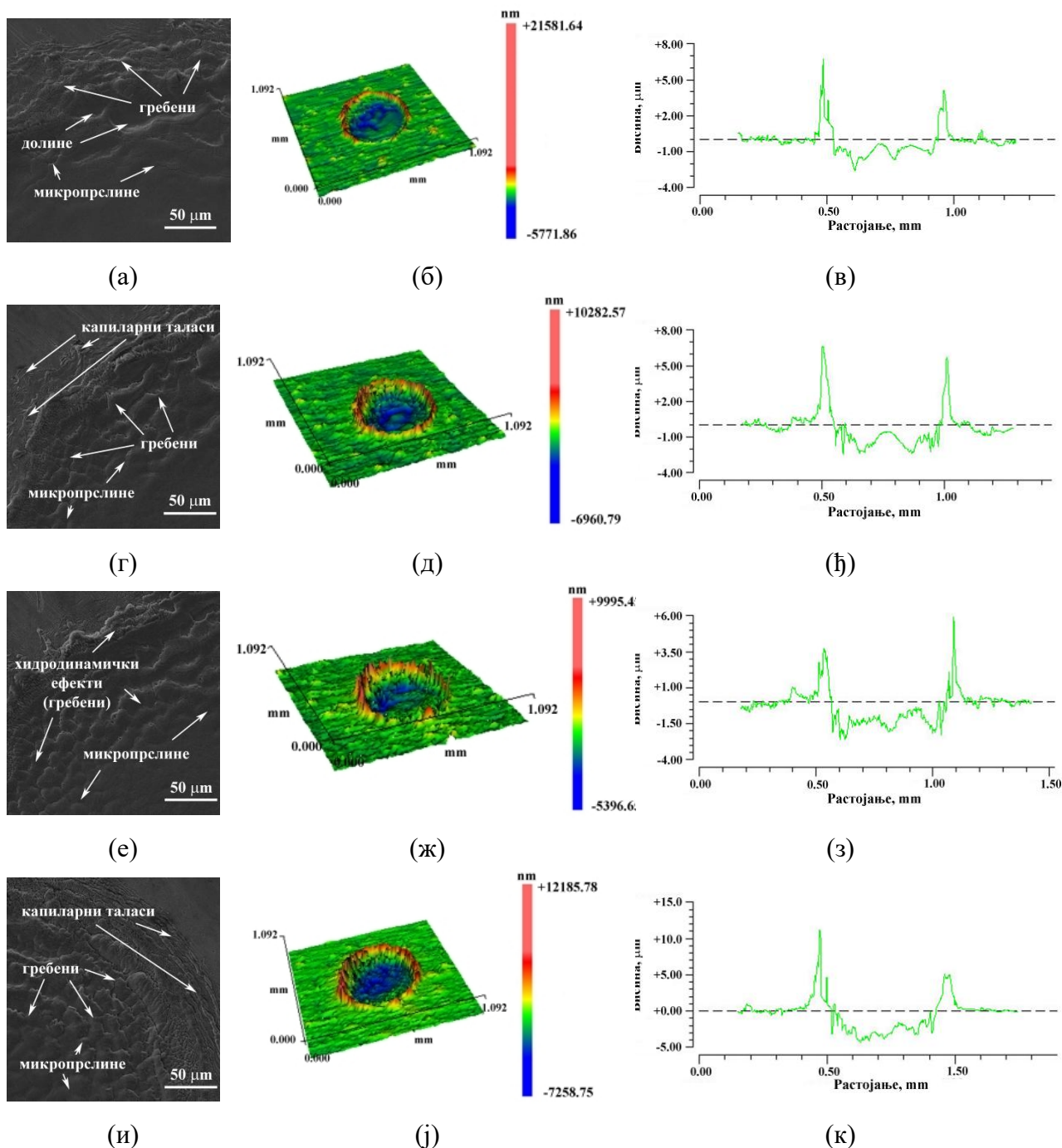


Слика 8.39. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(ђ),(з),(к) линеарна профилометријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери азота енергијом од 5 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

Наиме, избор параметара зрачења, који је укључивао коришћење ниске енергије ласерског импулса и малог броја акумулираних импулса, је резултирао појавом површних оштећења у облику плитког кратера праћеног микропрслинама и хидродинамичким ефектима у облику гребена присутних на периферији кратера и у истопљеној области око кратера, слике 8.39а и 8.39б. Стога, у овом случају, зрачење површине мете је довело до појаве кратера дубине 3 μm и пречника приближно 450 μm , док је висина избаченог материјала нагомиланог на периферији кратера процењена на 3 μm , слика 8.39в. Повећање броја акумулираних импулса је довело до топљења испитиваног материјала у области површине захваћене ласерским снопом и формирања израженијег кратера на озраченој површини мете (слике 8.39г и 8.39д). Појава микропрслина и таласастих структура у облику гребена у периферној зони формираног кратера је јасно видљива на FE-SEM микрофотографији приказаној на слици 8.39г. Поменути резултати су у сагласности са резултатима приказаним у раду Н. Ненџ-Bartolić и сарадника [284], који су показали да се приликом интеракције ласерског зрака са материјалом избачени материјал може уградити у базен истопљеног материјала и на тај начин омогућити формирање површинских таласа. Уочене таласасте структуре одговарају периодичним структурама, које се типично стварају током хидродинамичких нестабилности изазваних ласерским зрачењем. Поред тога, зрачење површине легуре са 100 акумулираних импулса је изазвало смањење висине одстрањеног материјала на 2,0 μm што указује на то да је дошло до већег степена прерасподеле материјала него што је то случај код аблације (слике 8.39д и 8.39ђ). Такође, повећање броја акумулираних импулса је утицало на формирање дубљег површинског кратера ($\sim 5 \mu\text{m}$) са пречником од 500 μm , што се може видети на слици 8.39ђ. С друге стране, на сликама 8.39е-к приказани су резултати FE-SEM и профилометријске анализе површине легуре озрачене ниском енергијом и 150 и 300 акумулираних импулса. Може се приметити да је повећање броја акумулираних импулса резултовало формирањем израженијих морфолошких промена на површини. Формиране су површинске структуре у облику циркуларних кратера са микропрслинама и хидродинамичким ефектима у облику гребена и капиларних таласа на периферији кратера и у истопљеној и очврслој области око кратера, што се може уочити на сликама 8.39е и 8.39и. Осим тога, може да се примети да је повећање броја импулса резултовало већим степеном аблације материјала што је утицало на димензије формираних површинских оштећења (слике 8.39ж и 8.39ј). Забележено је присуство формираног кратера у области централне зоне оштећења дубоког приближно 4,5 μm са висином избаченог материјала од 3,0 μm током зрачења са 150 акумулираних импулса (слика 8.39з), док је са 300 импулса формиран кратер 6,5 μm дубине са нагомиланим материјалом на периферији и око кратера који достиже висину од 3,8 μm (слика 8.39к). Међутим, повећање броја акумулираних импулса није утицало на повећање пречника формираних кратера.

С друге стране, повећање енергије ласерског импулса изазвало је формирање израженијих површинских оштећења, као што је приказано на слици 8.40. Наиме, иако се чини да је кратер формиран на површини легуре при озрачивању енергијом од 15 mJ и 50 акумулираних импулса само површинског карактера, пречник оштећеног подручја се значајно повећава са повећањем излазне енергије ласера, као што је приказано на сликама 8.40а и 8.40б. Оштећења настала на површини као резултат краткотрајног озрачивања површине мете применом веће енергије ласерског импулса са малим бројем акумулираних пулсева су била површинског карактера дубине 2,0 μm и пречника $\sim 500 \mu\text{m}$ (слика 8.40в). У овом случају такође може да се види да је нагомилавање материјала на периферији и око оштећеног подручја достигло висину од 6,8 μm . Међутим, на периферији оштећеног подручја могу се уочити трагови растопљеног и очврслог материјала настали повећањем броја акумулираних импулса као резултат високог степена апсорбоване енергије и процеса аблације, слика 8.40г. Такође, уочава се и присуство микропрслина и хидродинамичких ефеката у виду гребена и капиларних таласа на периферији и око оштећеног подручја. Ипак, повећање броја акумулираних импулса са 50 на 100 није утицало на промену димензија површинских оштећења, као што је представљено на сликама 8.40д и 8.40ђ.



Слика 8.40. (а),(г),(е),(и) FE-SEM микрофотографије, (б),(д),(ж),(ј) 3D и (в),(д),(з),(к) линеарна профилметријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања у атмосфери азота енергијом од 15 mJ, и (а),(б),(в) 50 акумулираних импулса, (г),(д),(ђ) 100 акумулираних импулса, (е),(ж),(з) 150 акумулираних импулса, (и),(ј),(к) 300 акумулираних импулса.

Са друге стране, на слици 8.40е је приказана FE-SEM микрофотографија, која показује да је ласерско зрачење површине испитиване легуре коришћењем већег броја акумулираних импулса резултовало формирањем израженијих кратера са гребенима и капиларним таласима унутар и око централне зоне озрачене области, док се микропрслине могу уочити на периферији формираних кратера. Поред тога, модификација површине легуре са 150 акумулираних импулса је изазвала формирање кратера дубине приближно 2,5 μm и пречника 550 μm , при чему се висина избаченог материјала на површину мете смањила на 6,0 μm (слике 8.40ж и 8.40з). Даље повећање броја акумулираних импулса је довело до значајних морфолошких промена, што се може видети на сликама 8.40и-к, и појаве плазме

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

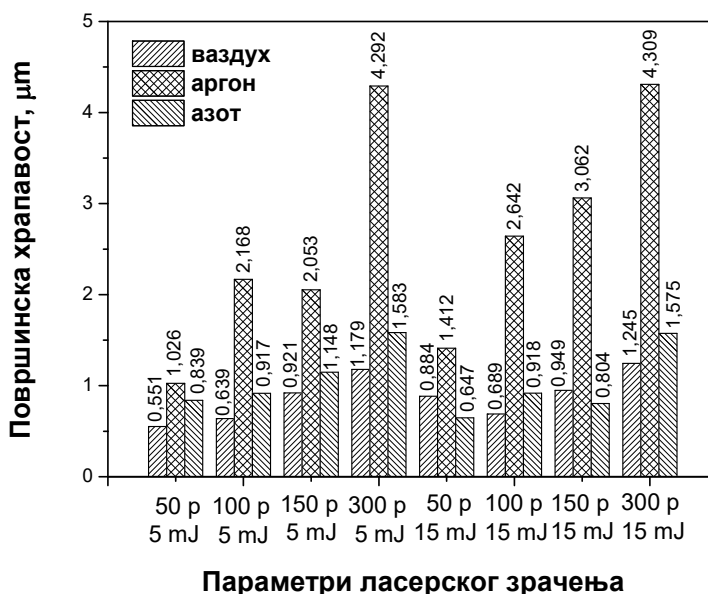
слабијег интензитета при чему је површина мете апсорбовала већу количину енергије. Због тога су, у овом случају, топљење и аблација материјала изазвали појаву кратера, микропрелина и хидродинамичких карактеристика у облику таласастих структура, који су формирано током очвршћавања материјала у течном стању (слика 8.40и). Наиме, зрачење површине легуре са већом излазном енергијом и великим бројем акумулираних импулса у атмосфери азота је резултирало већим степеном аблације што је утицало на уклањање веће количине материјала из централне области дејства ласерског зрачења при чему је висина избаченог материјала достигла вредност од приближно 11,0 μm (слика 8.40ј). Поред тога, на слици 8.40к се може приметити да је дошло и до повећања дубине формираног кратера (~4,5 μm), као и пречника оштећеног подручја (~600 μm). Поменути резултати су у сагласности са резултатима представљеним у раду М.С. Тртице и сарадника [300], који су испитујући утицај ласерског зрачења на површину материјала и последице модификације и ефекте приметили појаву кратера, хидродинамичких карактеристика, као и стварање плазме испред мете. Колеге су током свог истраживања [300] приметили да је ниска енергија ласерског импулса изазвала појаву кратера са релативно глатким дном у централном делу озрачене области, где је дубина кратера била приближно 2 μm , док је са повећањем интензитета енергије дошло до формирања кратера са већом дубином (око 20 μm) и нагомилавања материјала избаченог из централне озрачене области, који је био нехомоген уз периферну област са видљивим хидродинамичким ефектима, посебно у облику очврслих капљица. Поред тога, већа енергија импулса је довела и до појаве прелина на периферији формираних кратера.

На основу приказаних резултата, може се закључити да је зрачење у струји азота са мањом енергијом ласерског импулса утицало на појаву израженијих промена на површини ситнозрне Ti-45Nb легуре у односу на површинске промене настале током озрачивања са већом излазном енергијом што сугерише да је дошло до већег степена прерасподеле материјала у односу на ласерску аблацију након повећања енергије ласерског зрачења. Штавише, кратери формирано након примене веће излазне енергије су показали већи степен оштећења по дубини материјала, док се пречник оштећеног подручја није значајно мењао са варијацијом параметара ласерског зрачења. Међутим, висине избаченог материјала су биле веће након озрачивања површине легуре са већом енергијом ласерског импулса због избацивања одређене количине материјала на површину мете.

На основу приказаних резултата FE-SEM и профилометријске анализе током озрачивања површине ситнозрне Ti-45Nb легуре на ваздуху и у атмосфери аргона и азота, може се закључити да су добијени резултати током овог истраживања показали да је највећи степен аблације постигнут приликом ласерског зрачења у атмосфери аргона у поређењу са зрачењем површине материјала на ваздуху и у азоту. Наиме, након ласерске модификације површине у атмосфери аргона забележено је формирање кратера са највећом дубином уз највећи степен акумулације избаченог материјала на периферији оштећеног подручја.

8.2.3.2.4. Утицај параметара ласерске модификације на површинска својства ситнозрне Ti-45Nb легуре

Утицај параметара ласерског зрачења на површинске карактеристике ситнозрне Ti-45Nb легуре може се додатно уочити кроз анализу храпавости озрачених површина. Повећање храпавости површине је пожељна карактеристика када је у питању медицинска примена биометалних материјала, јер позитивно утиче на биоактивност површине у физиолошким условима, побољшање пролиферације живих ћелија и поспешивање процеса остеоинтеграције. Модификоване морфолошке карактеристике површине настале услед интеракције површине легуре са ласерским снопом су утицале и на промену укупне храпавости површине ситнозрне Ti-45Nb легуре. Резултати анализе храпавости површине добијени током овог истраживања сумирани су и приказани на слици 8.41.



Слика 8.41. Површинска храпавост ситнозрне Ti-45Nb легуре у функцији параметара ласерског зрачења.

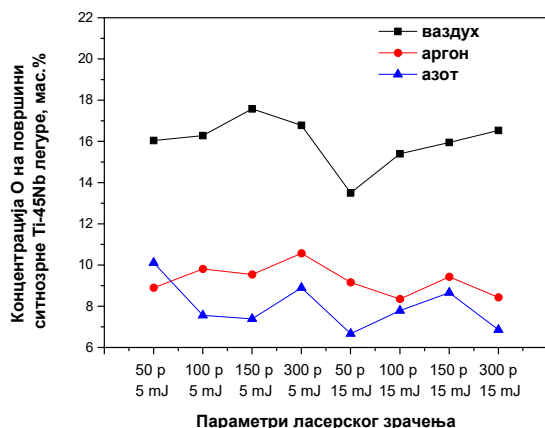
На основу добијених резултата уочава се да је повећање броја акумулираних импулса током интеракције ласерског снопа са површином легуре утицало на повећање степена храпавости површине независно од гасне атмосфере у којој се одвија ласерско озрачивање иако је примећено да је наведено повећање било израженије када се интеракција одвијала у атмосфери аргона [27]. Међутим, повећање излазне енергије ласера са 5 mJ на 15 mJ је резултирало варирањем вредности површинске храпавости са варирањем броја акумулираних импулса. Такође, може се закључити да је зрачење у атмосфери аргона резултирало најизраженијим повећањем храпавости површине без обзира на остале параметре зрачења. Наиме, највећа вредност храпавости површине постигнута је током интеракције ласерског зрака са површином легуре у атмосфери аргона при енергији од 15 mJ и 300 акумулираних импулса (4,309 µm).

Храпавост површине је показатељ еволуције површинске текстуре током интеракције ласерског зрака и површине легуре јер узима у обзир све морфолошке карактеристике, као што су микропрслине и хидродинамички ефекти, који су настали на озраченој површини легуре. Наиме, параметри зрачења који су условили значајније морфолошке модификације површине су утицали и на већу храпавост површине. Штавише, на основу претходних истраживања у овој области [292,296] може се претпоставити да већа храпавост површине доводи до већег квашења површине што је значајан показатељ одговора живих ћелија на површину имплантних материјала и ћелијско везивање и пролиферацију. Имајући ово у виду, очекује се да ће параметри зрачења, који су изазвали појаву израженијих површинских текстура, такође изазвати веће квашење површине и самим тим повећати везивање и пролиферацију живих ћелија што је корисно за постизање успешне хируршке процедуре имплантације.

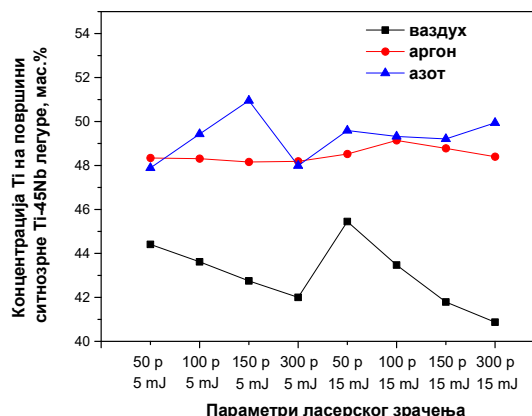
Интеракција ласерског зрака са површином ситнозрне Ti-45Nb легуре је резултирала апсорпцијом енергије ласерског зрачења на површини легуре и у делу материјала непосредно испод површине, и изазвала је промене не само у морфолошким карактеристикама површине већ и у њеном хемијском саставу. Промена хемијског састава у централној зони озраченог подручја у зависности од услова зрачења анализирана је применом EDS методе и добијени резултати су приказани на слици 8.42. Резултати EDS анализе су показали да је на површини легуре након озрачивања присутна значајна количина кисеоника што подразумева формирање оксидног слоја на површини модификованој ласерским зрачењем. Међутим, присуство азота на површини легуре, иако очекивано, није

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

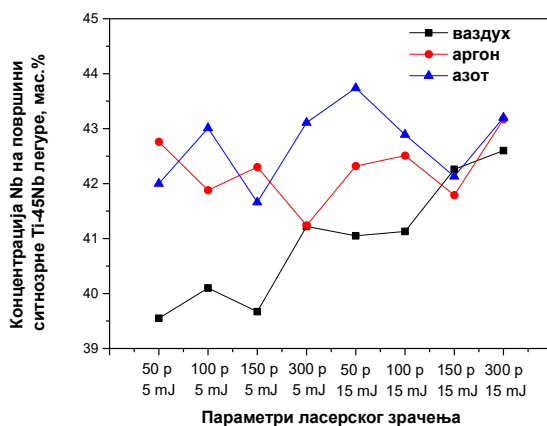
детектовано после озрачивања на ваздуху као ни после озрачивања у атмосфери азота, без обзира на параметре зрачења, а наравно ни након озрачивања у струји аргона.



(а)



(б)



(в)

Слика 8.42. EDS анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након ласерске модификације на ваздуху, као и у струји аргона и азота: (а) концентрација О, (б) концентрација Ti и (в) концентрација Nb на површини материјала.

Током интеракције ласерског зрачења са испитиваном ситнозрном легуром омогућена је брза површинска оксидација легуре и највећа концентрација кисеоника је детектована након озрачивања на ваздуху, слика 8.42а. Добијени резултати EDS анализе су показали да је интеракција ласерског зрака са површином легуре на ваздуху у великој мери утицала на промене садржаја кисеоника и као резултат је добијен садржај кисеоника у оштећеном подручју скоро два пута већи од садржаја кисеоника присутан на површини легуре након озрачивања у атмосферама аргона и азота за све услове зрачења. Повећање броја акумулираних импулса је довело до повећања садржаја кисеоника за све услове зрачења на ваздуху и у атмосфери аргона, док за зрачење у атмосфери азота може да се уочи смањење садржаја кисеоника са повећањем броја импулса. Међутим, смањење површинске концентрације кисеоника је примећено после озрачивања површине мете са високим интензитетом ласерског импулса на ваздуху и након озрачивања са ниском енергијом интензитета у струји азота при чему број акумулираних импулса варира. С друге стране, повећање енергије ласерског импулса при зрачењу у атмосферама аргона и азота довело је до повећања концентрације кисеоника на површини легуре. Формирање оксидног слоја на површини легуре при озрачивању у атмосферама аргона и азота је последица коришћења атмосфера обogaћених овим гасовима, тј. струја аргона и азота, који се током експеримената

крећу у сталном, непрекидном току. Највећа количина површинских оксида је настала током интеракције ласерског зрака са површином ситнозрне легуре на ваздуху у условима ниског интензитета енергије зрачења, слика 8.42a. Наиме, зрачење у ваздуху при 5 mJ је више погодовало формирању површинских оксида него зрачење у осталим испитиваним условима и применом 150 акумулираних импулса постигнут је максималан садржај образованих површинских оксида. Када је у питању зрачење у атмосфери аргона, може се приметити да је садржај кисеоника на површини легуре остао скоро непромењен са променом параметара зрачења. Међутим, резултати EDS анализе су показали да све гасне атмосфере коришћене за модификацију површине легуре ласерским зрачењем показују високу оксидациону способност, која промовише високу површинску биоактивност и показује позитиван утицај на успех процеса хируршке имплантације. Са друге стране, са варирањем параметара ласерског зрачења долази до промена садржаја титана и ниобијума, при чему са слика 8.42b и 8.42в може да се примети да се са повећањем садржаја кисеоника смањује садржај титана и ниобијума у централној модификованој области без обзира на атмосферу у којој је вршено зрачење површине легуре, што указује на формирање оксида ових елемената.

Даље, на основу EDS резултата се може закључити и да је филм формиран на површини легуре састављен од Ti- и Nb-оксида, док присуство честица нитрида није детектовано због краткотрајног излагања легуре зрачењу. Присуство Ti-оксида, посебно TiO₂ честица, на биометалној површини је повољно за индукцију ћелијске адхезије и пролиферације и сходно томе повољно за убрзање процеса остеоинтеграције [28,54]. С друге стране, присуство Nb-оксида на површини имплантних материјала на бази Ti побољшава њихову отпорност према корозији у био-срединама [229,267]. Штавише, претходна истраживања у области имплантних материјала на бази Ti открила су да присуство TiO₂ на површини материјала побољшава његову биоактивност и способност биоинтеграције, док присуство честица Nb-оксида побољшава компактност површинског оксидног филма и делује као баријера корозионој деградацији легуре [18,247,280].

Профилометријска анализа површина ситнозрне Ti-45Nb легуре са којом је интераговао ласерски сноп је показала значајан утицај параметара ласерског зрачења на укупну запремину формираних површинских кратера, који указују на ниво аблације материјала током озрачивања, табела 8.11. Претходно приказани резултати SEM и профилометријске анализе су открили да варијације параметара зрачења нису значајно утицале на пречник формираних површинских кратера. Међутим, дубина постигнутих кратера је приметно варијала са варијацијом параметара зрачења и последично је довела до значајне варијације запремине формираних кратера. Добијени резултати су показали да се са повећањем енергије ласерског импулса повећава запремина кратера или модификоване зоне. Међутим, повећање броја акумулираних импулса је показало већи утицај на укупну запремину кратера без обзира на састав атмосфере гасне атмосфере у којој се одвија озрачивање. Наиме, профилометријском анализом озрачених површина је откривено да је већа брзина аблације легуре изазвана када је површина материјала апсорбовала већу количину енергије. Највећи ниво аблације је забележен при озрачивању површине ситнозрне легуре у атмосфери аргона, а затим након озрачивања на ваздуху, док је присуство азота показало занемарљив утицај на брзину аблације легуре. Наиме, максимална запремина избаченог материјала је примећена након озрачивања у атмосфери аргона при високој енергији ласерског импулса са највећим бројем акумулираних импулса ($1,68 \times 10^{+15} \text{ nm}^3$) праћено вредношћу запремине кратера уоченог након озрачивања на ваздуху ($3,69 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$). Максимална запремина удубљења у облику кратера након озрачивања у атмосфери азота је забележена за интеракцију са 300 акумулираних импулса ($2,48 \times 10^{+14} \text{ nm}^3$) и може се приметити њено повећање са променом излазне енергије ласера, табела 8.11.

Анализа површине легуре након њене интеракције са ласерским снопом је открила да се током вишеимпулсног зрачења апсорпција од стране материјала повећава са сваком новим импулсом, јер сваки наредни импулс депонује додатну енергију на већ модификовану површину. Како се апсорпција енергије повећава, може се очекивати да ће се већа количина

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

енергије ласерског зрака депоновати на површину легуре. Повећана површинска апсорпција легуре доводи до већег интензитета површинског топљења и аблације, што резултира јаснијим променама површинске морфологије и хемијског састава.

Табела 8.11. Запремина модификоване области ситнозрне Ti-45Nb легуре у функцији параметара ласерског зрачења.

<i>Гасна атмосфера</i>	<i>Енергија ласерског импулса, mJ</i>	<i>Време озрачивања, s</i>	<i>Број акумулираних пулсева</i>	<i>Запремина модификоване зоне, m³</i>
ваздух	5	5	50	$9,32 \times 10^{+13}$
		10	100	$9,75 \times 10^{+13}$
		15	150	$1,50 \times 10^{+14}$
		30	300	$1,63 \times 10^{+14}$
	15	5	50	$1,74 \times 10^{+14}$
		10	100	$2,53 \times 10^{+14}$
		15	150	$2,61 \times 10^{+14}$
		30	300	$3,69 \times 10^{+14}$
аргон	5	5	50	$1,29 \times 10^{+14}$
		10	100	$2,29 \times 10^{+14}$
		15	150	$1,99 \times 10^{+14}$
		30	300	$1,99 \times 10^{+14}$
	15	5	50	$2,21 \times 10^{+14}$
		10	100	$4,09 \times 10^{+14}$
		15	150	$5,50 \times 10^{+14}$
		30	300	$1,68 \times 10^{+15}$
азот	5	5	50	$1,11 \times 10^{+14}$
		10	100	$9,90 \times 10^{+14}$
		15	150	$1,36 \times 10^{+14}$
		30	300	$1,45 \times 10^{+14}$
	15	5	50	$9,06 \times 10^{+14}$
		10	100	$1,38 \times 10^{+14}$
		15	150	$1,42 \times 10^{+14}$
		30	300	$2,48 \times 10^{+14}$

8.3. Ласерска модификација (скенирање) површине Ti-45Nb легуре

Претходно изведени експерименти су омогућили утврђивање оптималних параметара, који би се користили при ласерској модификацији целих површина узорка Ti-45Nb легуре применом методе ласерског површинског скенирања.

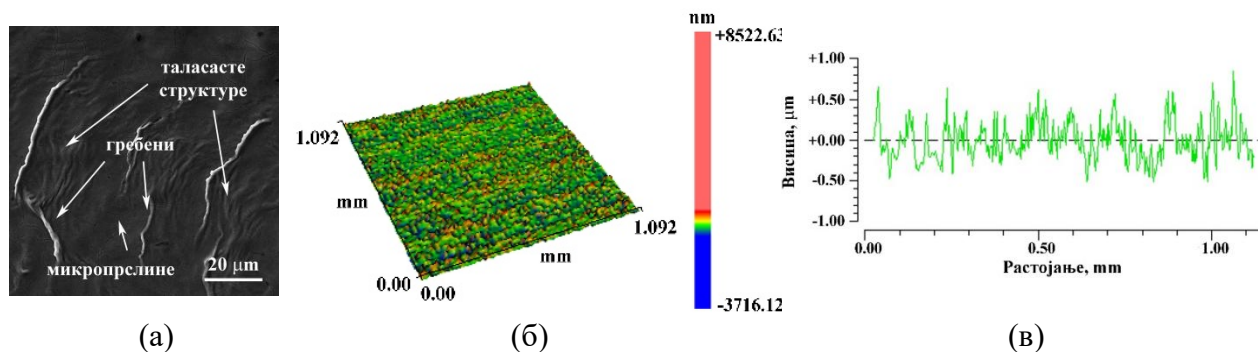
Експериментални резултати испитивања карактеристика модификованих површина Ti-45Nb легуре при одабраним експерименталним условима, указују на формирање површинских структура микрометарских димензија и бројне површинске ефекте, који прате поменути интеракцију. Ласерско површинско скенирање материјала на ваздуху је изазвало формирање специфичних структурних површинских промена при чему расподела енергије при зрачењу површине легуре у великој мери утиче на постигнуту модификацију текстуре (морфологије) површине, које се могу постићи. Део енергије зрачења, који апсорбује површински слој, утиче на брзину загревања површине легуре, топљења, хлађења и еволуцију ефеката зрачења. Променом параметара зрачења, као што су енергија ласерског импулса, брзина скенирања, смер скенирања, фокусна позиција, таласна дужина, величина

фокусне тачке и околна атмосфера у којој се одвија озрачивање, могуће је постићи формирање специфичне морфологије површине погодне за побољшање храпавости површине легуре, као и њених механичких и корозионих перформанси. Због тога су карактеристике оштећења изазваних ласером углавном одређене параметрима зрачења, као што су енергија ласерског импулса и брзина скенирања, јер и они утичу на резултујући ефекат аблације.

8.3.1. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре

8.3.1.1. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 5 mJ

Примена методе ласерског површинског скенирања на ваздуху је резултирала карактеристичним променама површине које су и раније описиване у литератури [301-304]. Наиме, загревање и топљење материјала у површинској зони и зони испод саме површине је проузроковало уклањање дела материјала услед одвијања процеса ласерске аблације. Због брзог хлађења након завршетка дејства ласерског снопа, растопљени материјал је брзо очврсно, а појавиле су се карактеристични хидродинамички ефекти површинских оштећења у виду различитих врхова и долина, док је акумулација истопљеног материјала довела до формирања периодичних таласастих структура (слика 8.43а).

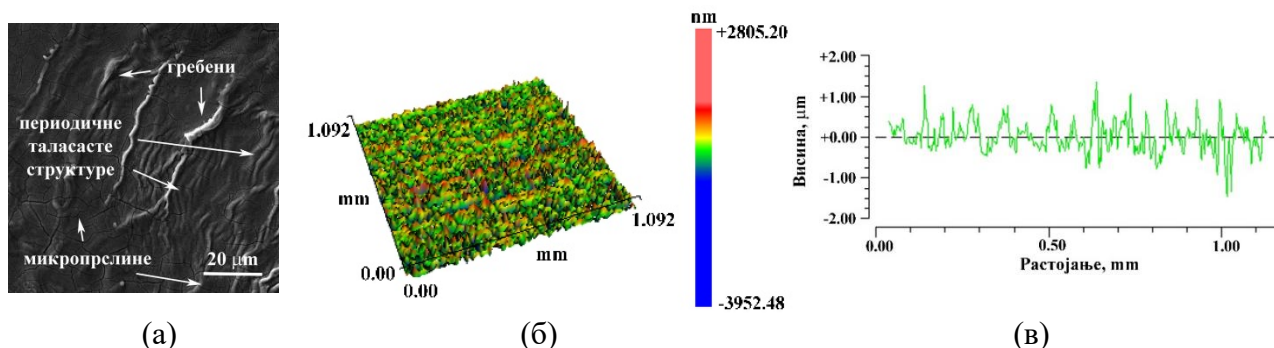


Слика 8.43. (а) FE-SEM микрофотографија, (б) 3D и (в) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 5 mJ.

FE-SEM микрофотографија дата на слици 8.43а показује да је примена енергије ласерског импулса од 5 mJ довела до појаве дискретних усмерених таласастих структура и микропрслина на површини легуре при чему су структуре у облику таласа дефинисане према правцу скенирања. То је у складу са резултатима представљеним у раду S. Li и сарадника [296] у којој је показано да је ласерски третирана морфологија површине углавном у складу са обрасцима ласерског скенирања. У свом раду, J. Liu и сарадници [304] су показали да варирање параметара ласерског скенирања површине може довести до формирања различитих морфологија, односно може да изазове интензивније топљење материјала, које доводи до стварања неправилних базена на површини. Осим тога, профилометријска анализа крупнозрне легуре је показала да су након ласерског скенирања генерисане карактеристичне морфолошке промене површине што се може видети и на сликама 8.43б и 8.43в. Такве промене указују на брз процес очвршћавања претходно растопљеног материјала. Као што је приказано на сликама 8.43а, 8.43б и 8.43в, периодичне таласасте структуре генерисане на површини материјала су одредиле резултујућу топографију површине и показују равномерну расподелу избаченог материјала по модификованој површини. Такође, може се приметити на слици 8.43в да се дубина оштећења настала ласерским скенирањем површине и висина избаченог материјала крећу у опсегу од -0,5 до +0,8 μm .

8.3.1.2. Ласерска модификација површине крупнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 15 mJ

Са повећањем енергије ласерског импулса у озраченој зони су се формирали израженији хидродинамички ефекти у виду периодичних таласастих структура са очврслим капљицама и гребенима услед постизања високе површинске температуре и расподеле интензитета ласерског зрака (слика 8.44а). Периодичне структуре су се шириле по скенираној површини у правцу паралелном са смером скенирања, при чему показују равномерну периодичност по површини целе мете, слике 8.44а и 8.44б. Такође, може да се примети да је аблацију проузроковану интеракцијом ласерског снопа са површином крупнозрне легуре пратило равномерно избацивање истопљеног материјала на површину мете уз присуство микропрслина, као и хидродинамичких ефеката у форми очврслих капљица, који су израженији у односу на оне формиране на површини легуре третиране са мањом енергијом ласерског импулса, што је у сагласности са литературним подацима [305-308]. Наиме, S. Хи и сарадници [307] су испитивали утицај фемтосекундног ласерског зрачења на формирање микро/нано структура и показали су да ова интеракција доводи до топљења материјала и формирања периодичних површинских структура оријентисаних паралелно на смер поларизације ласера при примени константне брзине скенирања. Такође, S. Хи и сарадници [307] су уочили да се са повећањем броја акумулираних импулса јавља благо смањење периода површинских таласастих структура. Поред тога, Н. Gu и сарадници [308] су користили фемтосекундно ласерско скенирање за индукцију површинских периодичних структура на кристалу HgCdTe и запазили да се при скенирању максималном брзином на површини HgCdTe појављују дискретни таласи слабог интензитета, док се са смањењем брзине скенирања периодичне структуре постепено шире према централном подручју и међусобно повезују при чему се већина таласастих структура формирала паралелно са правцем скенирања.



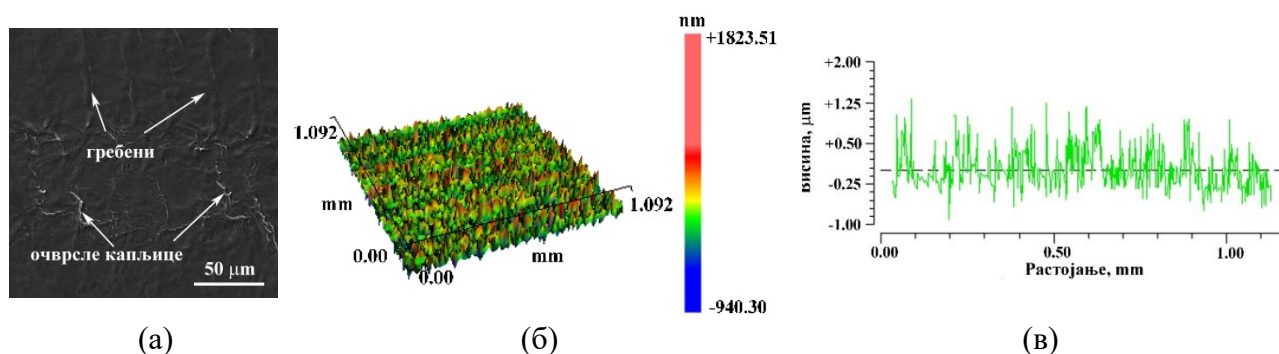
Слика 8.44. (а) FE-SEM микрофотографија, (б) 3D и (в) линеарна профилометријска анализа површине крупнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 15 mJ.

На основу резултата профилометријске анализе (слике 8.44б и 8.44в), може се закључити да су морфолошке промене у виду таласастих структура настале на површини материјала подвргнутог ласерском скенирању са већом излазном енергијом у малој мери одступају од равномерног распореда по површини. Због тога постоје разлике у периодама хидродинамичких ефеката на површини легуре. Такође, може се приметити да је са повећањем енергије ласерског зрачења дошло до повећања дубине и висине аблацијом насталих оштећења. Дубина оштећења настала деловањем зрачења са већом енергијом и висина избаченог материјала услед појаве аблације креће се у опсегу од -1,2 μm до ~1,2 μm , што се може видети на слици 8.44в.

8.3.2. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре

8.3.2.1. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 5 mJ

Ласерско скенирање површине ситнозрне Ti-45Nb легуре на ваздуху је довело до специфичних морфолошких промена на површини мете, што је приказано на слици 8.45. Утицај површинског скенирања ласерским топљењем површине материјала огледа се у формирању површинских структура прерасподелом растопљеног материјала, као и појавом микропрслина услед примене ласерског зрачења са ласерском енергијом ниског интензитета. Током модификације површине мете ласерским скенирањем сам поступак топљења обично започиње на месту где упадни ласерски зрак прво ступа у интеракцију са површином материјала, као што је представљено на слици 8.45а. Добијене површинске структуре су приказане као таласасте структуре у облику гребена и очврслих капљица. Поменути резултати су у сагласности са литературним подацима где је јасно показано да варијација параметара ласерског скенирања у великој мери утиче на формирање површинских структура и дефеката [309-312]. Штавише, С. Тап и сарадницима [311], који су испитивали процес ласерског зрачења површине материјала на бази титана применом различитих брзина скенирања, као и утицај брзине скенирања на сам процес модификовања и уочили су да се променом параметара скенирања може значајно утицати на дубину и ширину формираних таласастих структура, односно да се дубина и ширина таласастих структура смањује како се брзина скенирања повећава.



Слика 8.45. (а) FE-SEM микрофотографија, (б) 3D и (в) линеарна профилометријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 5 mJ.

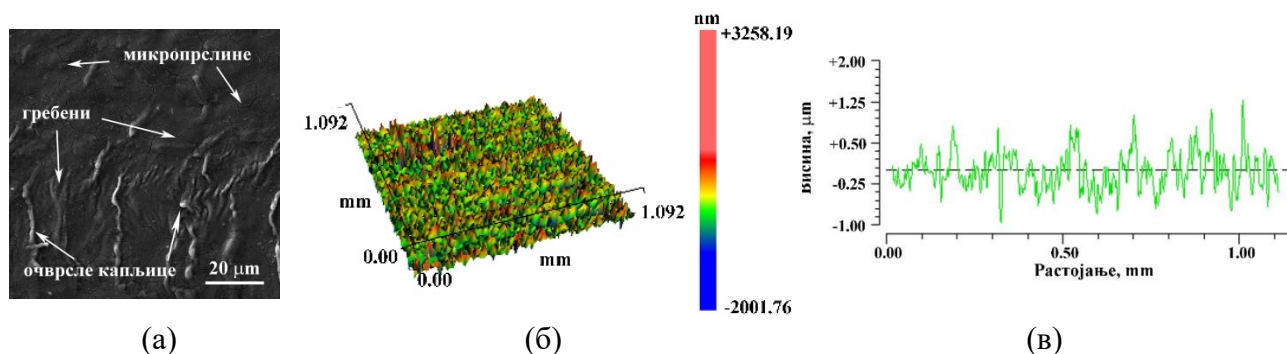
Тродимензионалном и линеарном профилометријском анализом одређени су параметри, који карактеришу области модификоване ласерским зрачењем при датим експерименталним условима. Тродимензионални профил трагова формираних на површини мете применом енергије ласерског зрачења од 5 mJ је дат на слици 8.45б при чему је добијена очекивана површинска морфологија, односно на површини се уочава формирање периодичних таласастих структура услед кретања истопљеног материјала који је очврснуо по престанку интеракције са ласерским снопом. Поред тога, поређењем степена аблације на површини крупнозрне и ситнозрне легуре, може се закључити да је аблација израженија код легуре у ситнозрном стању. Линеарни профил, представљен на слици 8.45в, указује на то да се дубина оштећења настала аблацијом и висина избаченог материјала крећу у опсегу од -1,00 до +1,25 μm.

8.3.2.2. Ласерска модификација површине ситнозрне Ti-45Nb легуре енергијом од 15 mJ

На слици 8.46а приказана је FE-SEM микрофотографија површине ситнозрне легуре подвргнуте модификацији ласерским скенирањем енергијом од 15 mJ на ваздуху. Уочени су знаци топљења материјала, а разлике у динамици процеса очвршћавања материјала су омогућиле формирање таласастих структура на површини, што се може видети на сликама 8.46а и 8.46б. Наиме, површинске структуре у облику гребена и очврслих капљица уз

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

присуство таласастих и капиларних таласа, који се акумулирају након очвршћавања су јасно уочљиви. Из тог разлога је сасвим јасно да на морфологију очврслог материјала могу утицати брзина хлађења растопљеног материјала и промена динамике процеса очвршћавања који зависе од примењене енергије ласерског зрачења. Одступања од идеалног синусоидног облика су мала за настале таласасте структуре и гребене, али неке карактеристичне периоде, попут паралелних линија, су уочене на површини и имају растојање које одговара помаку током скенирања суседних линија. Линије, које се уочавају на скенираној површини, представљају границе између формианих базена растопљеног материјала суседних линија скенирања, које су биле само делимично истопљене и преклопљене. Поред тога, карактеристично испупчење сваког појединачног гребена је последица брзог загревања и брзог хлађења материјала. Даље, површинске структуре нису у потпуности равномерне и равне већ су закривљене због промена димензија базена формианих при топљењу материјала. Још једна карактеристика ових површина су и заостали фрагменти такозваних микро таласа. Почетни таласи су вероватно резултат флукуација базена растопљеног материјала услед нехомогености материјала. Због преклапања појединачних новонасталих структура, један део материјала је подвргнут поновном топљењу док на површини остају само фрагменти почетног топљења материјала. Формирање таласа се обично може свести на минимум или чак потпуно спречити коришћењем више пролаза ласерског зрака, пошто претопљени материјал углавном показује велику хомогеност. Дакле, површинско скенирање у овом случају је изазвало преклапање таласастих структура и површинских гребена и прераспodelу већ постојећих структура, што је утицало на повећање храпавости површине и уклањање нежељених карактеристика површине.



Слика 8.46. (а) FE-SEM микрофотографија, (б) 3D и (в) линеарна профилометријска анализа површине ситнозрне Ti-45Nb легуре након озрачивања на ваздуху енергијом од 15 mJ.

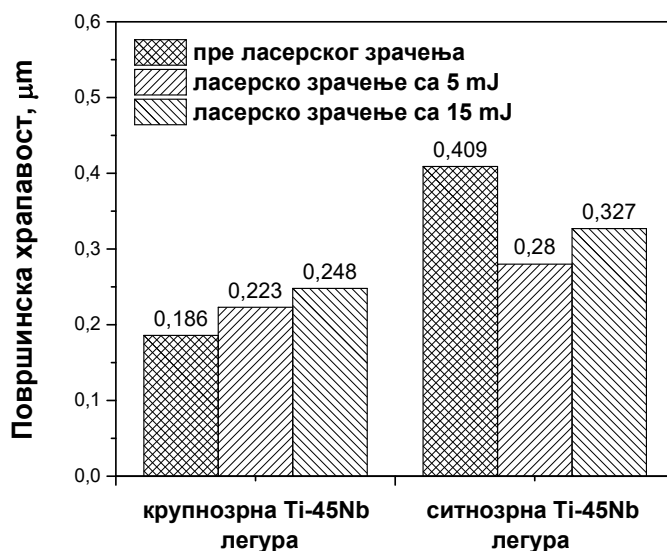
Осим тога, на облик формианих површинских структура велики утицај има и енергија ласерског снопа и то на такав начин да се већа количина растопљеног материјала може равномерније прераспodelити по површини мете ако је при модификацији површине примењена већа енергија ласерског зрака, што последично доводи до појаве израженијих таласастих структура и гребена што је представљено на сликама 8.46а 8.46б. Такође, на линеарном профилу приказаном на слици 8.46в се може видети да се дубина оштећења, које је формирано на површини материјала током ласерског скенирања, и висина избаченог материјала, који је резултат интензивнијег процеса аблације, крећу у опсегу од -1,00 μm до +1,25 μm.

8.4. Утицај ласерске модификације на површинска својства крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре

8.4.1. Храпавост и аблација

Применом профилометријске анализе утврђено је да је почетна храпавост површине крупнозрне Ti-45Nb легуре пре процеса ласерске модификације техником скенирања

површине била $0,186 \mu\text{m}$ док је за ситнозрну Ti-45Nb легуру утврђена храпавост од $0,409 \mu\text{m}$ при чему су површине легуре у оба микроструктурна стања пре ласерске модификације биле подвргнуте металографској припреми. Као што је приказано дијаграмом на слици 8.47, ласерски третман је створио површину, која је била грубља у поређењу са нетретираном површином легуре у зависности од степена ласерске аблације и степена продора зрачења. Слика 8.47 показује да примена енергије ласерског импулса од 5 mJ није у великој мери утицала на укупну храпавост површине крупнозрне легуре иако је дошло до формирања специфичних површинских структура и самим тим до повећања храпавости [287]. Међутим, површина ласерски третиране легуре третиране енергијом ласерског импулса од 15 mJ је показала другачије карактеристике с обзиром на то да је повећање енергије довело до израженијег повећања храпавости површине ($0,248 \mu\text{m}$). Са друге стране, када је у питању ситнозрна легура, може се приметити да је применом ласерског скенирања површине дошло до смањења површинске храпавости. Међутим, на слици 8.47 је јасно видљиво да је повећање енергије ласерског импулса такође изазвало повећање површинске храпавости ситнозрне легуре. Наиме, применом енергије ласерског импулса већег интензитета је добијена површина са најизраженијим морфолошким променама генерисаним током озрачивања материјала и самим тим је постигнут највећи степен површинске храпавости у односу на друге ласерски-третиране узорке Ti-45Nb легуре пре и после НРТ обраде ($0,327 \mu\text{m}$).



Слика 8.47. Површинска храпавост модификоване површине крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре у зависности од излазне енергије ласерског скенирања.

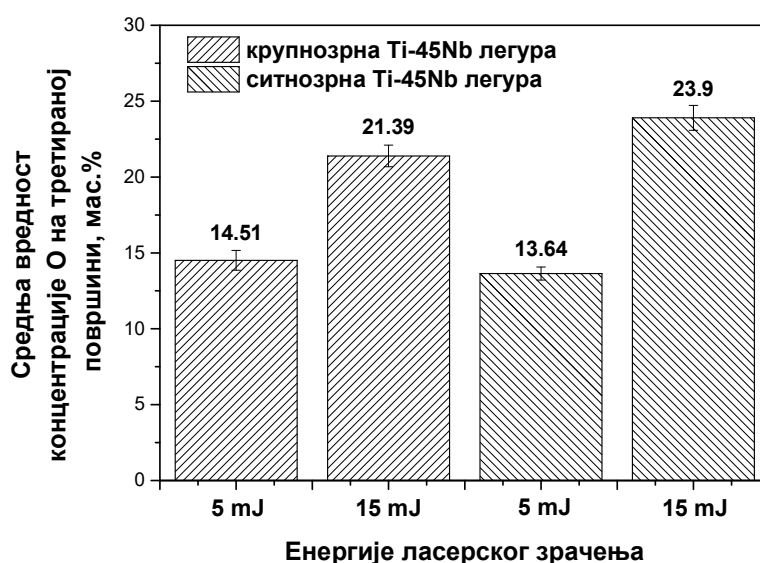
Варирањем параметара ласерског зрачења било је могуће варирати и вредности храпавости површине материјала, дубину формираних базена, висину нагомиланог материјала и запремину у региону аблације материјала. Наиме, са повећањем енергије импулса повећавала се храпавост површине што је резултат кретања растопа унутар базена истопљеног материјала и накнадног брзог хлађења материјала што је последично резултирало израженијим модификацијама површине материјала [140,141,283]. Поменути резултати су у складу са радом S. Хи и сарадника [307], који су истраживали морфологију површине, храпавост и ласерски индуковане дефекте на површини материјала третираног фемтосекундним ласером. Њихови резултати су показали да ласерски озрачене структуре укључују зону истопљеног материјала и формираних ласерски индукованих периодичних површинских структура при чему су показали да су ласерски индуковане периодичне површинске структуре биле оријентисане паралелно са смером поларизације ласерског зрака,

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

а како се температура повећавала током ласерског зрачења, поновно топљење и брзо очвршћавање материјала утицали су на формирање површина веће храпавости [307].

8.4.2. Хемијски састав површине

Анализа површине Ti-45Nb легуре у крупнозрном и ситнозрном стању након интеракције са ласерским снопом на ваздуху је показала да је апсорбована енергија зрачења не само изазвала морфолошке промене, већ је и довела до промена хемијског састава површине. Резултати EDS анализе су показали да су Ti и Nb на површини и након ласерског третмана још увек присутни у истом односу, а да је ласерско скенирање површине легуре утицало на појаву значајног садржаја кисеоника у озраченом подручју (слика 8.48). Штавише, повећање енергије ласерског импулса са 5 mJ на 15 mJ је довело до повећања садржаја кисеоника за више од 30% у анализираним озраченим подручјима и додатно стимулисало процес оксидације површине материјала. То је очекивано због високог афинитета Ti према кисеонику, што је ефекат који је изузетно повољан када је у питању побољшање биоактивности, отпорности према корозији у биолошкој средини и биокompatibilности имплантних металних материјала [5,18,122,310]. Поред тога, може да се примети и да је НРТ обрада легуре, којом је постигнута рафинација зрна и добијање ситнозрне структуре, у великој мери утицала да се током ласерског озрачивања оствари већи садржај кисеоника на модификованој површини. Наиме, легура са наночестичном структуром подвргнута енергији ласерског зрачења од 15 mJ се одликује већим садржајем кисеоника у односу на легуру са крупнозрном структуром, док је при примени енергије од 5 mJ разлика у садржају кисеоника на површини обе легуре занемарљива.



Слика 8.48. Садржај кисеоника на ласерски модификованој површини крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре у зависности од излазне енергије ласерског скенирања.

Добијени резултати (слика 8.48) указују на формирање стабилног, танког слоја на површини легуре, који се састоји од Ti- и Nb-оксида, што је у складу са подацима доступним у литератури [18,265]. Присуство површинског оксидног слоја је одговорно за одличну биокompatibilност имплантних материјала и ограничено ослобађање легирајућих јона у околна жива ткива [233,273,281]. Током ласерског површинског третмана Ti-45Nb легуре је дошло до додатног везивања кисеоника на површини што може позитивно да утиче на отпорност легуре према корозији. Будући да се оксидни слој састоји од Ti и Nb оксида, може се претпоставити да ће присуство ових оксида са већим заштитним капацитетом побољшати

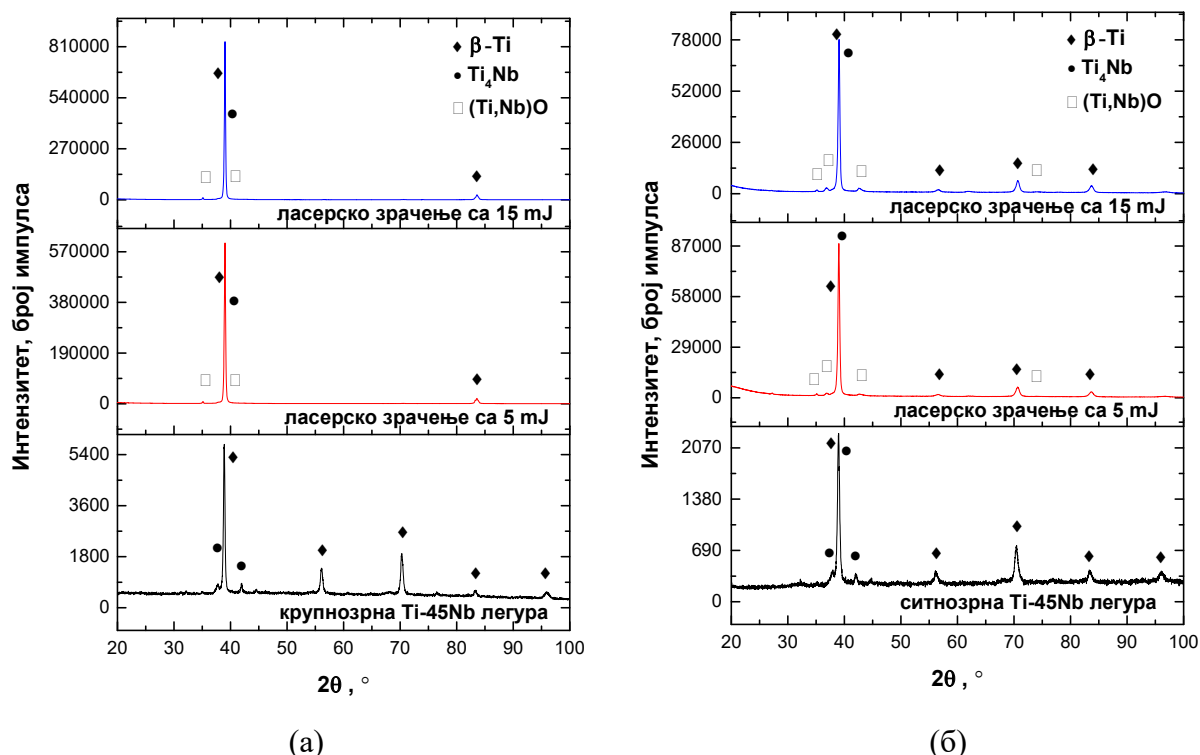
не само корозионо понашање легуре већ и интеракцију имплантног материјала и ћелија у биолошком окружењу и на тај начин допринети успешном процесу имплантације [18,233].

Наиме, када је Ti-45Nb легура изложена кисеонику услед директног контакта са ваздухом, долази до формирања слоја, који се састоји од оксида легирајућих елемената [18,52,273]. Ако је тај резултујући слој стабилан, он може послужити као заштитни слој за материјал. Пораст дебљине оксидног слоја може утицати на побољшање ћелијске адхезије и пролиферације, остеоинтеграције, као и отпорности према корозији у биолошкој средини [122,274]. Такође, повећање дебљине оксидног слоја се подудара са повећањем храпавости површине што може да изазове побољшану биоинтеграцију и биоактивност површине [306,309].

8.4.3. Рендгеноструктурна анализа

Као што је већ поменуто, површински третмани у великој мери утичу на хемијски састав и топографију површине имплантних материјала. Ласерска обрада подразумева прелазак ласерског зрака преко велике површине металног материјала при чему се микроструктура слоја материјала близу површине може модификовати без утицаја на основни материјал [313,314]. Наиме, загревањем и хлађењем металног материјала, он се подвргава фазној трансформацији или рекристализацији да би се постигле промене у микроструктури и организацији површинског слоја материјала што последично утиче на својства материјала. Међутим, дифракциони обрасци добијени током XRD анализе Ti-45Nb легуре у крупнозрном (слика 8.49а) и ситнозрном стању (8.49б) после површинског третмана ласерским скенирањем су показали да није дошло до фазне трансформације и потврдили присуство идентичних фаза у њеној микроструктури без обзира на микроструктурну и површинску модификацију. Наиме, на дифрактограмима за крупнозрну и ситнозрну легуру пре накнадног ласерског зрачења могу да се идентификују само широки и ниског интензитета дифракциони пикови, који одговарају п.ц.к. β -Ti фази и Ti₄Nb фази. Даље, дифракциони пикови на 38,5° и 83° уочени на површинама крупнозрне (слика 8.49а) легуре и пикови на 39°, 56,6°, 71° и 83° уочени на површинама ситнозрне (слика 8.49б) легуре озрачене при 5 mJ и 15 mJ одговарају β -Ti фази. Међутим, Ti₄Nb фази, која је идентификована за легуру и у крупнозрном и ситнозрном стању након накнадне ласерске површинске модификације, одговара дифракциони пик на 39,1°. Са друге стране, након додатног ласерског скенирања површине легуре евидентна је појава комплексног Ti- и Nb-оксида са дифракционим пиковима на вредностима 2 θ од 36,1° и 39,5° за легуру пре НРТ обраде (слика 8.49а) и 35°, 36,8°, 42,7° и 74° за легуру после НРТ обраде (слика 8.49б). Штавише, код крупнозрне и ситнозрне легуре, које су накнадно подвргнуте озрачивању површине енергијама од 5 mJ и 15 mJ, висока температура процеса ласерске интеракције је условила значајно повећање интензитета дифракционих пикова што указује на очвршћавање материјала. Наиме, виши интензитети дифракционих пикова забележени за узорак крупнозрне и ситнозрне легуре након ласерске површинске модификације, који је подвргнут већој излазној енергији, указују на формирање дебљег површинског оксидног слоја у поређењу са дифракционим обрасцима добијеним за узорке испитиване легуре озраченим енергијом од 5 mJ.

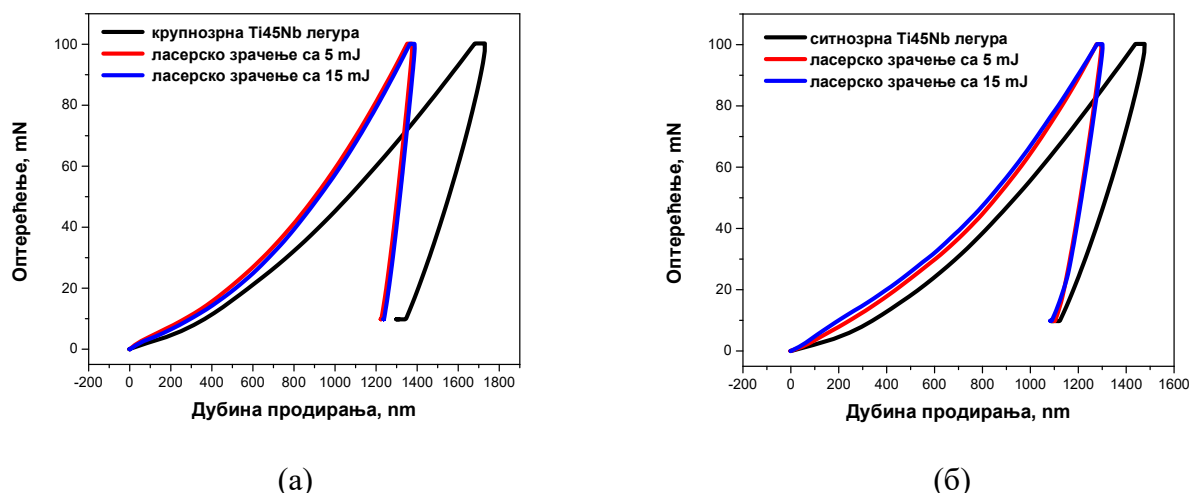
На основу добијених резултата, може да се закључи да је због положаја и интензитета пикова уочених на дифрактограмима, који одговарају пиковима Ti- и Nb-оксида, потврђено формирање површинског слоја оксида, који је настао на површини легуре током интеракције са ласерским снопом, што позитивно утиче на отпорност легуре према корозији и биокомпатибилна својства у физиолошким условима [233,314].



(а) (б)
Слика 8.49. Дифракциони спектри за (а) крупнозрну и (б) ситнозрну Ti-45Nb легуру пре и након ласерске површинске модификације.

8.4.4. Површинска механичка својства

Наноиндентацијом су проучавана површинска механичка својства, односно модул еластичности и тврдоћа Ti-45Nb легуре у крупнозрнастом и ситнозрнастом стању пре и након ласерског скенирања. Карактеристични профили зависности сила оптерећења и дубине продирања индентера добијени током испитивања приказани су на слици 8.50. На наноиндентационим кривама нема дисконтинуитета који се иначе јавља као последица појаве прелина и фрактура у испитиваном узорку. На слици 8.50а се може видети да површине третиране ласерским зрачењем са 5 mJ и 15 mJ показују већи отпор на примењену силу оптерећења и већу површинску тврдоћу, с обзиром на то да имају мање индентационе дубине (дубина продирања) од узорка који није ласерски модификован. Исти тренд се може запазити и на слици 8.50б што сугерише да је са модификацијом површине дошло до повећања отпорности на примењену силу. Минималне индентационе дубине су измерене код крупнозрне и ситнозрне легуре чија је површина третирана ласерским зрачењем од 15 mJ, и износиле су 1390 nm и 1320 nm, редом. Као што је претходно напоменуто, максимална индентациона дубина је измерена код узорка пре и после НРТ обраде, који нису подвргнути ласерском зрачењу (1730 и 1476 nm, редом), што сугерише на мали отпор на примењену силу оптерећења. Са слике 8.50 може се приметити и да након постизања максималне силе индентације криве достижу плато након чега следи растерећење узорка. Током процеса растерећења, очигледно је да је еластична деформација израженија у крупнозрној легури него у ситнозрној легури, што је у складу са нижим Јунговим модулом у узорцима који су пластично деформисани.



Слика 8.50. Криве оптерећење-дубина продирања за (а) крупнозрну и (б) ситнозрну Ti-45Nb легуру пре и после ласерског површинског скенирања.

Табела 8.12. Средње вредности модула еластичности, тврдоће и пластичности крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре пре и после ласерске модификације.

Испитивани материјал	Модул еластичности (GPa) $\pm$ SD	Тврдоћа (GPa) $\pm$ SD	Пластичност
Крупнозрна Ti-45Nb легура	36,954 $\pm$ 12,526	1,807 $\pm$ 0,51	20,45
Крупнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 5 mJ	90,302 $\pm$ 12,926	2,412 $\pm$ 0,57	37,44
Крупнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 15 mJ	91,505 $\pm$ 9,91	2,455 $\pm$ 0,508	37,27
Ситнозрна Ti-45Nb легура	47,004 $\pm$ 14,152	2,561 $\pm$ 0,808	18,35
Ситнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 5 mJ	85,359 $\pm$ 11,265	2,949 $\pm$ 0,688	28,94
Ситнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 15 mJ	85,281 $\pm$ 19,031	2,922 $\pm$ 0,928	29,19

У табели 8.12 су дате просечне вредности модула еластичности и тврдоће, који су добијени наноиндентацијом. Најниже вредности модула еластичности и тврдоће су измерене код легуре у крупнозрном стању пре додатне ласерске модификације. Накнадна ласерска површинска модификација је проузроковала повећање вредности модула еластичности и тврдоће. За легуру са макрочестичном структуром просечне вредности модула еластичности након ласерског зрачења при 5 mJ и 15 mJ су имале значајан пораст за $\sim 144\%$ и $\sim 148\%$, редом, у односу на узорак који није подвргнут додатном површинском третману. С друге стране, за легуру са наночестичном структуром се примећује исти тренд при чему су се просечне вредности модула еластичности легуре након ласерског третирања повећале $\sim 82\%$

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

у односу на нетретиран узорак. Вредности тврдоће, добијене испитивањем наноиндентацијом, су такође дата у табели 8.12. Тврдоћа легуре у крупнозрнастом стању после ласерске површинске модификације зрачењем од 5 mJ и 15 mJ достигла је вредност од $2,412 \pm 0,57$ GPa и $2,455 \pm 0,508$ GPa, редом, што је значајно повећање у односу на вредност од $1,807 \pm 0,51$ GPa утврђену за крупнозрну легуру пре додатног површинског ласерског третмана. Са друге стране, за ситнозрну легуру пре површинског третмана је одређена вредност тврдоће од $2,561 \pm 0,808$ GPa, док се после зрачења површине са 5 mJ и 15 mJ енергије ласерског импулса може запазити мало повећање вредности тврдоће, и то на $2,949 \pm 0,688$ GPa и $2,922 \pm 0,928$ GPa, редом. Највећа вредност тврдоће је одређена за ситнозрну легуру, која је подвргнута ласерском зрачењу при 5 mJ и којој одговара вредност модула еластичности од $85,359 \pm 11,265$ GPa. На основу остварених резултата се може приметити да ситнозрна легура без додатног ласерског третмана показује веће вредности модула еластичности и тврдоће него у случају крупнозрне легуре. Побољшање тврдоће легуре условљено како уситњавањем микроструктуре током НРТ обраде тако и ласерском обрадом површине је изузетно повољан ефекат када су у питању материјали за израду тврдокошних импланата с обзиром на то да су материјали повећане тврдоће отпорнији на оштећења условљена механичким оптерећењима.

Познато је да су ситнозрнасти материјали знатно тврђи од крупнозрнастих материјала због комбинованог ефекта велике густине дислокација и мале величине зрна [16,17]. Легура β -Ti у ситнозрном стању је тврђа од материјала у крупнозрном стању без обзира на накнадну површинску прераду. Уситњавање зрна значајно очвврђава материјал пошто се величина зрна смањује од микрочестичних до наночестичних величина. Наночестична β -Ti-45Nb легура након ласерског површинског скенирања показује двоструко већу тврдоћу и у односу на конвенционални CP-Ti ($\sim 1,5$ GPa), који се користи за биомедицинску примену [315] и тврђи је од већине легура Ti које се тренутно користе у биомедицинском инжењерству [11,52,53]. Осим тога, анализом је утврђено да је модул еластичности крупнозрне легуре нижи него у случају ситнозрне легуре пре површинске модификације. Ипак, вредности модула еластичности крупнозрне (~ 37 GPa) легуре и ситнозрне (~ 47 GPa) легуре си знатно ниже од најниже вредности модула еластичности забележене у литератури за β -Ti легуру, односно вредности утврђене за Ti-35Nb-7Zr-5Ta легуру, који је износио 55 GPa [34].

Низак модул еластичности имплантног материјала утиче на побољшање биомеханичке компатибилности материјала, што је изузетно значајно у погледу израде тврдокошних импланата изложених динамичким механичким оптерећењима. Модул еластичности крупнозрне и ситнозрне легуре пре површинског третмана ласерским зрачењем су $36,954 \pm 12,526$ GPa и $47,004 \pm 14,152$, редом, што су најниже вредности модула металних биоматеријала до сада постигнуте најближе модулу људске кости (20-30 GPa) [34,53], што је изузетно значајно када су у питању импланти који носе оптерећење у људском организму, с обзиром на то да велике разлике у модулу еластичности кости и импланта, који су у контакту, доводе до ресорпције коштаног ткива и неуспеха хируршке имплантације. Штавише, *in vivo* студије, које су спровели М. Niinomi и сарадници [53] на зечевима са експерименталним преломима тибије, су показале да имплантни материјали са високим модулом еластичности успоравају процес зарастања и изазивају рану атрофију задње проксималне тибијалне кости. Из тог разлога је веома пожељно израдити имплантни материјал чији је модул еластичности близак модулу кости.

Такође, добијени резултати указују на зависности механичких карактеристика од накнадне површинске обраде легуре. Међутим, може се запазити да, док су просечне вредности модула еластичности за легуру пре и после НРТ обраде блиске модулу еластичности људске кости, након ласерског површинског скенирања поменуте вредности расту. Остварени резултати су у сагласности са резултатима I. Lauria и сарадника [316], који су одређивали механичка својства Ti-45Nb легуре пре и после површинске модификације и утврдили да легура пре површинске модификације има модул еластичности и тврдоћу $91,89 \pm 2,72$ GPa и $2,53 \pm 0,14$ GPa, редом, док се након површинске модификације легуре

нагризањем водоник-пероксидом у периоду од 24 h, 48 h и 72 h уочава благи пораст модула еластичности ($92,34 \pm 6,72$ GPa, $93,50 \pm 5,52$ GPa и $92,84 \pm 6,80$ GPa, редом) и пад вредности микротврдоће ($2,20 \pm 0,35$ GPa, $2,22 \pm 0,28$ GPa и $2,11 \pm 0,31$ GPa, редом). Када су у питању резултати испитивања обухваћених овом дисертацијом онда је неопходно истаћи да је применом интензивне пластичне деформације и површинске ласерске обраде испитиване легуре постигнуто оптимално побољшање њених површинских механичких својстава јер је уочено повећање тврдоће материјала праћено донекле контролисаним повећањем модула еластичности, који је и даље нижи него у случају других савремених металних биоматеријала.

8.4.5. Теоријско предвиђање механичких својстава легуре пре и после ласерске површинске модификације

Резултати теоријских предвиђања механичких својстава Ti4Nb модификација дати су у табели 8.5 и коришћењем функционала GGA-PBE и LDA-PZ било је могуће одредити запремински модул, B , модул смицања, K , Јунгов модул, E , Викерсову тврдоћу, HV , Поасонов однос, ν , Пугхов прогнозиран емперијски критеријум кртости материјала, B/K , и пластичност, E/HV . С обзиром на то да у литератури нема доступних експерименталних података за сва претходно наведена механичка својства свих модификација у овој дисертацији је извршено поређење Јунговог модула, E , тврдоће, HV и пластичности добијених теоријским моделовањем на *ab initio* нивоу датих у табели 8.5 и експерименталних података добијених испитивањем механичких карактеристика Ti-45Nb легуре пре и након НРТ обраде и ласерског третмана наноиндентацијом приказаних у табели 8.12. Упоредна анализа је показала добру сагласност теоријски и експериментално добијених резултата.

Наиме, Јунгов модул структуре AlAu₄ од 93,16 GPa, добијен применом GGA функционала (табела 8.5), најбоље одговара експерименталним резултатима добијеним за узорак крупнозрне легуре подвргнуте ласерском зрачењу при 15 mJ, где је E вредност $91,505 \pm 9,91$ GPa (табела 8.12). Прорачунате вредности тврдоће за структуру типа AlAu₄ (табела 8.5) добијене помоћу GGA ($HV = 2,31$ GPa) и LDA методом ($HV = 2,99$ GPa), показују веома добро слагање са вредностима тврдоће експериментално добијеним за Ti-45Nb легуру подвргнуту ласерском површинском третману пре ($HV = 2,412 - 2,455$ GPa), и након ($HV = 2,412 - 2,455$ GPa) додатне НРТ обраде (видети табелу 8.12). Такође, вредност пластичности, која је експериментално измерена за узорак Ti-45Nb легуре у крупнозрном стању подвргнут ласерском зрачењу, је 37,3 (табела 8.12), што је у одличној сагласности са LDA прорачуном за AlAu₄ модификацију где је одређена вредност пластичности од 37,85 (табела 8.5). За Ti-45Nb легуру, која је подвргнута НРТ деформацији у комбинацији са површинском обрадом ласерским зрачењем при 15 mJ, утврђена је вредност пластичности од 29,2 (табела 8.13), што се веома добро слаже са израчунавом вредношћу пластичности од 29,12 за модификацију SrSn₄ добијену применом LDA функционала (табела 8.5).

Информације о жилавости/кртости материјала се могу анализирати помоћу Пугховог емперијског критеријума кртости материјала. С обзиром на то да је Пугх користио једноставан B/K однос да повеже механичка својства материјала са њиховим модулом еластичности критична вредност B/K , која раздваја жилаве и крте материјале, је 1,75. Ако је вредност B/K већа од поменуте вредности материјал се понаша жилаво, у супротном, материјал се понаша крто [204]. Према B/K односу датом у табели 8.5 се може видети да је структура Ti-45Nb легуре жилава. Још једном се мора нагласити да све израчунаве вредности указују на жилавост модификација Ti₄Nb без обзира на примењени теоријски приступ (табела 8.5).

Коначно, ниобијум се, заједно са Та и Zr, сматра повољним нетоксичним легирајућим елементом погодним за употребу у биомедицинским легурама на бази титана [317,318]. Због својих ниских Јунгових модула и нетоксичних својстава, бинарне легуре Ti-Nb система су веома привлачне за истраживање, а Ti-45Nb легура се сматра обећавајућим избором за

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

имплантни материјал, посебно за употребу код носећих импланата у условима замора [19,319]. У зависности од концентрације Nb квантномеханички прорачуни и истраживања дифракцијом рендгенских зрака су открили неколико структурних фаза које се могу јавити у систему Ti-Nb почевши од хексагоналних α' и ω фаза у легурама са ниским садржајем Nb, орторомбичног мартензита α'' у легурама са средњим садржајем Nb, и кубичне β фазе у легурама са највећом концентрацијом Nb [320]. Доступни литературни подаци такође сугеришу да повећање садржаја Nb доводи до проширења запремине јединичне ћелије у α' и β фазама [320]. Недавна теоријска студија могућих односа између механичких и структурних својстава експериментално посматраних α' , ω , α'' и β фаза Ti-Nb система је открила да на дестабилизацију α' и ω структура утиче садржај Nb, док се код Ti-Nb легура са садржајем Nb>15% појављују карактеристике β -стабилизације [321]. Такође постоје докази да имплантни материјали, који садрже α фазу и комбинацију α - и β -Ti фаза показују већи Јунгов модул (110 GPa) у поређењу са људском кости (<30 GPa) [322]. Због тога се улажу значајни напори да се развију легуре β -титана са ниским модулом, које садрже β -стабилизујуће легирајуће елементе и снижавају Јунгов модул на вредности блиске онима у кортикалне кости [318]. V.P. Ricci и сарадници [308] су проучавали модул еластичности Ti-40Nb легуре пре и након површинске модификације. У њиховом истраживању је утврђено да је легура у почетном стању садржала α'' и β -Ti фазе, а да је након површинске модификације дошло до фазне трансформације, растварања α'' и појаве само β -Ti фазе у наноструктурној легури што је довело до смањења модула еластичности са 69 GPa на 65 GPa [323].

Табела 8.13. Преглед литературе експериментално и теоријски добијених вредности Јунговог модула, E, и Викерсове микротврдоће, HV, у систему Ti-(35-45)Nb.

<i>Ti-Nb легура</i>	<i>Метод испитивања</i>	<i>Јунгов модул, GPa</i>	<i>Викерсова микротврдоћа, GPa</i>
Ti-35Nb [282]	Експериментални	84,7 ± 1,2	2,35 ± 0,15
Ti-35Nb [237]	Експериментални	72 ± 6,0	3,432 4,021
Ti-45Nb [324]	Експериментални	64,2 ± 2,0	
Ti-45Nb [247]	Експериментални Теоријски	65 ± 3 64	1,50 ± 0,04
Ti-45Nb [254]	Експериментални Експериментални	65,4 ± 2,1 ^a 67,7 ± 2,1 ^b	
Ti-45Nb [325]	Експериментални Експериментални	50 ^a 59 ^b	
Ti-45Nb [231]	Експериментални	62,7 ^a	1,46 GPa
Ti-45Nb [326]	Експериментални	92 ^b	
Ti-45Nb [267]	Експериментални	62,05	
Ti-(40-45)Nb [327]	Експериментални	~62	
Ti-45 Nb [328]	Експериментални	80	3,53 GPa
Ti-45Nb [100]	Експериментални	64,3	0,23 GPa
Ti-45 Nb [229]	Експериментални	61-72	

^a легура у крупнозрном стању

^b легура у ситнозрном стању

Стога је развој легура титана β -типа са одговарајућом микроструктуром и оптималним механичким својствима прилично изазован задатак [34]. Иако се легуре на бази Ti одликују ниским Јунговим модулом, мањим него у случају других металних биоматеријала и релативно упоредивим са вредношћу модула еластичности људске кости,

ипак је потребно додатно оптимизовати њихова механичка својства како би се постигла њихова још боља биомеханичка компатибилност [28,34].

Преглед доступних података у литератури у вези са експерименталним и теоријским резултатима у систему Ti-(35-45)Nb приказан је у табели 8.13. Подаци доступни у литератури су упоређени са експериментално и теоријски добијеним резултатима ове студије за Јунгов модул E и микротврдоћу по Викерсу, HV , Ti-45Nb легуре и показало се веома добро слагање. Наиме, у литератури доступна E вредност за Ti-45Nb легуру се креће у распону од 50 GPa до 92 GPa (табела 8.13), што се поклапа са измереним подацима (табела 8.13) и израчунатим механичким својствима (табела 8.5) добијеним у овој студији. Слично томе, оскудни литературно доступни подаци који се односе на тврдоћу легура Ti-(35-45)Nb система указују да HV вредност може да варира у опсегу од 0,23-3,53 GPa, што је у сагласности са експерименталним резултатима ($HV = 1,81-2,94$ GPa) приказаним у табели 8.12, и резултатима DFT прорачуна датих у табели 8.5 за Ti-45Nb легуру подвргнуту екстремним условима температуре и/или притиска током накнадне НРТ прераде и ласерске површинске модификације материјала.

Стога се може закључити да је теоријско испитивање механичких својстава биометалне легуре спроведено током истраживања обухваћених дисертацијом резултирало одличним подударањем експериментално и теоријски добијених механичких својстава легуре што показује да се теоријски приступ може успешно користити као истраживачки метод за развој металних имплантних материјала са жељеним својствима.

8.4.6. Отпорност према корозији

Поред механичких својстава материјала, пластична деформација и ласерска површинска модификација могу утицати и на корозиона својства материјала.

Да би се испитао ефекат модификације Ti-45Nb легуре ласерским скенирањем на њену отпорност према корозији, испитано је електрохемијско понашање легуре у симулираним физиолошким условима.

Потенциодинамичке поларизационе криве крупнозрне и ситнозрне легуре пре и после ласерске површинске модификације добијене током испитивања у Рингеровом раствору pH 6.8 на 37°C приказане су на слици 8.51. Из приказаних кривих са слике 8.51б се може уочити да се крупнозрна Ti-45Nb легура пасивира када је изложена симулираним физиолошким условима без обзира на додатни ласерски површински третман. Међутим, анодно понашање крупнозрне легуре пре и након ласерског површинског третмана се разликује пошто се карактеристике површине легуре разликују и само једна зона пасивације (означена као I на слици 8.51б) за крупнозрну легуру пре ласерског третмана и две зоне пасивације (означене као I и II на слици 8.51б) за ласерски-третирану легуру се могу уочити на анодној грани поларизационих кривих легуре. Наиме, након потапања узорка легуре у SBF раствор започето је спонтано формирање површинских оксидних филмова док није постигнута стабилизација вредности потенцијала отвореног кола (E_{oc}). Повећање густине анодне струје доводи до повећања дебљине спонтано формираног филма и стабилизације вредности потенцијала на приближно 0,3 V(SCE) за легуру у основном стању, и на 0,5 V(SCE) и -0,4 V(SCE) за узорке легуре површински модификоване при 5 mJ и 15 mJ енергије ласерског зрачења, редом.

За узорак пре ласерског зрачења, на потенцијалу од 0,3 V(SCE) вредност густине струје се скоро потпуно стабилизује и са даљим повећањем вредности потенцијала до 4 V(SCE) се незнатно мења од $7,94 \times 10^{-6}$ A cm⁻² до $1,96 \times 10^{-5}$ A cm⁻² што указује на формирање стабилног површинског оксидног филма и пасивацију површине легуре током излагања корозионој средини (зона пасивизације означена као I на слици 8.51б) [54,62]. Посматрано пасивно подручје покрива широк опсег потенцијала од 3,7 V(SCE) и указује на ефикасну пасивацију површине материјала формираним оксидним слојем [122,265,295,329].

Међутим, на кривој потенциодинамичке поларизације узорка крупнозрне легуре ласерски озраченог при 5 mJ се може разликовати присуство два различита пасивациона

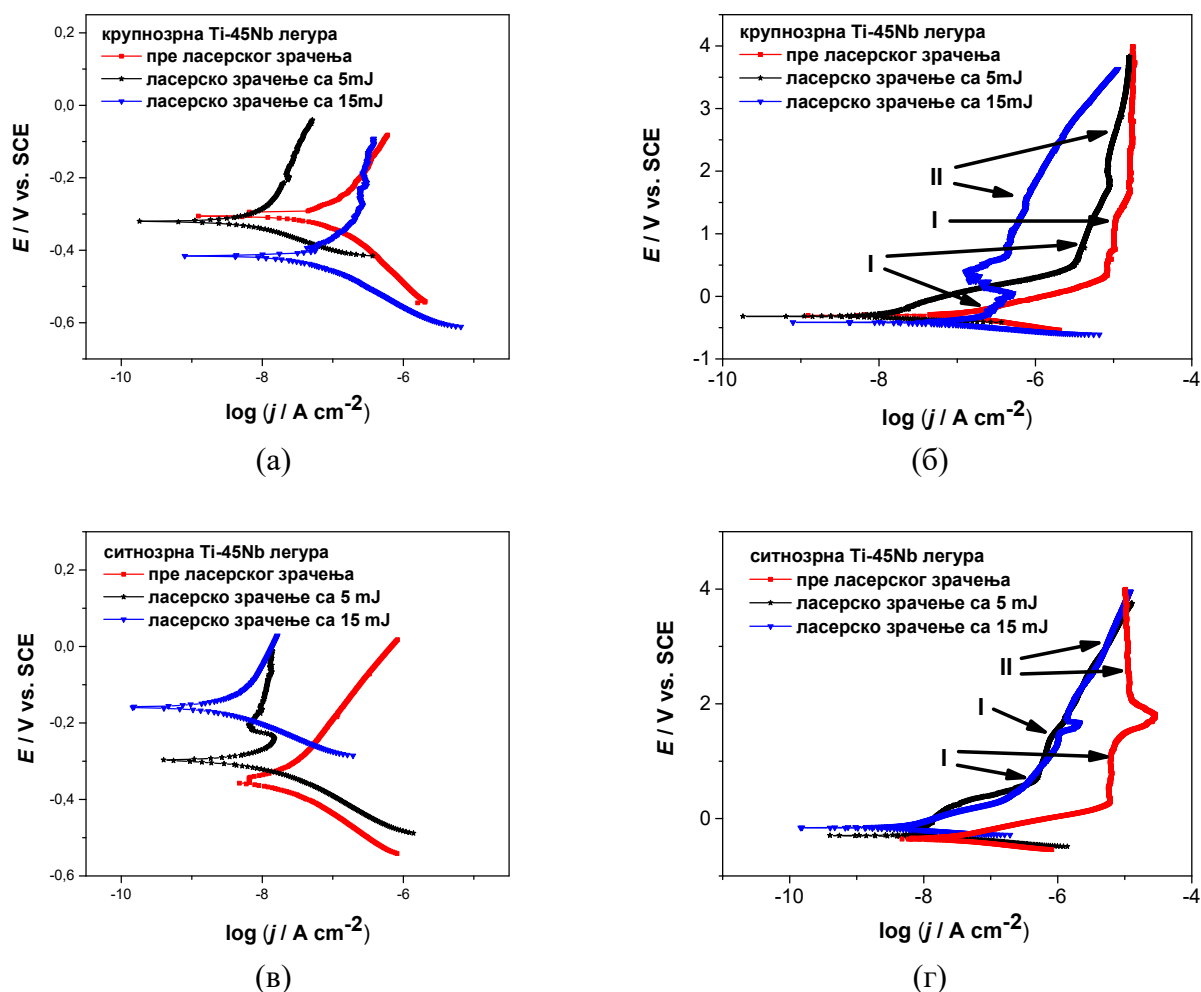
Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

региона (слика 8.51б). Примарна зона пасивизације, на слици 8.51б означена као I на анодној кривој црне боје, покрива опсег потенцијала од 0,5 V(SCE) до 1,7 V(SCE) где се може приметити само незнатно повећање вредности густине анодне струје док се не стабилизује на $7,08 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Даље повећање вредности потенцијала на 1,85 V(SCE) је праћено повећањем густине струје до појаве анодног раменог на $\sim 8 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ што указује на благу промену у саставу или изгледу површинског оксидног слоја, који покрива ласерски третирану површину легуре [62,229]. Изнад 1,85 V(SCE) густина анодне струје само незнатно опада, након чега следи благи пораст све док не дође до потпуне стабилизације на вредности од $\sim 7,5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ што указује на присуство секундарне зоне пасивације у опсегу потенцијала од 2 V(SCE) до 4 V(SCE). Поменути секундарни пасивни регион, који је на слици 8.51б означен као II, карактеристичан је за процес површинске репасивације и формирање компактне оксидне скале, која покрива целу површину легуре.

Анодно понашање крупнозрне легуре ласерски озрачене излазном енергијом од 15 mJ значајно се разликује. Осим присуства два различита пасивизациона региона, може се уочити и појава активно-пасивног пика на кривој потенциодинамичке поларизације. Наиме, први пасивизациони регион, на слици 8.51б означен као I на анодној кривој плаве боје, уочен је у опсегу потенцијала од -0,4 V(SCE) до 0 V(SCE) где вредност густине струје незнатно расте од $2,51 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ до $6,31 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Даљим повећањем вредности потенцијала се појављује активно-пасивни пик услед појаве процеса дифузије током којег се формира комплексни оксид на површини легуре. Наиме, повећањем вредности потенцијала са 0 V(SCE) на 0,37 V(SCE) вредност густине струје опада све док не достигне $1,26 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ где долази до преласка активног у пасивни регион, а вредност густине струје се помера ка позитивнијим вредностима. Коначно, на 0,7 V(SCE) вредност густине струје се стабилизује на $5,01 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, што указује на формирање баријере на површини легуре, која упућује на појаву друге зоне пасивације означену као II на слици 8.51б. Међутим, вредности густине струје у том региону нису константне до краја поларизационих испитивања на 4 V(SCE) због повећања дебљине формираног комплексног оксидног слоја.

Појава другог пасивног региона на анодној потенциодинамичкој поларизационој кривој ласерски озрачених узорак сугерише да су обе групе узорак крупнозрне легуре (озрачене при 5 mJ и 15 mJ) показале високу отпорност према корозији и високу способност пасивизације у условима који симулирају услове присутне у људском организму [259,275,278].

Као што је већ претходно наведено, анодно понашање узорак крупнозрне и ситнозрне легуре пре и после ласерске површинске обраде је исто у региону од ОСР вредности до 0,3 V(SCE) што указује на повећање дебљине спонтано формираног површинског оксидног слоја [62]. У случају узорка ситнозрне легуре пре додатног ласерског третмана површине у опсегу потенцијала од 0,3 V(SCE) до 1,5 V(SCE) површинска пасивација и формирање компактног површинског оксидног слоја је евидентно и вредност густине анодне струје остаје константна на $\sim 6,5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ [62]. Међутим, са даљим порастом потенцијала са 1,5 V(SCE) на 1,8 V(SCE), повећање густине струје и изглед анодног пика, који се јавља на приближно $3 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ сугерише промену састава спољашњег формираног оксидног слоја [62,270,271]. Овај оксидни слој промењеног састава у потпуности пасивира површину НРТ-деформисане легуре што се уочава на основу потпуно стабилсане вредности густине анодне струје у широком опсегу потенцијала од 2,1 V(SCE) до 4 V(SCE).



Слика 8.51. (а),(в) Тафелове и (б),(г) Потенциодинамичке поларизационе криве (а),(б) крупнозрне и (в),(г) ситнозрне Ti-45Nb легуре пре и после ласерског скенирања површине у симулираним физиолошким условима.

Иницијално формирање спољашњег оксидног слоја на узорцима ситнозрне легуре третиране ласерским зрачењем у условима симулираног био-окружења и повећање његове дебљине је такође евидентно из кривих анодне поларизације ових узорка (слика 8.51г). Повећање дебљине првобитно формираних слојева на површинама узорка озрачених енергијом од 5 mJ и 15 mJ завршило се када су достигнуте вредности потенцијала од 0,5 V(SCE) и 0,25 V(SCE), редом. Даље повећање потенцијала није резултирало значајном променом густине струје у случају легуре озрачене при 5 mJ пошто је дошло до површинске пасивације и уочене промене густине анодне струје са $3,98 \times 10^{-7}$ на $1,26 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ у широком опсегу потенцијала од 0,5 V(SCE) до 4 V(SCE), означеном као I на слици 8.51г, се могу приписати само благом повећању дебљине пасивационог површинског оксидног слоја. Нешто другачије понашање уочено је за узорак ситнозрне легуре озрачен излазном енергијом од 15 mJ. Наиме, појава прве зоне пасивације, означене као I на слици 8.51г, примећена је при порасту вредности потенцијала са 0,25 V(SCE) на 1,5 V(SCE) пошто се у том релативно широком опсегу потенцијала густина анодне струје мењала само од $1,58 \times 10^{-7}$ до $1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Међутим, даљи пораст потенцијала на 1,7 V(SCE) доводи до појаве анодног пика на $\sim 2,24 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ што указује на појаву промене састава формираног оксидног слоја. На том потенцијалу је дошло до нарушавања пасивног слоја што је условило формирање секундарног слоја на чије карактеристике директно утиче присуство површинских дефеката и микроструктура материјала [51,233]. Даље повећање потенцијала до достигања вредности од 4 V(SCE) није изазвало значајну промену вредности густине анодне струје узорка

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем
ниобијума за биомедицинску примену

ситнозрне легуре третирањем при 15 mJ и забележен је помак са 1×10^{-6} на 1×10^{-5} A cm⁻² што подразумева појаву секундарне области пасивације (означена као II на слици 8.51г) и постизање компактног спољашњег слоја на површини. Поменути широки опсег потенцијала од преко 2 V(SCE) на поларизационим кривама се приписује повећању дебљине формираног оксидног слоја између површине и баријерног оксидног слоја [62]. Секундарна пасивација сугерише да је узорак ситнозрне легуре озрачен енергијом од 15 mJ показао одличну отпорност према корозији и да модификација површине легуре ласерским скенирањем показује изузетно позитиван ефекат на формирање стабилног оксидног слоја на површини материјала и на његову корозиону постојаност [274,293].

На основу добијених резултата се може закључити да је ласерски третман у великој мери утицао на стабилност и отпорност према корозионом оштећењу површинског оксидног филма. Штавише, узорци крупнозрне и ситнозрне легуре након додатне ласерске обраде су показали већу отпорност површинског слоја на корозиони процес због повећане дебљине пасивационог слоја. Наиме, ласерски површински третман условљава појаву површинског пасивационог слоја велике густине и самим тим утиче на побољшање отпорности легуре према корозији. Ови резултати су у сагласности са резултатима W.Q. Lu и сарадника [330] који су показали да се ласерским третманом површине Ti-6Al-4V легуре могу елиминисати површински дефекти, смањити величина зрна, повећати густина граница зрна и створити гушћи и стабилнији пасивизациони филмови на њеној површини што резултира њеном побољшаном корозионом постојаношћу.

Табела 8.14. Вредности корозионог потенцијала, E_{kor} , и густина струје корозије, j_{kor} , за крупнозрну и ситнозрну легуру пре и после ласерског скенирања површина симулираним физиолошким условима.

Испитивани материјал	$- E_{kor} / V(SCE)$ $\pm SD$	$j_{kor} / 10^{-8} A cm^{-2}$ $\pm SD$
Крупнозрна Ti-45Nb легура*	0,305 $\pm$ 0,016	2,84 $\pm$ 0,03
Крупнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 5 mJ	0,332 $\pm$ 0,009	0,65 $\pm$ 0,01
Крупнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 15 mJ	0,422 $\pm$ 0,017	2,77 $\pm$ 0,04
Ситнозрна Ti-45Nb легура*	0,355 $\pm$ 0,011	0,65 $\pm$ 0,07
Ситнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 5 mJ	0,300 $\pm$ 0,009	0,32 $\pm$ 0,04
Ситнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 15 mJ	0,152 $\pm$ 0,006	0,16 $\pm$ 0,03

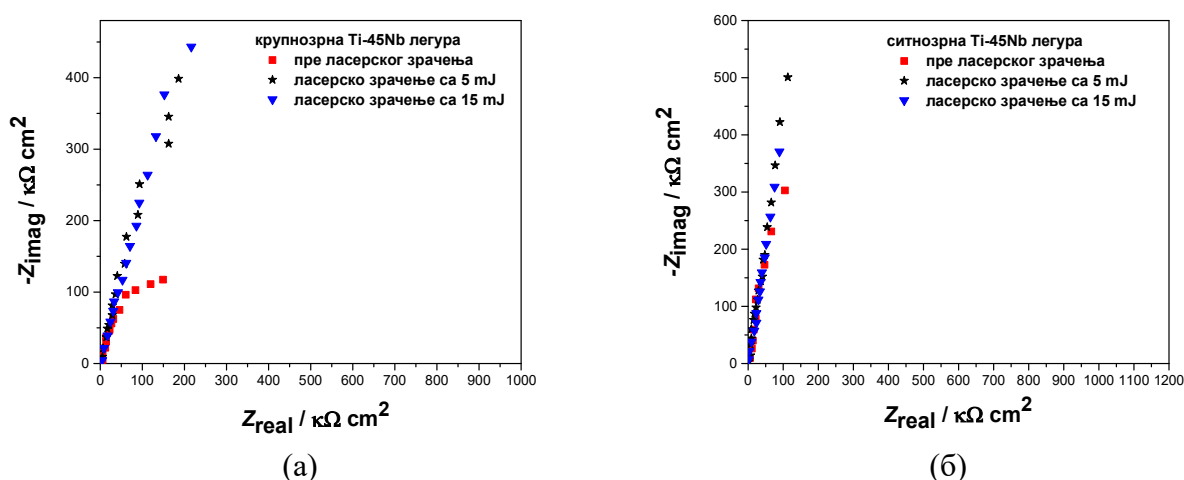
*из Табеле 8.6

Утицај третмана ласерским скенирањем површине на корозионо понашање легуре Ti-45Nb може се анализирати и кроз добијени потенцијал корозије, E_{kor} , и густину струје корозије, j_{kor} , за крупнозрну и ситнозрну легуру пре и после ласерске површинске обраде дате у табели 8.14 одређене на основу Тафелових кривих приказаних на сликама 8.51а и 8.51в. Наиме, ниске вредности густине струје корозије постигнуте за немодификоване и ласерски модификоване узорке легуре (ниже од 10^{-8} A cm⁻²) указују на њихову изузетну отпорност према корозионом оштећењу у симулираној биолошкој средини без обзира на примену додатног површинског третмана. Из кривих потенциодинамичке поларизације

приказане на слици 8.51б, који се односе на крупнозрну легуру, и резултата приказаних у табели 8.14 се може приметити да су вредности густине струје корозије када је у питању крупнозрна легура пре НРТ обраде најниже за узорак ласерски модификован енергијом од 5 mJ у поређењу са вредностима добијеним за легуру у основном стању и узорак ласерски модификован при 15 mJ. Формирање стабилног и компактног површинског оксидног слоја током третмана ласерским скенирањем је утицало на очигледно побољшање отпорности према корозији крупнозрне легуре и бољу толеранцију корозионог оштећења у симулираним условима људског организма. То је посебно изражено код крупнозрне легуре подвргнуте ласерском зрачењу излазном енергијом од 5 mJ. Наиме, узорак легуре озрачен при 5 mJ је показао најмању вредност j_{kor} ($0,65 \times 10^{-8}$ A cm⁻²), која је око четири пута мања од вредности густине струје корозије забележене за ласерски нетретирану легуру ($2,84 \times 10^{-8}$ A cm⁻²) и легуру ласерски озрачену при 15 mJ ($2,77 \times 10^{-8}$ A cm⁻²). Међутим, ниже вредности j_{kor} постижу се код узорака легуре у ситнозрном стању и који су подвргнути и пластичној деформацији и ласерској површинској модификацији. Узорак након НРТ процеса и ласерског зрачења при 15 mJ показује најнижу вредност j_{kor} ($0,16 \times 10^{-8}$ A cm⁻²) у поређењу са ласерски нетретираним узорцима ситнозрне легуре ($0,65 \times 10^{-8}$ A cm⁻²) и узорцима ситнозрне легуре озрачене при 5 mJ ($0,32 \times 10^{-8}$ A cm⁻²).

На основу наведених резултата се може закључити да су пластична деформација и ласерско скенирање површине испитиване легуре проузроковали формирање стабилнијег и компактнијег површинског оксидног слоја него у случају крупнозрне легуре и самим тим у великој мери утицали на побољшање отпорности према корозији. Такође, може се приметити да је формирање стабилнијег заштитног површинског оксидног филма изазвало супериорно пасивно понашање легуре након ласерског третмана применом оба скенирајућа режима него у случају и крупнозрне и ситнозрне легуре које нису подвргнуте ласерској површинској модификацији. Уочена боља корозиона стабилност легуре третиране ласером у поређењу са нетретираном легуром показује да је на корозионо понашање и отпорност легуре утицао квалитет формираног оксидног слоја.

Да би се окарактерисали површински филмови и њихова стабилност, додатно је анализирано електрохемијско понашање крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре пре и после ласерског зрачења спровођењем EIS мерења у симулираном био-окружењу. Добијени подаци су представљени као спектри импедансе приказани на сликама 8.52 и 8.53, и електрохемијски параметри добијени фитовањем EIS дијаграма су дати у табели 8.15.



Слика 8.52. Најквистов дијаграм за (а) крупнозрну и (б) ситнозрну Ti-45Nb легуру пре и после додатне ласерске модификације.

Анализа Најквистовог дијаграма приказаног на слици 8.52 показује да иако се за све испитиване узорке легуре како у крупнозрном тако и у ситнозрном стању уочава полукружна зависност реалне, Z_{real} , и имагинарне, Z_{imag} , компоненте импедансе, укупне вредности

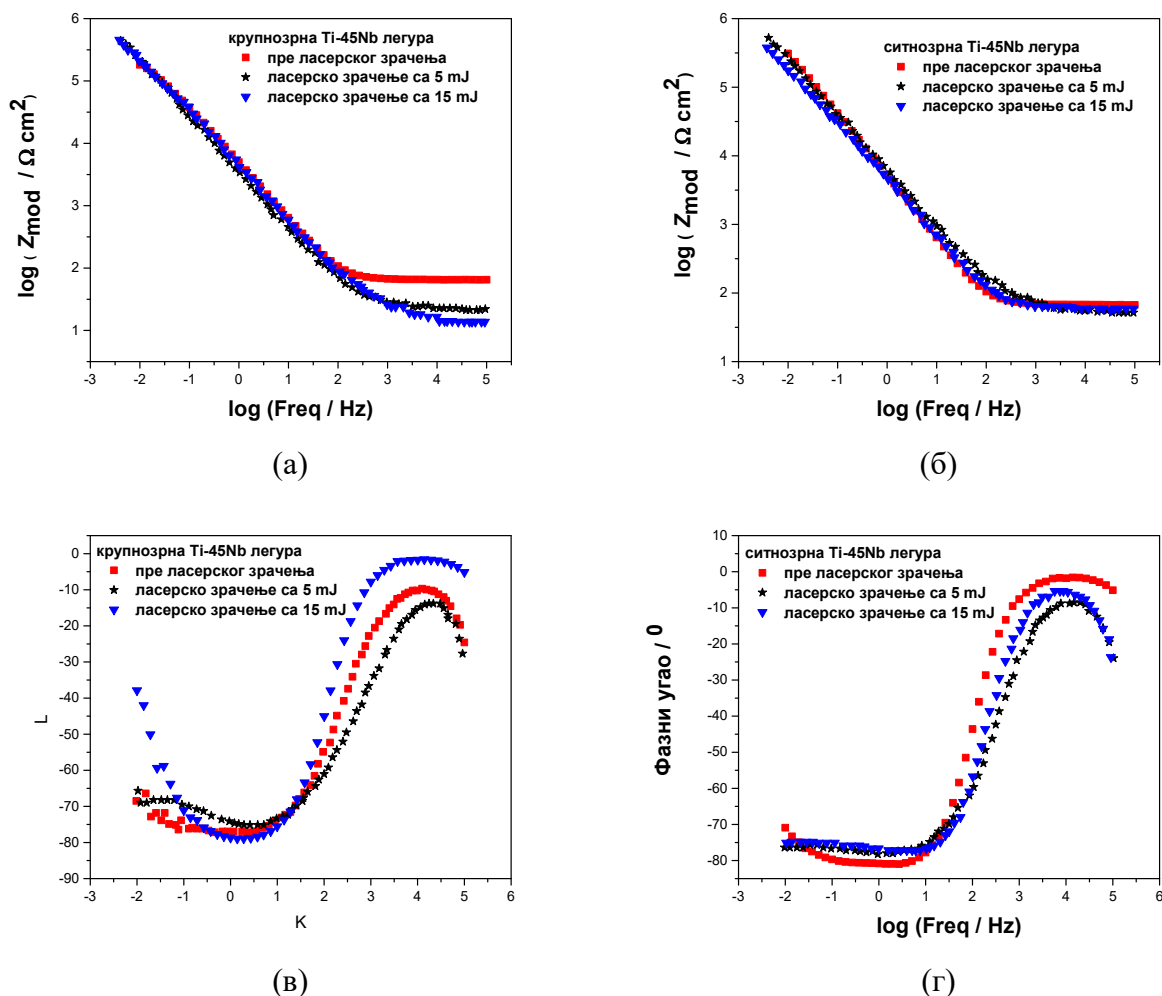
Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

импедансе су најниже у случају узорак пре додатног ласерског скенирања површине. Уочени тренд показује да се заштитни површински филмови формирају на површини Ti-45Nb легуре без обзира на њену додатну површинску ласерску обраду. Међутим, најниже укупне вредности импедансе и најмања полукружна зависност Z_{mod} и Z_{imag} примећене за узорак крупнозрне легуре, која није третирана ласером, откривају да оксидни филмови формирани на његовој површини пружају најнижи степен заштите од корозионе деградације. Иако су укупне вредности импедансе сличне у случају оба ласерски третирана узорка крупнозрне легуре (слика 8.52а), нешто већа отпорност у случају узорка легуре подвргнутог ласерском зрачењу 15 mJ излазне енергије сугерише боља заштитна својства оксидног филма формираног на његовој површини.

Најквистов спектар импедансе за ситнозрну легуру пре и после ласерског скенирања је представљен на слици 8.52б. На основу добијених резултата се може приметити да је ситнозрна легура показала капацитивни карактер без обзира на њену површинску ласерску обраду, што указује на повећана заштитна својства од корозионог оштећења услед формирања површинског оксидног слоја бољих заштитних карактеристика након микроструктурне рафинације легуре. С обзиром на то да се радијус капацитивног лука обично користи за представљање ефикасности отпорности површинског слоја према корозији [106], то значи да већи капацитивни лук означава већу отпорност према корозији. Дакле, постојање капацитивних одзива са већим нагибом на Најквистовом дијаграму се може уочити за ситнозрну легуру и пре и после ласерског зрачења, што указује на боља заштитна својства ситнозрне легуре у односу на крупнозрну легуру (слике 8.52а и 8.52б). Са слике 8.52б се може приметити да, иако су укупне вредности импедансе сличне за све узорке, највећу импедансу показује узорак ситнозрне легуре подвргнут зрачењу при 5 mJ, што је у сагласности са резултатима добијеним и за крупнозрну легуру. На основу приказаних резултата се може закључити да узорак НРТ-обрађен и модификован ласерским површинским скенирањем поседује боља заштитна својства оксидног филма формираног на његовој површини у поређењу са другим узорцима, што упућује на његову високу отпорност према корозији у симулираним физиолошким условима и указује на ефикасност одабраних процеса микроструктурне и површинске модификације.

Поред тога, на Бодевим дијаграмима, који показују зависност модула импедансе, $|Z|$, и фазног угла, θ , од фреквенције, f , представљеним на слици 8.53 се могу уочити два подручја фреквенције која су карактеристична за формирање двослојног оксидног филма на површини и крупнозрне и ситнозрне легуре у ласерски нетретираном и третираном стању. Присуство поменута два карактеристична фреквентна региона, односно две временске константе релаксације, сугерише да је површина легуре пре и после површинске модификације ласерским зрачењем без обзира на њену микроструктурну обраду прекривена површинским филмом са бимодалном структуром, која се састоји од унутрашњег баријерног слоја и спољашњег порозног слоја [18,229]. Изглед специфичног линеарног региона у широком фреквентном опсегу на дијаграмима Бодеовог модула импедансе приказаним на сликама 8.53а и 8.53б указује на високо капацитивно понашање баријерних слојева формираних на површини свих испитиваних узорак. Уочене високе вредности импедансе у опсегу од 10^5 до $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ у области ниских фреквенција сугеришу да сви испитивани узорци, без обзира на њихову микроструктурну обраду и додатну ласерску површинску модификацију, показују добру отпорност према корозији у Рингеровом раствору на 37°C (слике 8.53а и 8.53б) [62,274]. Међутим, позитиван утицај површинског ласерског третмана на отпорност према корозији Ti-45Nb легуре уочава се на основу присуства много ширег врха фазног угла на средњим фреквенцијама за узорке легуре подвргнуте ласерском зрачењу без обзира на примењену излазну енергију ласера (слике 8.53в и 8.53г). Штавише, за узорке пре и после НРТ обраде у високофреквентном подручју уочава се присуство ниске вредности импедансе од $\sim 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ (слике 8.53а и 8.53б) и фазних углова близу 0° , у поређењу са фазним угловима од -15° и -20° (слика 8.53в) уочених за узорке крупнозрне легуре и од -10° и -5° (слика 8.53г) уочених за узорке ситнозрне легуре, које су ласерски третиране при 5 mJ и

15 mJ, редом, што указује на формирање дебљег спољашњег порозног слоја [273,281,295]. С друге стране, фазни углови од -80° , који су уочени на средњим фреквенцијама за све испитиване узорке, указују на формирање стабилног унутрашњег баријерног слоја без обзира на третман површине легуре зрачењем, док ниски фазни углови за легуру пре НРТ-а (у опсегу од -65° до -80°) и за легуру после НРТ-а (у опсегу од -70° до -80°) уочени у нискофреквентном подручју за узорке третиране ласером указују на то да је додатна ласерска модификација површине изазвала формирање стабилнијег баријерног слоја. Поменути резултати су у сагласности са резултатима, које су добили S. F. Jawed и сарадници [268]. Такође, фазни угао близу 90° указује на присуство стабилнијег пасивног оксидног слоја [5,53].



Слика 8.53. (а),(б) Бодев дијаграм модула импедансе, (в),(г) Бодев фазни дијаграм за (а),(в) крупнозрну и (б),(г) ситнозрну Ti-45Nb легуру пре и после ласерске модификације.

Фитовање добијених EIS података је извршено применом модела еквивалентног електричног кола (ЕЕС) са две временске константе релаксације приказане на слици 7.56, која одговара двослојном пасивном површинском филму са спољашњим порозним, p , и унутрашњим баријерним, b , слојевима [62,233]. Отпорности електролита, спољашњег порозног слоја и унутрашњег баријерног слоја су у приказаном ЕЕС моделу представљени компонентама означеним као R_Ω , R_p , и R_b , редом. За опис капацитивног понашања спољашњих порозних и унутрашњих баријерних слојева формираних на површини легуре, елементи са константним фазним углом (CPE) означени као CPE_p и CPE_b , редом, се користе како би се узело у обзир њихово одступање од идеалног капацитивног (C) понашања. Тачност и квалитет извршеног фитовања података се процењује коришћењем параметра

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем
ниобијума за биомедицинску примену

"Goodness of Fit" где добијање вредности ниже од 10^{-3} за поменути параметар (табела 8.15) указује на добро поклапање EIS података са изабраним ЕЕС моделом.

Према електрохемијским параметрима приказаним у табели 8.15, отпорност спољашњег порозног слоја R_p ($39,2 \Omega \text{ cm}^2$), и отпорност унутрашњег баријерног слоја R_b ($0,27 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$), који се формирају на површини крупнозрне легуре у основном стању су приближно 3,5 пута ($130 \Omega \text{ cm}^2$ и $144 \Omega \text{ cm}^2$) и један ред величине ($3,09 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ и $3,02 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$) нижа него у случају легуре са ласерски третираном површином при 5 mJ и 15 mJ, редом. Тиме је доказано да третман ласерским зрачењем значајно повећава заштитна својства спољашњих формираних слојева. Међутим, када је у питању легура у ситнозрном стању, отпорност спољашњег порозног слоја R_p ($109 \Omega \text{ cm}^2$) је 1,4 пута нижа од R_p вредности легуре третиране ласерским зрачењем при 5 mJ ($150 \Omega \text{ cm}^2$) и 3,4 пута већа од R_p вредности легуре третиране ласерским зрачењем при 15 mJ ($32,5 \Omega \text{ cm}^2$). Поред тога, отпорност унутрашњег баријерног слоја, R_b , који се формира на површини ситнозрне легуре пре ласерске модификације ($2,516 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$) је 12 и 6 пута нижа од R_b вредности у случају легуре после ласерске површинске модификације ($29,5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ и $15,8 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$), редом. Добијени резултати показују да се легура третирана при 5 mJ одликује најбољим заштитним својствима спољашњег порозног слоја без обзира на микроструктурну и ласерску површинску обраду, као и да легура третирана при 15 mJ показује најлошија заштитна својства спољашњег формираног површинског слоја због примене веће енергије ласерског зрачења. Дакле, заштитна својства спољашњег порозног слоја инфериорна су у односу на заштитна својства компактног баријерног слоја. Већа отпорност према корозионом оштећењу баријерних слојева се приписује њиховој нижој порозности и присуству густо пакованих честица Ti-оксида и Nb-оксида. Штавише, подаци приказани у табели 8.15 показују да унутрашњи баријерни слој игра одлучујућу улогу у побољшању корозионе стабилности легуре, посебно након третмана ласерским скенирањем, пошто је отпор унутрашњих баријерних слојева 4 реда величине већи од отпорности спољашњих порозних слојева за легуру у крупнозрном и ситнозрном стању у свим условима испитивања.

На основу података представљених у табели 8.15, и коришћењем релација 7.1 и 7.2 извршена је процена капацитивности формираних површинских филмова. Процењене вредности капацитивности баријерног слоја, C_b , за крупнозрну легуру пре и након ласерског зрачења при 5 и 15 mJ су $2,89 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, $5,21 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, односно $2,78 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, редом. Капацитивност порозног слоја, C_p , крупнозрне легуре пре и након ласерског зрачења при 5 mJ и 15 mJ је утврђена да је $16,59 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, $0,34 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, односно $0,51 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, редом. С друге стране, добијена капацитивност баријерног слоја, C_b , ситнозрне легуре пре и након ласерског зрачења при 5 и 15 mJ је $0,77 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, $8,05 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, односно $1,37 \times 10^{-5} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, редом, док су процењене вредности капацитивности порозног слоја, C_p , за ситнозрну легуру пре и након ласерског зрачења при 5 и 15 mJ износиле $20,29 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, $4,27 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, односно $2,03 \times 10^{-6} \text{ s } \Omega^{-1} \text{ cm}^2$, редом.

Имајући то у виду и користећи релацију 8.2 било је могуће извршити процену дебљине формираног унутрашњег баријерног слоја, d_b , при чему се уочава да је дебљина баријерног слоја формираног на површини крупнозрне легуре пре ласерског скенирања два пута већа него у случају легуре ласерски третиране при 5 mJ и скоро иста као и у случају легуре ласерски третиране при 15 mJ, односно d_b (пре ласерског скенирања) $\approx 2 d_b$ (5 mJ) и d_b (пре ласерског скенирања) $\approx d_b$ (15 mJ). С друге стране, дебљина формираног спољашњег порозног слоја, d_p , је значајно мања на површини крупнозрне легуре, односно d_p (основно стање) $\approx 0,02 d_p$ (5 mJ) и d_p (основно стање) $\approx 0,03 d_p$ (15 mJ).

Поред тога, процењене вредности дебљине баријерног слоја су показале да је дебљина баријерног слоја формираног на површини ситнозрне легуре пре ласерског озрачивања мања у поређењу са узорцима ситнозрне легуре третиране ласерским зрачењем при 5 mJ и 15 mJ, односно d_b (пре ласерског скенирања) $\approx 0,1 d_b$ (5 mJ) и d_b (пре ласерског скенирања) $\approx 0,06 d_b$ (15 mJ). Такође, дебљина формираног спољашњег порозног слоја, d_p , је значајно већа на

површини ситнозрне легуре пре додатне површинске ласерске обраде, односно d_p (основно стање) $\approx 5 d_p(5 \text{ mJ})$ и d_p (основно стање) $\approx 10 d_p(15 \text{ mJ})$.

Табела 8.15. Импедансни параметри за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру у природно аерисаном Рингеровом раствору на 37°C.

Испитивани материјал	R_Ω / Ω	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	CPE_p		$R_b / 10^6 \Omega \text{ cm}^2$	CPE_b		Goodness of Fit
			$Y_o \times 10^6 / s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n		$Y_o \times 10^6 / s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n	
Крупнозрна Ti-45Nb легура*	65,0	39,2	21,8	0,96	0,27	17,5	0,79	$203,6 \times 10^{-6}$
Крупнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 5 mJ	42,2	130	4,37	0,77	3,09	14,8	0,88	437×10^{-6}
Крупнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 15 mJ	44,2	144	8,24	0,74	3,02	9,01	0,87	$1,28 \times 10^{-3}$
Ситнозрна Ti-45Nb легура*	68,2	109	26,4	0,96	2,516	9,95	0,74	$54,8 \times 10^{-6}$
Ситнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 5 mJ	60,5	150	13,24	0,86	29,5	6,40	0,84	447×10^{-6}
Ситнозрна Ti-45Nb легура озрачена ласерском енергијом од 15 mJ	54,2	32,5	18,1	0,79	15,8	7,55	0,98	199×10^{-6}

*из Табеле 8.7

Добијени резултати показују да се у случају ласерски нетретиране легуре пре НРТ обраде током корозионог процеса у условима био-средине формира дебљи унутрашњи баријерни слој, док се у случају ласерски третираних узорака крупнозрне легуре формира дебљи спољашњи порозни слој. Међутим, за легуру са ситнозрном структуром добијени су другачији резултати. Наиме, дебљина унутрашњег баријерног слоја на површини ситнозрне легуре је већа за узорке подвргнуте ласерској модификацији, док се на површини легуре пре

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

ласерског третмана формира спољашњи порозни слој веће дебљине. На основу добијених резултата, може се закључити да бољу отпорност према корозији показује легура макрочестичне структуре пре површинске обраде и легура наночестичне структуре након површинске обраде, док бољи остеоинтеграциони капацитет показује легура са крупнозрном структуром након ласерске површинске обраде и легура са ситнозрном структуром пре ласерске површинске обраде. Штавише, то подржава хипотезу да на корозиону отпорност легура титана највише утиче дебљина формираног стабилног и компактног баријерног слоја, док образовање порозног слоја утиче на остеоинтеграциона својства материјала [273,295].

С обзиром на то да је отпорност према корозионој деградацији крупнозрне и ситнозрне легуре ласерски озрачене при 5 mJ највећа, иако се на њеној површини примећују најтањи баријерни и најдебљи порозни слојеви, резултати потврђују да је ласерско површинско скенирање утицало на значајно побољшање електрохемијских својстава легуре. Дакле, компактни унутрашњи слој формиран на површини крупнозрне легуре ласером третиране енергијом од 5 mJ, иако танак, пружа ефикасну баријеру за улазак електролита, што резултира повећаном корозионом стабилношћу легуре, док много дебљи порозни филм на озраченој површини треба да обезбеди побољшање биокомпатибилног одговора у условима био-средине. С друге стране, спољашњи порозни слојеви формиран на озраченој површини ситнозрне легуре пружају одговарајући степен биокомпатибилности у био-окружењу, док формиран компактни унутрашњи слој утиче на побољшану отпорност према корозији.

Добијени резултати су у сагласности са истраживањем Y. Yeong и сарадника [331] где је закључено да је повећање отпорности Ti-35Nb-10Zr легуре према корозији омогућено коришћењем технике ласерског површинског текстурирања јер је током тог процеса појачано формирање дебљих, заштитних и стабилнијих пасивних површинских слојева. То повећање је омогућено због појачане реакције кисеоника са растопљеним материјалом акумулираним у ласерски модификованом подручју током почетних фаза ласерског зрачења [281,303,331,332]. Такође, Y. Torres и сарадници [297] су показали да при анализи модификованих површина долази до статистички значајног повећања величине испупчења на узорцима, који су третиран неким процесом у односу на површински нетретиран узорак. До тога долази због формирања оксидних слојева веће дебљине јер је омогућен већи степен оксидације елемената супстрата током хемијског или термохемијског процеса. Такође, повећање коефицијента дифузије кисеоника на термохемијским третираним површинама утиче на дебљину формираног површинског оксидног слоја. Присуство слојева титан-оксида је важно због добре остеоинтеграције имплантних материјала на бази титана, као и због постизања одговарајуће тврдоће и отпорности према корозији. С друге стране, Y. Yeong и сарадници [332] су показали да је присуство оксидних слојева на површини легуре након ласерске модификације условило повећање пролиферације ћелија уз побољшану биокомпатибилност и екстензивно ширење ћелија по површинама. Такође, C.Y. Zheng и сарадници [333] су користили технике равноканалног угаоног пресовања и модификације површине да би побољшали биокомпатибилност титана и њихови резултати су показали да се UFG-Ti са модификованом површином одликује ниском стопом корозије у симулираним телесним течностима при чему је подстакнуто везивање и пролиферација ћелија сличних остеобласту, што сугерише на значајан утицај на повећање остеоинтеграције приликом имплантације услед брже интеграције ткива.

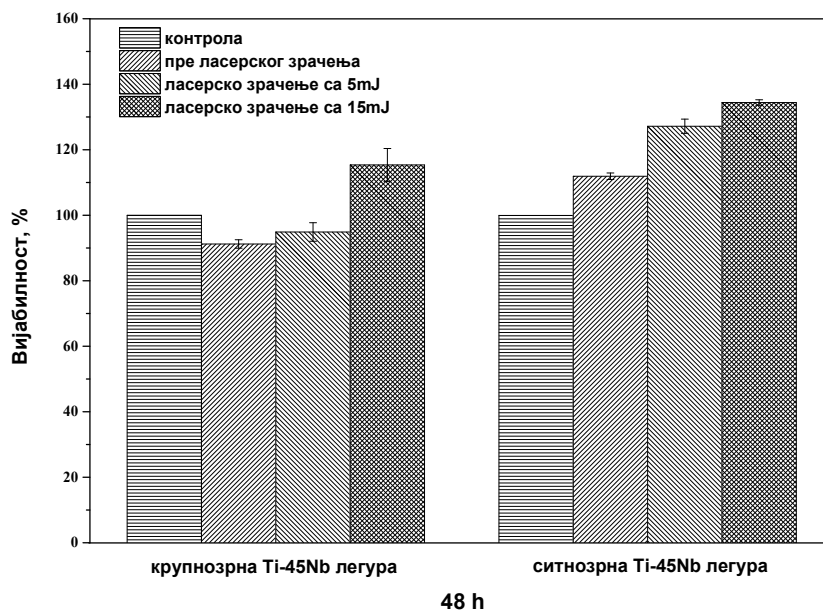
8.5. Утицај модификације структуре и површинских својстава на биокомпатибилност крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре

Да би се испитала корелација између формирања спољашњих порозних слојева и биокомпатибилних својстава легуре, као и утицај пластичне деформације и ласерске површинске обраде на биокомпатибилна својства Ti-45Nb легуре коришћене су *in vitro* методе испитивања.

Ti-45Nb легура у крупнозрном и ситнозрном микроструктурном стању пре и после ласерског скенирања површине је подвргнута тестовима утврђивања цитотоксичности да би се проценило понашање материјала у симулираним условима људског тела. Методе MTT и DET су коришћене за одређивање вијабилности након 48 h контакта MRC-5 ћелија са испитиваном легуром и добијени резултати су приказани на сликама 8.54 и 8.55, редом.

8.5.1. MTT тест

Као што је приказано на слици 8.54, у случају крупнозрне Ti-45Nb легуре најнижа просечна вредност вијабилности од 91,23% је постигнута за MRC-5 ћелије на површини легуре пре ласерског третмана, док су MRC-5 ћелије на површинама озрачене ласером излазном енергијом од 5 и 15 mJ показале већу просечну вредност вијабилности од 94,89% и 115,37%, редом. Са друге стране, у случају ситнозрне Ti-45Nb легуре најнижа просечна вредност вијабилности од 111,91% забележена је за MRC-5 ћелије на површини легуре пре ласерског третмана. Након површинског третмана ситнозрне легуре ласерским зрачењем при 5 и 15 mJ излазне енергије, може се приметити да је дошло до повећања постигнутих просечних вредности вијабилности, које су износиле 127,18% и 134,42%, редом. Штавише, највећа стопа преживљавања ћелија постигнута је када су оне биле у контакту са узорцима ситнозрне легуре озраченим при 15 mJ, а затим са узорцима ситнозрне легуре озраченим при 5 mJ излазне енергије. На основу резултата, очигледно је да MRC-5 ћелије у контакту са крупнозрном и ситнозрном легуром пре додатне површинске ласерске модификације показују најнижу стопу преживљавања ћелија у поређењу са ласерски третираним узорцима легуре, што указује на то да је ласерско скенирање површине ефикасан метод за побољшање биокомпатибилних својстава легуре.



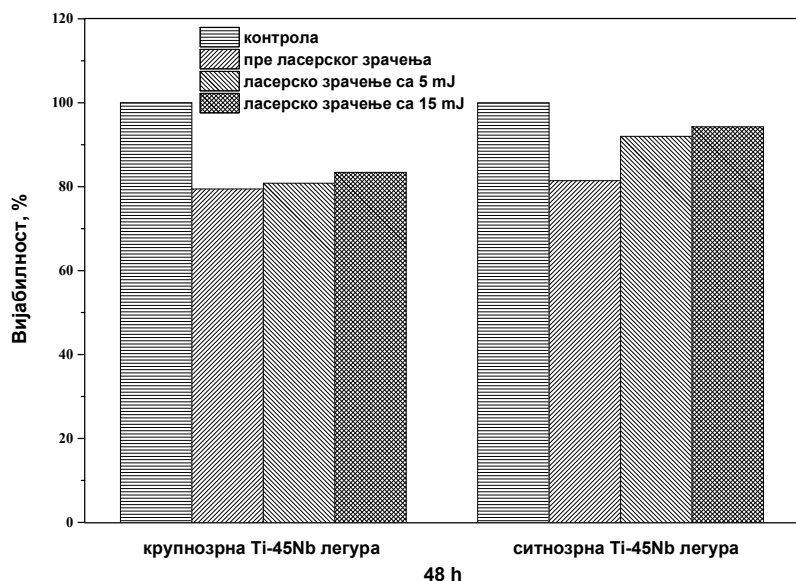
Слика 8.54. Инхибиција раста ћелија одређена MTT тестом за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру пре и после ласерског скенирања површине.

8.5.2 DET тест

Резултати DET теста, представљени на слици 8.55, су показали да је просечна вијабилност MRC-5 ћелија била најнижа када су ћелије биле 48 h у контакту са крупнозрном легуром пре додатне површинске обраде (79,45%). Када је у питању крупнозрна Ti-45Nb легура, већа просечна вијабилност ћелија од 80,83% забележена је у контакту са узорком подвргнутим зрачењу излазном енергијом од 5 mJ, док је највећа просечна вијабилност ћелија забележена у случају ласерског зрачења узорка при 15 mJ (83,42%). Са друге стране,

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

када је у питању ситнозрна Ti-45Nb легура најнижа просечна вредност вијабилности од 81,43% је забележена за ћелије на површини легуре која није додатно ласерски обрађена, док се након ласерског површинског третмана та вредност повећала. Просечне вредности вијабилности MRC-5 ћелија у контакту са третираним површинама ситнозрне легуре при 5 и 15 mJ су износиле 92,01% и 94,28%, редом. На основу резултата DET тестова се може закључити да је највећи степен преживелих ћелија забележен за узорак ситнозрне легуре који је модификован ласерским скенирањем енергијом од 15 mJ што указује на његову највећу цитокомпатибилност. Уопштено гледано, испитивана Ti-45Nb легура у крупнозрном и ситнозрном стању пре и после ласерског површинског скенирања показује изузетна биокомпатибилна својства, јер је доказано да сви испитивани узорци нису цитотоксични, а цитокомпатибилност легуре је оцењена као одлична.



Слика 8.55. Инхибиција раста ћелија одређена DET тестом за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру пре и после ласерског скенирања површине.

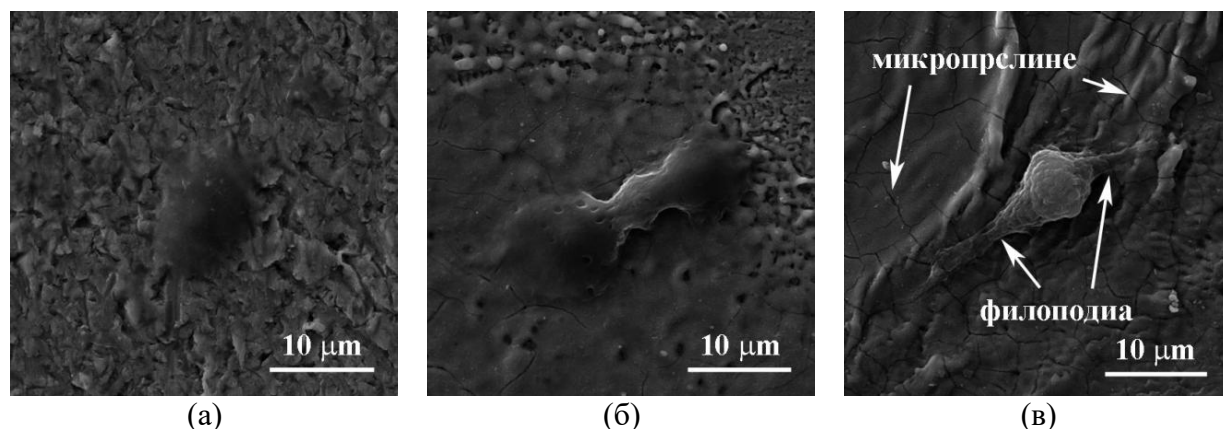
8.5.3. Морфолошка својства ћелија на површини крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре

Морфологија MRC-5 ћелија у контакту са површином крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре пре и после ласерске модификације површине је приказана на сликама 8.56 и 8.57. Облик ћелија присутних на немодификованим и модификованим узорцима легуре у макрочестичном и наночестичном стању указује на њихово одлично ширење по површини материјала. Посматране издужене ћелије су показале високу склоност ка интеграцији и стварању континуираног ћелијског слоја на површинама легуре, што потврђује њихову добру метаболичку активност [306].

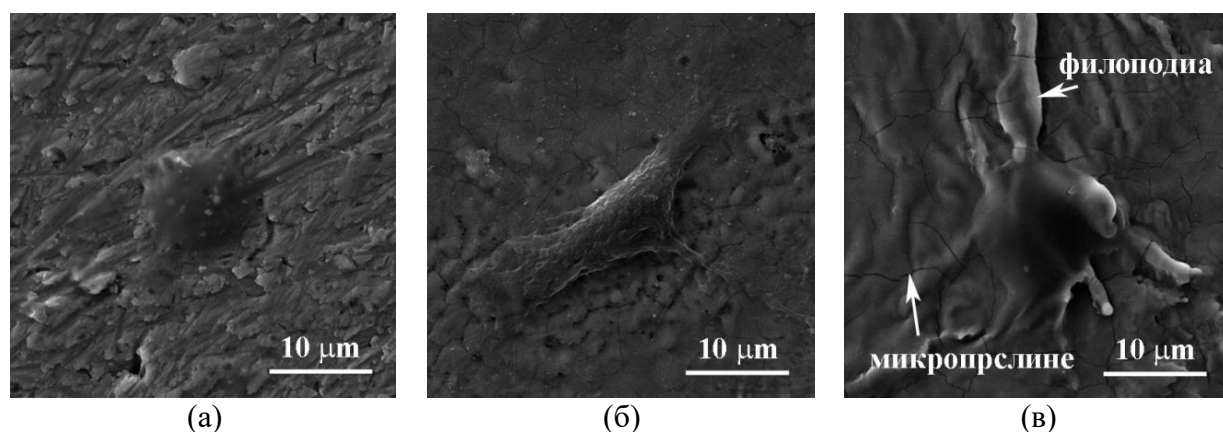
Са FE-SEM микрофотографија приказаних на сликама 8.56 и 8.57, видљиво је да су површинска својства легуре настала зрачењем била повољнија за везивање ћелија фибробласта. Штавише, ћелије присутне на површинама третираним ласером показале су добро ширење кроз формиране филоподије, што указује на добру ћелијску адхезију.

Слика 8.56а показује да су ћелије фибробласта присутне на површини крупнозрне легуре биле подвргнуте почетном ширењу и примећено је да појединачне ћелије имају око 10-15 μm дужине. Као што је приказано на слици 8.56б, ласерско скенирање површине крупнозрне легуре је довело до формирања ћелија фибробласта издуженог облика, које су се издужиле до 20-30 μm . Ћелије фибробласта, које су биле у контакту са површином крупнозрне легуре третиране енергијом од 15 mJ потпуно су се рашириле по озраченој површини и формирале изражена цитоплазматска проширења (слика 8.56в), при чему се

кратке филоподије протежу изван сваке појединачне ћелије и издужују се до дужине од око 2-5 μm .



Слика 8.56. FE-SEM микрофотографије ћелија MRC-5 причвршћених за површину крупнозрне Ti-45Nb легуре (а) пре ласерског третмана, и након ласерског третмана при (б) 5 mJ и (в) 15 mJ.



Слика 8.57. FE-SEM микрофотографије ћелија MRC-5 причвршћених за површину ситнозрне Ti-45Nb легуре (а) пре ласерског третмана, и након ласерског третмана при (б) 5 mJ и (в) 15 mJ.

С друге стране, морфологија MRC-5 ћелија у контакту са површином ситнозрне Ti-45Nb легуре пре и после ласерске модификације површине је приказана на слици 8.57. Легура подвргнута процесу пластичне деформације и накнадне површинске обраде такође је показала одличну *in vitro* биокompatibilност што је показано путем везивања и пролиферације ћелија. Резултати FE-SEM анализе указују на то да су се MRC-5 ћелије причврстиле за површину ситнозрне легуре пре ласерског озрачивања (слика 8.57а), као и на површину узорка ситнозрне легуре ласерски третиране са 5 mJ и 15 mJ излазном енергијом (слике 8.57б и 8.57в). Неке од причвршћених ћелија такође су имале морфологију, која указује на ширење ћелија са дужином од 10-15 μm . Даље, слика 8.57б показује да су се, након ласерске површинске обраде ситнозрне легуре коришћењем енергије ласерског зрачења од 5 mJ ћелије у потпуности рашириле и самим тим проузроковале бољу адхезију и раст по површини ситнозрне легуре. Међутим, значајно боља пролиферација MRC-5 ћелија може се приметити у контакту са површином ситнозрне легуре третираном ласерском енергијом при 15 mJ (слика 8.57в). Такође, на слици 8.57в запажа се да је већа енергија ласерског импулса утицала на присуство филоподија у већој мери по озраченој површини, које су се рашириле и издужиле до дужине од 10-15 μm . Правац издужења филоподија подразумева правац процеса миграције ћелија [309]. Уочена морфологија ћелија фибробласта указује на завршну фазу везивања ћелија. Генерално, уочено је да се ћелије

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

фибробласта у озраченом подручју између две периодичне линије скенирања боље шире и постижу израженије причвршћивање за површину од оних на ивици ласерски третираних линија скенирања. С обзиром на то да је ласерски третман проузроковао различите морфолошке промене површине легуре услед расподеле интензитета ласерског зрака, може се закључити да је на ширење и везивање ћелија фибробласта утицао ниво зрачења површине ласером [296,306]. Горе наведени резултати потврђују да ласерски третиране површине представљају добро окружење за раст ћелија без цитотоксичног ефекта. Такође, испитивањем површине материјала није утврђено присуство округлих ћелија без цитоплазматских проширења, што указује на одличну биокомпатибилност испитиваних узорака [302,305].

Познато је да присуство нано-зрна модулира интеракцију између ћелија и материјала [32-38]. Уочено побољшање везивања и пролиферације ћелија на површини Ti-45Nb легуре подвргнуте НРТ обради се може приписати наночестичним карактеристикама материјала на бази титана. Добијени резултати су у сагласности са радовима S. Faghihi и сарадника [334,335] и D. Khang и сарадника [336], који су такође писали о значајно побољшаном везивању пре-остеобласта и ендотелних ћелија, пролиферацији и вијабилности на ситнозрној α -Ti у поређењу са крупнозрном α -Ti и пластичним плочама контролне културе. Постављена су два могућа објашњења за разумевање побољшане интеракције ћелије и супстрата на површини нанокристалног Ti. Прво могуће објашњење је да се слојеви оксида за које се ћелије везују разликују између ситнозрних и крупнозрних површина материјала. S. Faghihi и сарадници показали су да је рутилна структура титан-оксида примећена на површини Ti у наночестичном стању, али не и на површини крупнозрне легуре [334,335]. Они су потврдили повећану храпавост и квашење површине и интеракцију ћелија и супстрата на површини ситнозрног материјала прекривену другачијим типом оксида. Друго могуће објашњење је да наночестични материјали добијени интензивном пластичном деформацијом чувају део енергије деформације из процеса деформације, и да током полирања, зрна на површини лако ослобађају енергију да би створили нанохрапавост. Такође, раније објављени резултати показују да већа храпавост површине материјала на бази титана побољшава стопу његове остеоинтеграције [302,310]. Побољшано везивање и пролиферација ћелија се стога може објаснити повећаном нанохрапавошћу површина обрађених материјала. Дакле, иако су и крупнозрна и ситнозрна легура довољно храпаве површине, може се закључити да легура после пластичне деформације има већу површину и површинску храпавост од крупнозрне легуре, што је у складу са повећаним потенцијалом за интеракцију са ћелијама што на крају доводи до побољшања везивања и пролиферације ћелија на овим узорцима [334,336]. Z. Zhao и сарадници [337] су показали да је храпавост ласерски обрађене површине Ti-6Al-4V легуре превучене Zr-оксидима значајно побољшана и да је присуство микро жљебова на површини материјала у великој мери утицало на одговор ћелије промовишући ћелије да се брже шире у правцу жљебова и самим тим је постигнута боља ћелијска адхезија и пролиферација.

Штавише, доступни литературни подаци показују да ласерско зрачење металне имплантне површине утиче на причвршћивање и морфологију ћелија кроз формирање специфичне морфологије површине материјала са повећаном храпавошћу, која индукује повећано причвршћивање фибробластних ћелија на модификовану површину материјала и њихову бољу биоактивност [301-303].

С друге стране, приликом анализе биокомпатибилности металних имплантних материјала, треба узети у обзир да на биокомпатибилност утиче низ фактора [18,247,292]. Топографија имплантних материјала значајно утиче на адхезију и пролиферацију људских ћелија [39,338]. Поред топографије површине материјала, доказано је да на његову биокомпатибилност и процену остеоинтеграције у великој мери утиче и хемијски састав површине било да је површина глатка или храпава [34,36,306]. Иако се слој титан-оксида формирао на површини Ti-45Nb легуре пре и после НРТ процеса и ласерске површинске модификације, мало је вероватно да су оксиди били идентични. Свакако, накнадна прерада

материјала је резултирала сложенијом хемијом површине што указује на директан утицај на природу површинског филма, који се формира на површини и који у великој мери утиче на интеракцију материјала са медијумом ћелијске културе [28,47,334]. Формирање оксидних унутрашњих баријерних и спољашњих порозних слојева на површини материјала контролише одговор материјала на корозиону деградацију, и самим тим и на биолошки одговор. Наиме, М. Manjiaiah и сарадници [339] су истраживали утицај модификације површине на дебљину и састав комерцијално чистог титан-оксида, као и топографију површине, и открили да повећање дебљине површинског слоја до 160 nm и храпавости површине од 16,3 до 37,2 nm има позитиван ефекат на цитокомпатибилност испитиваног материјала. Штавише, Y. Jiao и сарадници [340] су показали да ласерска модификација површине биоматеријала има позитиван утицај на њихову цитокомпатибилност изазивањем израженијих морфолошких карактеристика и присуством металних оксида у површинским слојевима, што утиче на повећање храпавости површине. Упркос разликама у ћелијском одговору због хемијског састава материјала, површинска храпавост остаје главни параметар у омогућавању побољшане пролиферације ћелија. Пошто захтеви за чврстоћом ортопедских имплантних материјала изискују потребу за применом импланата од легираног титана, од суштинског је значаја да се одреде оптималне карактеристике површине, потенцијално умањујући било какве негативне ефекте материјала на формирање и функцију кости. Поред тога, јони ослобођени са површине легуре у контакту са био-окружењем такође могу модулирати ћелијски одговор. Недавно су студије, које су користиле културе фибробласта, показале да локално ослобођени јони ванадијума са површина легуре Ti-6Al-4V негативно утичу на ћелијску адхезију [341].

Пошто је биокompatибилност материјала веома блиско повезана са понашањем ћелија на површини имплантата, као што је везивање, ширење и пролиферација ћелија, побољшање биолошког одговора биометала доводи до боље дугорочне стабилности хируршки имплантираног медицинског помоћног средства [53,301,302,305,310]. Површинске карактеристике материјала (било да су то површинска топографија, хемија или површинска енергија) играју кључну улогу у адхезији остеобласта на површини биоматеријала. Стога адхезија и пролиферација припадају првој фази интеракције ћелија/материјал, а квалитет прве фазе ће утицати на способност ћелије да се шири у контакту са имплантним материјалом [47,342,343]. За ефикасност ортопедских или денталних импланата од суштинског је значаја успостављање механички чврсте контактне површине између површине материјала и коштаног ткива без влакнасте контактне површине, као што је претходно поменуто. Према томе, потпуно разумевање ћелијске адхезије, а посебно адхезије остеобласта на површину материјала, сада је од суштинске важности за оптимизацију контактне површине костију и биоматеријала. С. Larsson и сарадници [344], у свом експерименталном истраживању, су анализирали формирање костију око систематски модификованих CP-Ti импланата који су били машински обрађени, електрополирани и анодно оксидирани и убачени у кортикалну кост зеца (7 и 12 недеља). Утврђено је да су сви импланти били у контакту са костима и да су глатки, електрополирани импланти окружени са мање коштаних ћелија од механички обрађених импланата са сличним оксидним филмом дебљине (4-5 nm) и анодно оксидованих импланата са 21-180 nm после 7 недеља [344]. Даље, С. Larsson и сарадници [344] су показали да се високи степен контакта са костима и формирања кости може постићи код CP-Ti импланата, који су модификовани, с обзиром на постигнуту дебљину оксида и површинску топографију, међутим, чини се да смањење површинске храпавости може утицати на брзину регенерације коштаних ћелија у кортикалној кости зеца [344].

Све већа пажња посвећује се утицају стања површине, а посебно методама за контролу и побољшање површинских својстава имплантних материјала од титана. Такве технике треба да укључују ласерску површинску обраду [21-23], деформационо очвршћавање [345] и хемијске методе пасивације [28]. Штавише, Y. Estrin и сарадници [346] су приказали главне разлоге за разматрање SPD техника у комбинацији са површинском

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

модификацијом за побољшање својстава биомедицинских материјала: побољшање механичких карактеристика и побољшање биокомпатибилности. Сврха модификације површине је првенствено да се промене својства површине у правцу побољшане интеракције ћелија/супстрата. Најчешћи и добро истражен приступ је модификација топографије површине што се може постићи различитим техникама. Ове методе стварају храпаве површине, за које се очекује да обезбеде бољу везу метала са костима, убрзавајући брзину зарастања и убрзавајући остеоинтеграцију. Y. Estrin и сарадници [346] закључили су да је, с једне стране, савремена прерада материјала довела до побољшања чврстоће материјала у односу на чврстоћу конвенционално добијених легура титана. Штавише, ово повећање механичких својстава је очувано чак и након модификације површине дизајниране да се повећа храпавост површине. С друге стране, већ је утврђено да се обрада SPD процесом показала повољном за ћелијско везивање за површину материјала и пролиферацију ћелија [334,335]. Дакле, може се закључити да се SPD обрада материјала са или без третмана модификације површине користи за побољшање механичких, корозионих и биокомпатибилних својстава имплантних материјала на бази титана, али у комбинацији са површинском модификацијом могу да се постигну значајно бољи резултати [118,347-350]. Последњих година фокус истраживања у овој области се помера ка испитивању ефеката, који се постижу комбиновањем различитих модификационих третмана [323,333,350,351]. На пример, D.A.G. Perez и сарадници [350] су истраживали утицај комбиноване НРТ обраде са различитим површинским третманима на формирање површинског оксидног филма и заузврат њихов утицај на биокомпатибилна и остеоинтеграциона својства легура на бази Ti, док су H.K. Lin и сарадници [351] у свом истраживању показали да се комбиновањем НРТ обраде и ласерске површинске обраде може постићи побољшање тврдоће, механичке чврстоће, храпавости површине и биоактивности CP-Ti. Такође, L. Li и сарадници [298] су користили различите ласерске параметре за формирање низа различитих текстура на површинама нерђајућег челика 316L у различитим гасним атмосферама (ваздух, аргон и азот) за различите контролисане површинске хемијске саставе како би побољшали адхезију и пролиферацију ћелија и запазили су присуство различитих микроструктура (висине између око 1 до 20 μm) и наноструктура (са висином између око 50 и 500 nm) на модификованим површинама. У њиховом истраживању [298] ћелијске културе су узгајане на одабраним површинама третираним ласером 24 h пре него што су спроведени МТТ тестови и утврђено је да је пролиферација ћелија на модификованим површинама повећана за осам пута, а везивање ћелија за ласерски обрађену површину нагло се повећало у поређењу са контролном површином. Дакле, повећање ћелијске адхезије и пролиферације на третираној површини сугерише да је ласерско површинско инжењерство обећавајућа технологија за побољшање биокомпатибилности имплантата. Поред тога, L. Li и сарадници [298] су запазили да је ласерска обрада површине променила хемију површине материјала и утврдили значајно смањење цитотоксичности ћелија које су узгајане на ласерски модификованој површини у поређењу са контролним површинама. R. Zhang и сарадници [352] су у свом раду приказали утицај ласерског површинског третмана на побољшање понашања ћелија и интеграције ткива имплантних материјала и показали да је боље текстурирана површина промовисала адхезију и пролиферацију култивисаних остеобласти при чему је микро-нано-структурна површина била погоднија за ћелијску адхезију у поређењу са површинама са структурама микро величина.

Даље, поред њихове повећане храпавости, површине карактеристичне текстуре добијене дејством ласера могу изазвати различито понашање ћелија, а посебно могу утицати на смер кретања ћелија. Као што је приказано на сликама 8.56 и 8.57, узорци третиран ласером са грубљим површинама показују већу стопу везивања ћелија фибробласта у поређењу са глатком површином, која није третирана ласером, што је у добром складу са претходним извештајима да грубља површина биоматеријала омогућава боље везивање ћелија сличним фибробластима [290-292].

На основу добијених резултата се може закључити да је могуће остварити значајно побољшање биокompatибилних карактеристика Ti-45Nb легуре применом НРТ обраде и ласерским скенирањем површине.

9. ЗАКЉУЧАК

Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом, заокружена упоредном анализом постигнутих резултата и утврђивањем утицаја модификације структуре Ti-45Nb легуре применом НРТ прераде и површинских карактеристика испитиване легуре применом ласерског зрачења на њена механичка, корозиона, биокомпатибилна и цитотоксична својства у захтевним условима присутним у људском организму, се могу сврстати у неколико целина и дају следеће закључке:

1) Испитивање микроструктурних карактеристика Ti-45Nb легуре пре и након НРТ прераде коришћењем експерименталних и теоријских истраживања је показало да је испитана легура у почетном стању крупнозрне структуре са просечном величином зрна од приближно 2,3 μm при чему је у структури уочено присуство две фазе, п.ц.к. β -Ti и орторомбичне Ti_4Nb фазе. Примена НРТ третмана је резултирала значајним смањењем величине зрна и постизањем ситнозрне структуре уз појаву издужених зрна дебљине 50 nm и дужине од 200 до 300 nm у микроструктури двофазне Ti-45Nb легуре. Наиме, EBSD и TEM анализа микроструктуре Ti-45Nb легуре указале су само на присуство п.ц.к. β -Ti фазе без обзира на примену НРТ процеса, док су XRD испитивања показала и присуство додатне орторомбичне фазе Ti_4Nb у микроструктури. Из тог разлога примењена је теоријска метода комбиноване квантне механике и прикупљања података за потпуно истраживање Ti-45Nb система и упоређивање теоријских и експерименталних резултата. У првом кораку извршено је истраживање ICSD базе података засновано на прикупљању података, након чега је уследила потпуна структурна оптимизација на DFT нивоу, са GGA-PBE и LDA-PZ функцијама, при чему је експериментално посматрана Ti_4Nb фаза потврђена *ab initio* прорачунима. Као најрелевантнији кандидати за структуру изабрани су моноклинична SiCl_4 структура, MoNi_4 структура са тетрагоналном симетријом, кубични AlAu_4 тип структуре, Al_4U и SrSn_4 модификације са орторомбичном симетријом, као и SrSn_4 модификација са просторном групом *Стст* (бр. 63), што је у потпуном складу са XRD резултатима.

2) Оптимизација параметара ласерског зрачења са успехом је извршена током ласерске површинске модификације материјала на бази Ti (CP-Ti и Ti-13Nb-13Zr легуре), а ови параметри су затим коришћени за модификацију Ti-45Nb легуре пре и након НРТ обраде. Интеракција ласерског зрака са површином Ti-45Nb легуре изазвала је њено интензивно загревање, топљење и аблацију. При условима зрачења ниским интензитетом излазне енергије, на површини узорака крупнозрне и ситнозрне легуре су се формирала површинска оштећења, док је виша енергија ласерског импулса резултовала појавом кратера у централној модификованој области. Озрачивање легуре у атмосфери аргона резултирало је појавом карактеристичних површинских кратера са микропрслинама и хидродинамичким ефектима у виду периодичних таласастих структура и очврсlih капљица присутних на површини у ласерским зраком захваћеној области, док је зрачење у атмосфери ваздуха и азота резултирало појавом површинских кратера са појавом хидродинамичких ефеката у виду гребена и капиларних таласа. Осим тога, интеракција ласерског зрака са површином Ti-45Nb легуре у крупнозрном и ситнозрном стању била је праћена формирањем плазме испред површине легуре, веома пожељном у биомедицинским применама јер може спречити било какву могућу површинску контаминацију материјала уз истовремено вршење његове стерилизације. Профилометријска анализа модификованих површина крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре је показала да варијације параметара зрачења, као што су гасна атмосфера, енергија ласерског импулса и број акумулираних импулса, резултирају различитим морфолошким променама површине. Повећање енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса довело је до повећања дубине кратера, запремине избаченог

материјала процесом аблације и саме храпавости површине. Присуство кратера са већом дубином и израженијим хидродинамичким ефектима је пожељно јер у великој мери може да утиче на побољшање биоинтеграције чврстоткивних имплантних материјала. Са друге стране, озрачивање у атмосфери аргона је резултирало најизраженијим променама површинских карактеристика при чему је највећа вредност дубине површинских структура, степена аблације и храпавости површине постигнута применом високих вредности енергије ласерског импулса и броја акумулираних импулса. Поред површинских промена, апсорпција енергије ласерског зрачења на површини и у делу испод површине крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре при њеној интеракцији са ласерским зраком је изазвала промене у хемијском саставу површине у централној зони озраченог подручја. Резултати EDS анализе су показали да је на површини легуре забележена значајна количина кисеоника у централном озраченом делу узорка што подразумева формирање површинских филмова, који се састоје од Ti- и Nb-оксида. Присуство површинских оксидних филмова је повољно јер побољшава биоинтеграцију и биоактивност имплантних материјала што заузврат може да има позитиван утицај на успех процеса хируршке имплантације. На основу резултата EDS анализе закључено је да је на површинама крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре значајно повећан садржај кисеоника пре свега након озрачивања на ваздуху, а потом и у струји аргона и азота, редом, као и одсуство азота после озрачивања без обзира на атмосферу у којој се одвијала ласерска интеракција. Наиме, оксиди су се формирали у свим условима озрачивања при чему је највећа концентрација кисеоника од око 20% утврђена за крупнозрну Ti-45Nb легуру озрачену при нижим вредностима енергије ласерског импулса.

3) Након оптимизације параметара ласерског озрачивања крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре, што обухвата енергије ласерског импулса и атмосферу у којој се врши озрачивање, ти параметри су се користили како би се ласерским зрачењем модификовале целокупне површине узорака Ti-45Nb легуре пре и након обраде НРТ поступком и испитао утицај овако модификованих површина на механичка, корозиона, биокompatibilна и цитотоксична својства легуре. Добијени резултати су показали да се на површинама модификованим ласерским скенирањем јављају хидродинамички ефекти, као што су ласерски индуковане периодичне површинске структуре, као и таласасте структуре у облику гребена и очврсlih капљица. Применом енергије ласерског импулса од 5 mJ и 15 mJ дошло је до појаве хидродинамичких ефеката у облику таласастих структура које су оријентисане управно на смер поларизације линеарно поларизованог ласерског зрака. Наиме, примећено је да периодичност и оријентација ласерски-индукованих површинских структура зависе од енергије ласерског импулса и да је за вишу енергију ласерског импулса (15 mJ) аблација интензивнија уз формирање израженијих морфолошких промена. Ове промене се карактеришу појавом растопљених и очврсlih површинских структура уз аблацију у долинама између линија ласерског скенирања, течење растопљеног материјала и поновно нагомилавање материјала одстрањеног аблацијом. Дакле, на основу добијених резултата је закључено да су главни процеси, који су одговорни за формирање ласерски индукованих хидродинамичких ефеката на површини испитиване Ti-45Nb легуре, загревање, топљење и очвршћавање материјала уз прераспodelу материјала након чега следи и процес аблације. У зависности од параметара ласерског зрачења, ове површинске структуре се формирају испод или изнад полазне површине материјала. Током ласерске модификације површина уочена је и појава плазме чиме је обезбеђено добијање неконтаминиране површине. Осим тога, испитивања топографије и хемијског састава ласерски модификованих површина показали су да пикосекундни ласер омогућава стварање различитих типова површинских структура са различитим степеном анизотропије и различитом расподелом храпавости. Осим тога, уочено је да су ласерски модификоване површине јасно анизотропне због преференцијалне оријентације површинских структура. У погледу површинске храпавости материјала, резултати су показали да на храпавост површине у великој мери утиче енергија ласерског импулса и да се са повећањем енергије озрачивања повећала површинска храпавост Ti-45Nb легуре пре и након обраде НРТ поступком што је указало на интензивнију аблацију

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинску примену

материјала. У погледу хемијског састава површине, EDS анализа је показала на присуство оксидног слоја, који се састоји од Ti-оксида и Nb-оксида, независно од услова ласерског скенирања површине легуре. Уочена ласерски индукована оксидација се приписује високим температурама, које се постижу на површинама металних материјала током ласерског третмана. Осим тога, уочено је и одсуство елемената који контаминирају површину што је сугерисало на спречену контаминацију површине легуре услед појаве плазме изнад површине материјала током процеса ласерског површинског скенирања.

4) Испитивање механичких својстава Ti-45Nb легуре подвргнуте како НРТ преради тако и ласерској површинској модификацији показало је да је НРТ прерада проузроковала повећање вредности тврдоће испитиване легуре уз постизање релативно хомогене структуре. Наиме, најнижа вредност модула еластичности и тврдоће измерена је код крупнозрне легуре добијене конвенционалним поступком израде, док су НРТ прерада и ласерска површинска модификација проузроковале повећање вредности модула еластичности и тврдоће уз смањење пластичности легуре. Поред тога, моделовањем на *ab initio* нивоу је извршено теоријско испитивање механичких својстава материјала пре и након додатне обраде након чега је урађена упоредна анализа експериментално и теоријски добијених резултата која је показала њихово одлично подударање. Наиме, за крупнозрну и ситнозрну Ti-45Nb легуру пре ласерског третмана експериментално добијена вредност модула еластичности се добро слаже са теоријском вредношћу добијену применом LDA функционала, вредност пластичности са вредношћу добијеном применом GGA прорачуна, док се експерименталне вредности тврдоће подударају са теоријским вредностима израчунатим и GGA и LDA методама. Када су у питању теоријска испитивања легуре, након ласерског површинског третмана уочено је да прорачуната вредност модула еластичности помоћу GGA методе показује добро слагање са вредношћу модула еластичности експериментално одређене за крупнозрну Ti-45Nb легуру, док експериментална вредност тврдоће за крупнозрну и ситнозрну легуру након ласерског третмана најбоље одговара теоријским вредностима добијеним са LDA и GGA прорачунима, а вредност пластичности одређена LDA функционалом је у одличној сагласности са експериментално добијеном вредношћу за легуру подвргнуту ласерској модификацији.

5) Испитивање утицаја НРТ третмана и ласерске површинске модификације на електрохемијска својства крупнозрне и ситнозрне Ti-45Nb легуре у симулираном биолошком окружењу је показало да је Ti-45Nb легура показала високу отпорност према корозији у датим условима без обзира на примену додатне микроструктурне и површинске модификације услед формирања површинског оксидног филма. Наиме, спонтано формирање компактног површинског филма у условима симулираног биолошког окружења, који се састоји од TiO₂ и кластера Nb₂O₅ оксида, условило је добру корозиону постојаност легуре. Образовани површински оксидни филм се састоји из унутрашњег баријерног слоја и спољашњег порозног слоја, при чему баријерни слој показује већу отпорност и мању капацитивност од порозног слоја независно од микроструктурног и површинског стања испитиване легуре. Осим тога, позитиван ефекат смањења величине зрна на корозиону отпорност Ti-45Nb легуре се може уочити и кроз вредности густине струје корозије j_{kor} од $2,84 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ и $0,65 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, утврђене за крупнозрну и ситнозрну легуру редом, што сугерише да се легура са смањеном величином зрна одликује већом постојаношћу у симулираним физиолошким условима. Међутим, најмања вредност j_{kor} од $0,16 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ забележена је за узорак НРТ-деформисане легуре који је додатно ласерски третиран већом излазном енергијом. Нешто већа вредност j_{kor} примећена је код узорка легуре озраченог ниском излазном енергијом, док се крупнозрна легура, која није додатно обрађена НРТ поступком и ласерским скенирањем површине, карактерише највећим вредностима j_{kor} и најмањим потенцијалом корозије (E_{kor}) и самим тим указује на значај пажљиво одабраних и оптимизованих параметара додатне обраде легуре када је у питању повећање њене отпорности према оштећењу у захтевним физиолошким условима. Наиме, j_{kor} вредност од

$2,84 \times 10^{-8} \text{ Asm}^{-2}$ уочена за нетретирану крупнозрну Ti-45Nb легуру је више од седамнаест пута већа од j_{kor} вредности добијене за ситнозрну Ti-45Nb легуру озрачену вишом излазном енергијом од 15 mJ.

Поред тога, дебљина унутрашњег баријерног слоја формираног на површини ситнозрне Ti-45Nb легуре је већа него у случају крупнозрне легуре, док је на површини крупнозрне легуре формиран дебљи спољашњи порозни слој. Иако су заштитна својства порозног слоја инфериорна у поређењу са заштитним капацитетом баријерног слоја, његова порозна структура је веома пожељна када је у питању процес остеоинтеграције. Наиме, формирање мање дефектног површинског пасивног филма са бољом отпорношћу према корозији на површини ситнозрне легуре се може приписати његовој мањој порозности због хомогеније расподеле кластера Nb-оксида у претежно Ti-оксидном површинском филму. С друге стране, добијени резултати показују да је дебљина унутрашњег баријерног слоја формираног током корозионог процеса у условима симулираног био-окружења на површини крупнозрне Ti-45Nb легуре већа за ласерски нетретиране узорке, док је на површини крупнозрне легуре након ласерског третмана формиран спољашњи порозни слој веће дебљине. Међутим, за легуру наночестичне структуре добијени су другачији резултати где се ласерски нетретирану узорци одликују дебљим спољашњим порозним слојем, а ласерски третирани узорци ситнозрне легуре дебљим унутрашњим баријерним слојем. Наиме, бољу отпорност према корозији показује легура са крупнозрном структуром пре површинске обраде и легура са ситнозрном структуром подвргнута накнадној површинској обради.

6) Утицај примене метода НРТ прераде и ласерске површинске модификације на биокомпатибилност Ti-45Nb легуре испитани су *in vitro*, МТТ и DET методе су коришћене за одређивање вијабилности излагања MRC-5 ћелија у контакту са површином легуре и добијени резултати су показали да је просечна вијабилност MRC-5 ћелија била најнижа када су биле у контакту са крупнозрном ласерски нетретираном легуром; нижа стопа преживљавања MRC-5 ћелија уочена је кад ласерски нетретираних узорака легуре без обзира на њихову додатну НРТ обраду, што је показала да је ласерско скенирање површине ефикасан метод за побољшање биокомпатибилности имплантног материјала. Осим тога, највећа стопа преживљавања ћелија постигнута је када су оне биле у контакту са површином ситнозрне легуре озраченом при 15 mJ, а затим са узорцима ситнозрне легуре озраченим при 5 mJ излазне енергије чиме је доказан значај рафинације структуре легуре за побољшање цитокомпатибилности. Осим тога, резултати *in vitro* испитивања су показали да је ласерско озрачивање изазвало формирање површине специфичних карактеристика погодних за везивање и ширење MRC-5 ћелија издуженог елипсоидног и вретенастог облика са израженим цитоплазматичним наставцима, којима се ћелије међусобно повезују и везују за површину материјала. Штавише, повећање енергије ласерског импулса током модификације површине легуре је довело до повећања храпавости површине што је, заузврат, подстакло формирање филоподија и ширење ћелија фибробласта. Због свега претходно наведеног закључено је да рафинација структуре Ti-45Nb легуре применом НРТ обраде уз додатну површинску ласерску модификацију води ка знатно бољем везивању и пролиферацији ћелија што указује на изразито побољшање биокомпатибилности испитиване легуре.

7) Свеобухватна испитивања приказана у овој докторској дисертацији су показала да се ситнозрна Ti-45Nb легура добијена НРТ прерадом и додатно озрачена енергијом од 5 mJ посебно издваја као материјал за израду постојаних чврстоткивних импланата погодних за примену у различитим биомедицинским областима с обзиром на то да се одликује задовољавајућим модулом еластичности и високом вредношћу тврдоће што је чини отпорнијом на оштећења условљена механичким оптерећењима уз изузетну отпорност према корозионој деградацији и одсуство цитотоксичности уз одговарајући степен биокомпатибилности. Самим тим је показано да се модификацијом структуре и површинских својстава легуре Ti са високом садржајем ниобијума може добити материјал велике постојаности за израду дуготрајних костних импланата добрих остеоинтеграционих

Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем
ниобијума за биомедицинску примену

својстава којима би се омогућила успешна хируршка интервенција и тиме побољшао квалитет живота пацијентима.

10. ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemon, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, USA, 2013. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-02433-7>
- [2] J.B. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials: An Introduction*, Springer Science & Business Media LLC, NY, 2007.
- [3] Q. Chen, G.A. Thouas, *Metallic implant biomaterials*, *Materials Science and Engineering R* 87, 2015, pp. 1-57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- [4] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, *Integritet biomedicinskih implanta od legura titana (prvi deo) - Pregledni rad, Integritet i vek konstrukcija* 8(1), 2008, pp. 31-40. <http://divk.inovacionicentar.rs/ivk/ivk08/031-IVK1-2008-ICA-MR-1.pdf>
- [5] I. Cvijović-Alagić, *Otpornost prema oštećenju i lomu legura titana za primenu u medicini, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd*, 2013.
- [6] D.F. Williams, *Titanium for medical applications*, In: *Titanium in medicine*, D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.), Springer-Verlag Heidelberg, 2001, pp. 13-24. doi: 10.1007/978-3-642-56486-4_2.
- [7] M. Long, H.J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective, Review, Biomaterials* 19(18) (1998), pp. 1621-1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)
- [8] J. Lie, P. Zhou, S. Attarilar, H. Shi, *Innovative Surface Modification Procedures to Achieve Micro/Nano-Graded Ti-Based Biomedical Alloys and Implants*, *Coatings* 11(6) (2021) 647. <https://doi.org/10.3390/coatings11060647>
- [9] Y. Li, C. Wong, J. Xiong, P. Hodgson, C. Wen, *Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements*, *J. Dent. Res.* 89 (2010), pp. 493-497. doi: 10.1177/0022034510363675.
- [10] D.S. Milovanović, *Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti-6Al-4V, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd*, 2013.
- [11] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, *Development of new metallic alloys for biomedical applications, Acta Biomaterialia* 8(11) (2012), pp. 3888-3903. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>
- [12] M. Geetha, A.K. Singh, A.K. Gogia, R. Asokamani, *Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys, Journal of Alloys and Compounds* 384(1-2) (2004), pp. 131-144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.113>
- [13] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yoshiro, *Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials, Materials Science and Engineering A* 243(1-2) (1998), pp. 244-249. doi: 10.1016/s0921-5093(97)00808-3.
- [14] Y. Song, D. S. Xu, R. Yang, D. Li, W. T. Wu, and Z. X. Guo, *Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys, Materials Science and Engineering A* 260(1-2) (1999), pp. 269-274. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00886-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00886-7)
- [15] Y. Estrin, A. Vinogradov, *Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, Acta Materialia* 61(3) (2013), pp. 782-817. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038>
- [16] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, *Severe plastic deformation (SPD) processes for metals, CIRP Annals* 57(2) (2008), pp. 716-735. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.09.005>
- [17] T.G. Langdon, *The processing of ultrafine-grained materials through the application of severe plastic deformation, Journal of Materials Science* 42(10) (2007), pp. 3388-3397. doi:10.1007/s10853-006-1475-8.

- [18] 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, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 106(3) (2018), pp. 1097-1107. doi: 10.1002/jbm.b.33919.
- [19] B. Völker, N. Jäger, M. Calin, M. Zehetbauer, J. Eckert, A. Hohenwarter, Influence of testing orientation on mechanical properties of Ti45Nb deformed by high pressure torsion, *Materials and Design*, 114 (2017), pp. 40-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.035>
- [20] A. Nouri, C. Wen (Eds.), *Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials*, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Woodhead Publishing, UK, 2015, pp. 3-60.
- [21] F.A. Shah, K. Grandfield, A. Palmquist, Chapter 9 - Laser surface modification and the tissue-implant interface, In: *Laser surface modification of biomaterials - Techniques and Applications*, R. Vilar (Ed.), Woodhead Publishing, UK, 2016, pp. 253-280. doi:10.1016/B978-0-08-100883-6.00009-5.
- [22] M. S. Brown, C. B. Arnold, Chapter 4 - Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, In: *Laser Precision Microfabrication*, K. Sugioaka, M. Meunier, A. Piqué (Eds.), Springer Press, NY, 2010, pp. 91-120. doi: 10.1007/978-3-642-10523-4_4.
- [23] S. Laketić, M. Rakin, A. Čairović, V. Maksimović, I. Cvijović-Alagić, Laser surface modification of metallic implant materials, *Srpski arhiv za celokupno lekarstvo (Serbian Archives of Medicine)* 147(7-8) (2019), pp. 497-501. <https://doi.org/10.2298/SARH181126054L>
- [24] M. Bereznai, I. Pelsoczi, Z. Toth, K. Turzo, M. Radnai, Z. Bor, A. Fazekas, Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material, *Biomaterials* 24(23) (2003), pp. 4197-4203. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00318-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00318-1)
- [25] X. Zeng, W. Wang, T. Yamaguchi, K. Nishio, Characteristics of surface modified Ti-6Al-4V alloy by a series of YAG laser irradiation, *Optics and Laser Technology* 98 (2018), pp. 106-112. doi: 10.1016/j.optlastec.2017.07.048.
- [26] M. Trtica, J. Stasić, D. Batani, R. Benocci, V. Narayanan, J. Ciganovic, Laser-assisted surface modification of Ti-implant in air and water environment, *Applied Surface Science* 428 (2018), pp. 669-675. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.185>
- [27] S. Laketić, M. Rakin, M. Momčilović, J. Ciganović, Đ. Veljović, I. Cvijović-Alagić, Influence of laser irradiation parameters on the ultrafine-grained Ti-45Nb alloy surface characteristics, *Surface and Coatings Technology* 418 (2021) 127255. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127255>
- [28] D.R. Barjaktarević, *Površinska nanostrukturna modifikacija i karakterizacija materijala na bazi titana za primenu u medicini*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2021.
- [29] T. Chandy, Chapter 12 - Biocompatibility of materials and its relevance to drug delivery and tissue engineering, In: *Biointegration of Medical Implant Materials 2nd Edition*, C.P. Charma (Ed.), Woodhead Publishing, 2019, pp. 297-331. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102680-9.00012-3>
- [30] D. Raković, D. Uskoković, *Biomaterijali*, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd 2010.
- [31] B. D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemon (Eds.), *Biomaterials Science: A Multidisciplinary Endeavor*, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, USA, 1996, pp. 1-10.
- [32] K. Wang, The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A213*(1-2) (1996), pp. 134- 137. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10243-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10243-4)
- [33] M. A. Minnath, 7 - Metals and alloys for biomedical applications, *Fundamental Biomaterials: Metals*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials 2018, pp. 167-174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00007-6>

- [34] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Progress in Materials Science* 54 (2009), pp. 397-425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [35] E.P. Ivanova, K. Bazaka, R. J. Crawford (Eds.), Chapter 5 - Metallic biomaterials: types and advanced applications, *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*, Woodhead Publishing, UK, 2014, pp. 121-147. <https://doi.org/10.1533/9781782422662.121>
- [36] M. Sumita, T. Hanawa, I. Ohnishi, T. Yoneyama, 9.04 - Failure Processes in Biometallic Materials, In: *Comprehensive Structural Integrity Volume 9*, I. Milne, R. O. Ritchie, B. Karihaloo (Eds.), Elsevier Ltd., Oxford, UK, 2003, pp. 131-167. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043749-4/09143-6>
- [37] M. Niinomi, Metallic biomaterials, *Journal of Artificial Organs* 11(3) (2008), pp. 105-110. doi: 10.1007/s10047-008-0422-7.
- [38] S. Ghosh, S. Sanghavi, P. Sancheti, 6 - Metallic biomaterial for bone support and replacement, In: *Fundamental Biomaterials: Metals*, P. Balakrishnan, M.S. Sreekala, T. Sebu (Eds.), Woodhead Publishing Series in Biomaterials 2018, pp. 139-165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00006-4>
- [39] G. Zhou, T. Groth, Host Responses to Biomaterials and Anti-Inflammatory Design - A Brief Review, *Macromolecular Bioscience* 18(8) (2018), e1800112. doi: 10.1002/mabi.201800112.
- [40] A. Biesiekierski, K. Munir, Y. Li, C. Wen, 2 - Material selection for medical devices, *Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing* Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2020, pp. 31-94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102965-7.00002-3>
- [41] M. Abdel-Hady Gepreel, M. Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 20 (2013), pp. 407-415. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.11.014>
- [42] A.D. Levi, C.A. Dickman, V.K. Sonntag, Management of postoperative infections after spinal instrumentation, *Journal of Neurosurgery* 86(6) (1997), pp. 975-980. doi: 10.3171/jns.1997.86.6.0975.
- [43] C. Thomas, H.L. Cadwallader, T.V. Riley, Surgical-site infections after orthopaedic surgery: statewide surveillance using linked administrative databases, *Journal of Hospital Infection* 57(1) (2004), pp. 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2004.01.025>
- [44] J. Jačan, Ispitivanje svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537, Diplomski rad, Fakultet mašinstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [45] M.Z. Magić, Uticaj različitih modifikacija površine titana fizičkim i hemijskim metodama na njegovu citokompatibilnost i imunomodulacijska svojstva, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Stomatološki fakultet, Beograd, 2018.
- [46] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, K. Jain, Implant biomaterials: A comprehensive review, *World Journal of Clinical Cases* 3(1) (2015), pp. 52-57. doi: 10.12998/wjcc.v3.i1.52.
- [47] M. P. Chavez Diaz, Caracterización electroquímica y biocompatibilidad de la aleación Ti-6Al-4V tratada termicamente, Tesis de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales, Instituto Politecnico Nacional, Mexico, 2017.
- [48] U. Meyer, D.H. Szulczewski, K. Moller, H. Heide, D.B. Jones, Attachment kinetics and differentiation of osteoblasts on different biomaterials, *Cells and Materials* 3(2) (1993), pp. 129-140. <https://digitalcommons.usu.edu/cellsandmaterials/vol3/iss2/10>
- [49] A. Hunter, C.W. Archer, P.S. Walker, G.W. Blunn, Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use, *Biomaterials* 16(4) (1995), pp. 287-295. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)93256-D](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)93256-D)
- [50] G.J. Thompson, D.A. Puleo, Ti-6Al-4V ion solution inhibition of osteogenic cell phenotype as a function of differentiation time course in vitro, *Biomaterials* 17(20) (1996), pp. 1949-1954. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)00009-9](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)00009-9)
- [51] B.C. Gálviz García, Producción y caracterización de películas de Ti6Al4V (N) con intercapas de titanio y Ti-6Al-4V sobre acero inoxidable 316L por técnicas asistidas por plasma para

- aplicaciones biocompatibles, Tesis de maestria, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y Química, Colombia, 2017.
- [52] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering: A* 243(1-2) (1998), pp. 231-236. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X)
- [53] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 1 (2008), pp. 30-42. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
- [54] I.D. Damjanović, Biokompatibilnost i ponašanje u korozionoj sredini materijala na bazi titana za izradu dentalnih implanata, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2017.
- [55] M. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović, Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet, Zvornik, 2012.
- [56] J.P. Lopes de Nascimento, M. Oliveira Alves Ferreira, R.V. Gelamo, J. Scarminio, T.T. Steffen, B. Pereira da Silva, I. Vieira Aoki, A.G. dos Santos, V. Velho de Castro, C. De Fraga Malfatti, J. Aparecido Moreto, Enhancing the corrosion protection of Ti-6Al-4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films, *Surface and Coatings Technology* 428 (2021) 127854. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127854>
- [57] J.L. Gilbert, G.W. Kubacki, Chapter 3 - Oxidative Stress, Inflammation, and the Corrosion of Metallic Biomaterials: Corrosion Causes Biology and Biology Causes Corrosion, In: *Oxidative Stress and Biomaterials*, T. Dziubla, D. Allan (Eds.), Academic Press, MA, 2016, pp. 59-88. doi:10.1016/B978-0-12-803269-5.00003-6.
- [58] X. Liu, P.K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R: Reports* 47(3-4) (2004), pp. 49-121. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
- [59] A. Goharian, M. R. Abdullah, 7 - Bioinert Metals (Stainless Steel, Titanium, Cobalt Chromium), In: *Trauma Plating Systems Biomechanical, Material, Biological, and Clinical Aspects*, A. Goharian (Ed.), Elsevier, 2017, pp. 115-142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804634-0.00007-0>
- [60] R.P. Kolli, A. Devaraj, A Review of Metastable Beta Titanium Alloys, *Metals* 8(7) (2018), pp. 1-41. <https://doi.org/10.3390/met8070506>
- [61] H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, β -Type titanium alloys for spinal fixation surgery with high Young's modulus variability and good mechanical properties, *Acta Biomaterialia* 24 (2015), pp. 361-369. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.06.022>
- [62] I. Cvijović-Alagić, S. Laketić, J. Bajat, A. Hohenwarter, M. Rakin, Grain refinement effect on the Ti-45Nb alloy electrochemical behavior in simulated physiological solution, *Surface and Coatings Technology* 423 (2021) 127609. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127609>
- [63] H.J. Rack, J.I. Qazi, Titanium alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C* 26(8) (2006), pp. 1269-1277. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.032>
- [64] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, Integritet biomedicinskih implanta od legura titana (drugi deo) - Pregledni rad, *Integritet i vek konstrukcija* 8 (2), 2008, pp. 121-130. <http://TechnoRep.tmf.bg.ac.rs/handle/123456789/1309>
- [65] E.B. Taddei, V.A.R. Henriques, C.R.M. Silva, C.A.A. Cairo, Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering: C* 24(5) (2004), pp. 683-687. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.011>
- [66] J.A. Disegi, Titanium alloys for fracture fixation implants, *Injury* 31(4) (2000), pp. D14-D17. [https://doi.org/10.1016/S0020-1383\(00\)80017-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1383(00)80017-0)
- [67] R. Banerjee, S.Nag, H.L. Fraser, A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants, *Materials Science and Engineering: C* 25(3) (2005), pp. 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.12.010>

- [68] S. Dai, Y. Wang, F. Chen, X. Yu, Y. Zhang, Design of new biomedical titanium alloy based on d-electron alloy design theory and JMatPro software, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 23(10) (2013), pp. 3027-3032. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62829-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62829-0)
- [69] B. Ristić, Z. Popović, D. Adamović, G. Devedžić, Izbor biomaterijala u ortopedskoj hirurgiji, Vojnosanitetski Pregled 67(10) (2010), pp. 847-855. <https://doiserbia.nb.rs/img/doi/0042-8450/2010/0042-84501010847R.pdf>
- [70] C.C.Roberts, A.L. Ekelund, K.J. Renfree, P.T. Liu, F.S. Chew, Radiologic Assessment of Reverse Shoulder Arthroplasty, RadioGraphics 27(1) (2007), pp. 223-235. doi:10.1148/rg.271065076
- [71] M.R. Randive, R. Kumar, Analysis of Artificial Support Structure for Knee Joint: A Review, International Journal of Mechanical and Industrial Technology 2(2) (2015), pp. 25-30. <https://www.researchpublish.com/upload/book/Analysis%20of%20Artificial%20Support%20Structure-832.pdf>
- [72] P.I. Branemark, Osseointegration and its experimental background, The Journal of Prosthetic Dentistry 50(3) (1983), pp. 399-410. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(83\)80101-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(83)80101-2)
- [73] L. Geyao, D. Yang, C. Wanglin, W. Chengyong, Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review, Procedia CIRP 89 (2020), pp. 250-262. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.05.149>
- [74] preuzeto sa <https://jpabs.org/misc/antibiotics-hip-replacement-dental.html#id-2> (Journal of Pharmaceutical and Biological Sciences)
- [75] R. Aleksić, Inženjerski materijali, Skripta sa predavanja, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2013.
- [76] W.D. Callister, Jr., D.G. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 8-th edition, John Wiley&Sons, New York, 2010.
- [77] L.F. Francis, Materials Processing, A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers, Academic Press, USA, 2016.
- [78] R. Asthana, A. Kumar, N.B. Dahotre, Materials Processing and Manufacturing Science, Butterworth-Heinemann, UK, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7716-5.X5000-6>
- [79] M. Chandrasekaran, 10 - Forging of metals and alloys for biomedical applications, Metals for Biomedical Devices (Second Edition), Woodhead Publishing Series in Biomaterials 2019, pp. 293-310. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102666-3.00010-9>
- [80] C. Leyens M. Peters (Eds.), Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Germany, 2003.
- [81] G. Lütjering, J.C. Williams (Eds.), Titanium (Engineering Materials and Processes) 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin, 2007.
- [82] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P.Thomsen (Eds.), Titanium in Medicine Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications, Springer-Verlag, 2001.
- [83] L-Y. Chen, Y-W. Cui, L-C. Zhang, Recent Development in Beta Titanium Alloys for Biomedical Applications, Metals 10(9) (2020) 1139. <https://doi.org/10.3390/met10091139>
- [84] D.L. Moffat, U.R. Kattner, The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams, Metallurgical Transactions A 19 (1988), pp. 2389-2397. <https://doi.org/10.1007/BF02645466>
- [85] Y. Nihal, A. Kubilay, A review on heat treatment efficiency in metastable β titanium alloys: the role of treatment process and parameters, Journal of Materials Research and Technology 9(6) (2020), pp. 15360-15380. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.088>
- [86] C. Li, J. Chen, W. Li, J.J. He, W. Qiu, Y.J. Ren, J.L. Chen, J.H. Chen, Study on the relationship between microstructure and mechanical property in a metastable β titanium alloy, Journal of Alloys and Compounds 627 (2015), pp. 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.100>
- [87] L. Ren, W.L. Xiao, H. Chang, Y.Q. Zhao, C.L. Ma, L. Zhou, Microstructural tailoring and mechanical properties of a multi-alloyed near β titanium alloy Ti-5321 with various heat treatment,

- Materials Science and Engineering: A 711 (2018), pp. 553-561. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.029>
- [88] S.K. Vajpai, B. Sharma, M. Ota, K. Ameyama, Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β -titanium Ti-25Nb-25Zr alloy, Materials Science and Engineering: A 736 (2018), pp. 323-328. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.002>
- [89] T. Furuhashi, Role of defects on microstructure development of beta titanium alloys, Metals and Materials 6 (2000), pp. 221-224. doi:10.1007/BF03028215.
- [90] C.M. Lee, C.P. Ju, J.H. Chern Lin, Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys, Journal of Oral Rehabilitation, 29(4) (2002), pp. 314-322. doi:10.1046/j.1365-2842.2002.00825.x.
- [91] S.X. Liang, X.J. Feng, L.X. Yin, X.Y. Liu, M.Z. Ma, R.P. Liu, Development of a new β Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material, Materials Science and Engineering: C 61 (2016), pp. 338-343. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.076>
- [92] S. Ehtemam-Haghighi, H.B. Lu, G.Y. Jian, G.H. Cao, D. Habibi, L.C. Zhang, Effect of α'' martensite on the microstructure and mechanical properties of beta-type Ti-Fe-Ta alloys, Materials & Design 76 (2015), pp. 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.028>
- [93] S. Ehtemam-Haghighi, Y. Liu, G. Cao, L.-C. Zhang, Influence of Nb on the $\beta \rightarrow \alpha''$ martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti-Fe-Nb alloys, Materials Science and Engineering: C 60 (2016), pp. 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.072>
- [94] M. Bönisch, M. Calin, J. van Humbeeck, W. Skrotzki, J. Eckert, Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys, Materials Science and Engineering: C 48 (2015), pp. 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.048>
- [95] Y. Hon, J. Wang, Y. Pan, Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys, Materials Transactions 44 (11) (2003), pp. 2384-2390. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2384>
- [96] I. Weiss, S. L. Semiatin, Thermomechanical processing of beta titanium alloys-an overview, Materials Science and Engineering: A 243(1-2) (1998), pp. 46-65. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00783-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00783-1)
- [97] I. Mellor, I. Grainger, K. Rao, J. Deane, M. Conti, 4 - Titanium Powder Production via the Metalysis Process, In: Titanium Powder Metallurgy: Science, technology and Applications, M. Qian, F. H. Froes (Eds.), Butterworth-Heinemann, 2015, pp. 51-67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00004-6>
- [98] N. Clément, A. Lenain, P. J. Jacques, Mechanical property optimization via microstructural control of new metastable beta titanium alloys, Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 59 (2007), pp. 50-53. <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0010-y>
- [99] A. Biesiekierski, J. Wang, M.A.-H. Gepreel, C. Wen, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, Acta Biomaterialia 8(5) (2012), pp. 1661-1669. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>
- [100] Y. Bai, Y. Deng, Y. Zheng, Y. Li, R. Zhang, Y. Lv, Q. Zhao, S. Wei, Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus, Materials Science and Engineering: C 59 (2016), pp. 565-576. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.062>
- [101] K. Edalati, Z. Horita, A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, Materials Science and Engineering: A 652 (2016), pp. 325-352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>
- [102] K. Sharman, P. Bazarnik, T. Brynk, A.G. Bulutsuz, M. Lewandowska, Y. Huang, T.G. Langdon, Enhancement in mechanical properties of a β -titanium alloy by high-pressure torsion, Journal of Materials Research and Technology 4(1) (2015), pp. 79-83. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.010>
- [103] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y. Zhu, Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later, JOM 68(4) (2016), pp. 1216-1226. doi: 10.1007/s11837-016-1820-6.

- [104] Y.T. Zhu, V. Varyukhin, Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Springer, 2006.
- [105] S. Lee, Z. Horita, High-Pressure Torsion for Pure Chromium and Niobium, Materials Transactions 53(1) (2012), pp. 38-45. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201131>
- [106] A. Rosochowski, Severe plastic deformation technology, Whittles Publishing, UK, 2017.
- [107] W.M. Mwita, E. Akinlabi, K.O. Sanusi, Performance and Prospects of Severe Plastic Deformation for Effective Biomedical Titanium Alloys, Journal of Modern Materials 5(1) (2018), pp. 8-2. doi:10.21467/jmm.5.1.8-23.
- [108] T.C. Lowe, Y.T. Zhu, S.L. Semiatin, D.L. Berg, Overview and outlook for materials processed by severe plastic deformation, Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, T.C. Lowe, R.Z. Valiev (Eds.), Kluwer Academia Pub, Dordrecht, 2000, pp. 347-356. doi:10.1007/978-94-011-4062-1_45.
- [109] G. Faraji, H.S. Kim, H.T. Kashi, Severe plastic deformation, Methods, Processing and properties, Elsevier, 2018.
- [110] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Progress in Materials Science 45(2) (2000), pp. 103-189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
- [111] T.G. Langdon, Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement, Acta Materialia 61(19) (2013), pp. 7035-7059. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.018>
- [112] A.P. Zhilyaev, X. Cheng, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, Principles of high-pressure torsion and equal-channel angular pressing: a comparison of microstructural characteristics, In: Ultrafine Grained Materials III, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S. L. Semiatin, D.H. Shin, T.C. Lowe (Eds.), TMS, Warrendale, PA, 2004, pp. 75-80.
- [113] Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, A new severe plastic deformation method: Twist Extrusion, In: Ultrafine Grained Materials II, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe (Eds.), The Minerals, Metals & Materials Society, 2002, pp. 297-304.
- [114] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications, Progress in Materials Science 53(6) (2008), pp. 893-979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
- [115] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, T.G. Langdon, Developing high-pressure torsion for use with bulk samples, Materials Science and Engineering: A 406(1-2) (2005), pp. 268-273. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.049>
- [116] M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev, Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, Wiley-VCH, 2004.
- [117] T. Hanawa, Chapter 9 - Functionalization of metallic surfaces for biomedical applications, In: Surface coating and modification of metallic biomaterials, C. Wen (Ed.), Woodhead Publishing, UK, 2015, pp. 275-286.
- [118] P. M. Hashemi, E. Borhani, M.S. Nourbakhsh, Commercially pure titanium modification to enhance corrosion behavior and osteoblast response by ECAP for biomedical applications, Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials 20 (2022) <https://doi.org/10.1177/22808000221095234>
- [119] R.E. Baier, Modification of surfaces to meet bioadhesive design goals: a review, J Adhesion 20 (1986), pp. 171-186. <https://doi.org/10.1080/00218468608071235>
- [120] L. Le Guehennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, Dental materials 23 (2007), pp. 844-854. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.025>
- [121] R.E. Baier, Chapter 2 - Surface Properties Influencing Biological Adhesion. In: Adhesion in Biological Systems, R.S. Manly (Ed.), Academic Press, New York, 1970, pp. 15-48. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-469050-9.50007-7>

- [122] X. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, J. Geis-Gerstorfer, Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses, *Biomaterials* 25(18) (2004), pp. 4087-4103. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.011>
- [123] P. Molitor, V. Barron, T. Young, Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21 (2) (2001), pp. 129-136. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(00)00044-0)
- [124] A. Citeau, J. Guicheux, C. Vinatier, P. Layrolle, T.P. Nguyen, P. Pilet, G. Daculsi, In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting, *Biomaterials* 26(2) (2005), pp. 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.033>
- [125] T. Hryniewicz, R. Rokicki, K. Rokosz, Corrosion and surface characterization of titanium biomaterial after magnetoelectropolishing, *Surface and Coatings Technology* 203(10-11) (2009), pp. 1508-1515. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.11.028>
- [126] R.G. Wilks, E. Santos, E.Z. Kurmaev, M.V. Yablonskikh, A. Moewes, N.K. Kuromoto, G.A. Soares, Characterization of oxide layers formed on electrochemically treated Ti by Rusing soft X-ray absorption measurements, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 169(1) (2009), pp. 46-50. doi:10.1016/j.elspec.2008.11.001.
- [127] A. Zareidoost, M. Yousefpour, B. Ghaseme, A. Amanzadeh, The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 23(6) (2012), pp. 1479-1488. doi:10.1007/s10856-012-4611-9.
- [128] J.Y. Han, Z.T. Zu, L. Zhou, Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by sol-gel method, *Biomedical Materials* 3(4) (2008) 044109. doi: 10.1088/1748-6041/3/4/044109.
- [129] A. Kurup, P. Dhattrak, N. Khasnis, Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review, *Materials Today: Proceedings* 39(1) (2021), pp. 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.163>
- [130] T. Xue, S. Attarilar, S. Liu, J. Liu, X. Song, L. Li, B. Zhao, Y. Tang, Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: Thematic review, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 8 (2020), pp. 1-19. doi:10.3389/fbioe.2020.603072.
- [131] M. Yousefpour, A. Afshar, J. Chen, Z. Xingdong, Bioactive layer formation on alkaline-acid treated titanium in simulated body fluid, *Materials and Design* 28(7) (2007), pp. 2154-2159. doi:10.1016/j.matdes.2006.06.005.
- [132] A.K. Shukla, R. Balasubramaniam, Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid, *Corrosion Science* 48(7) (2006), pp. 1696-1720. doi:10.1016/j.corsci.2005.06.003.
- [133] P. Yang, N. Huang, Y. Leng, G. Wan, A. Zhao, J. Chen, J. Wang, H. Sun, Functional inorganic films fabricated by PIII(-D) for surface modification of blood contacting biomaterials: fabrication parameters, characteristics and antithrombotic properties, *Surface and Coatings Technology* 201(15) (2007), pp. 6828-6832. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.014>
- [134] A. Kurella, N.B. Dahotre, Review paper: Surface modification for bioimplants: The role of laser surface engineering, *Journal of Biomaterials Applications* 20(1) (2005), pp. 5-50. <https://doi.org/10.1177/0885328205052974>
- [135] L. Tiainen, P. Abreu, M. Buciumeanu, F. Silva, M. Gasik, R.S. Guerrero, O. Carvalho, Novel laser surface texturing for improved primary stability of titanium implants, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 98 (2019), pp. 26-39. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.04.052>
- [136] N. Mirhosseini, P. Crouse, M. Schmidt, L. Li, D. Garrod, Laser surface micro-texturing of Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration, *Applied Surface Science* 253(19) (2007), pp. 7738-7743. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.168>
- [137] W. M. Steen, J. Mazumder, *Laser Material Processing*, Springer - Verlag, London, 2010.

- [138] S. Laketić, M. Rakin, M. Momčilović, J. Ciganović, Đ. Veljović, I. Cvijović-Alagić, Surface modifications of biometallic CP-Ti and Ti-13Nb-13Zr alloy by picosecond Nd:YAG laser, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28 (2) (2021), pp. 285-295. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2061-9>
- [139] B. Hitz, J. J. Ewing, J. Hecht, *Introduction to Laser Technology*, IEEE Press, NY, 2001.
- [140] B.M. Radojković, Fizičko-mehaničke i mikrohemijske promene na površinama keramičkih i metalnih artefakata tretiranih laserom, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2017.
- [141] M. D. Momčilović, Interacija zračenja impulsnog TEA CO₂ lasera sa bakarnom metom: spektroskopija plazme i morfološki efekti, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2014
- [142] N.B. Dahotre, S.P. Harimkar, *Laser Fabrication and Machining of Materials*, Springer, 2008.
- [143] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg, 2000.
- [144] E. Carpene, D. Höche, P. Schaaf, 3 - Fundamentals of Laser-Material Interactions, *Laser Processing of Materials - Fundamentals, Applications and Developments*, P. Schaaf (Ed.), Springer Series in Material Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 21-47.
- [145] M. von Allmen, *Laser Beam Interaction with Materials*, Springer – Verlag, London, 1987.
- [146] J. Hirš, Prenos električne energije korišćenjem lasera, *Završni rad*, Univerzitet Sever, 2018.
- [147] B. Chikov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A* 63 (2), 1996, pp. 109-115. doi: 10.1007/BF01567637.
- [148] R. Poprawe, Ed., *Tailored Light 2 Laser Application Technology*, Springer – Verlag, Berlin, 2004.
- [149] N. Dahotre, *Lasers in Surface Engineering*, Surface Engineering Series, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- [150] W.M. Steen, *Laser Material Processing*, 3rd ed., Springer, London, 2003.
- [151] J.C. Ion, *Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Applications*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
- [152] R. Balinović, *Obrada laserom - laserska obrada metala*, *Završni rad*, Karlovac University of Applied Sciences, Karlovac, 2016.
- [153] Q. Wei (Ed.), Y. Xu, Y. Wang, 3 - Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD), *Surface Modification of Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, UK, 2009, pp. 58-90. <https://doi.org/10.1533/9781845696689.58>
- [154] E.G. Lewars, Chapter 2 - The Concept of the Potential Energy Surface, In: *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 3rd edition, Springer Internacional Publishing, 2016.
- [155] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd edition, John Wiley&Sons, 2017.
- [156] D. Zagorac, Energy landscape investigations of chemical matter and structure prediction of binary inorganic solids, *PhD Thesis*, University of Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 2012.
- [157] J.C. Schön, Energy landscape concepts for chemical systems under extreme conditions, *Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions* 2(1) (2021), pp. 5-57. https://jimec.edu.rs/wp-content/uploads/2021/09/JIMEC_vol-2-issue-1_JCS_pages_5-57.pdf
- [158] A.R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications* 2nd edition, Pearson Education, 2001.
- [159] J.M. Luković, *Sinteza i karakterizacija vatrostalnih materijala na bazi volframa*, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2018.
- [160] D.C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Wiley-Interscience, John Wiley&Sons, 2001
- [161] J.C. Schön, Energy landscapes-Past, present, and future: A perspective, *The Journal of Chemical Physics* 161(5) (2024) 050901. <https://doi.org/10.1063/5.0212867>

- [162] D.J. Wales, Energy Landscapes Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses, Part of Cambridge Molecular Science, Cambridge University Press, UK, 2004.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511721724>
- [163] S.M. Woodley, R. Catlow, Crystal structure prediction from first principles, Nature Materials 7 (2008), pp. 937-946. doi: 10.1038/nmat2321.
- [164] D. Zagorac, J.C. Schön, Chapter 8 - Energy landscapes of pure and doped ZnO: from bulk crystals to nanostructures, In: Frontiers of Nanoscience, D.J. Wales (Ed.), Elsevier, 21 (2022), pp. 151-193, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824406-7.00015-4>
- [165] D. Zagorac, C. Buyer, J. Zagorac, T. Škundrić, J. C. Schön, T. Schleid, Band-Gap Engineering and Unusual Behavior of Electronic Properties during Anion Substitution of Sulfur in LaFSe, Crystal Growth & Design 24(4) (2024), pp. 1648-1657.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01291>
- [166] K. Schwarz, Chapter 11 - Computation of Materials Properties at the Atomic Scale, In: Selected Topics in Applications of Quantum Mechanics, M.R. Pahlavani (Ed.), 2015, pp. 775-310. DOI: 10.5772/59108
- [167] C.C. Fischer, K.J. Tibbetts, D. Morgan, G. Ceder, Predicting crystal structure by merging data mining with quantum mechanics, Nature Materials 5 (2006), pp. 641-646.
- [168] A.R. Oganov, C.W. Glass, Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications, J. Chem. Phys. 124 (2006) 244704. <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
- [169] G. Ceder, D. Morgan, C. Fischer, K. Tibbetts, S. Curtarolo, Data-Mining-Driven Quantum Mechanics for the Prediction of Structure, Mrs Bulletin 31 (2006), pp. 981-985.
- [170] H. Li, Z. Zhang, Z. Zhao, Data-Mining for Processes in Chemistry, Materials, and Engineering, Processes 7 (2019) 151. doi:10.3390/pr7030151
- [171] S. Armaković, Modelovanje i analiza fundamentalnih svojstava sumanena, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad, 2014.
- [172] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Theory and Computational Methods, Cambridge University Press, 2006.
- [173] C. Pisani, Quantum-Mechanical ab initio Calculations of the Properties of Crystalline materials, Springer-Verlag, 1996.
- [174] R.M. Martin, Electronic Structure - basic theory and practical methods, Cambridge University Press, 2004.
- [175] J. Zagorac, D. Zagorac, M. Rosic, J.C. Schön, B. Matovic, Structure prediction of aluminum nitride combining data mining and quantum mechanics, CrystEngComm 19 (2017), pp. 5259-5268.
<https://doi.org/10.1039/C7CE01039G>
- [176] H. Eschrig, The Fundamentals of Density Functional Theory (revised and extended version), In: Teubner Texte zur Physik, W. Ebeling, M. Pilkuhn, B. Wilhelmi (Eds.), Springer, 1996.
- [177] R. T. Vujasin, Teorijsko i eksperimentalno istraživanje uticaja TiO₂ na sorpciju vodonika u MgH₂/Mg sistemu, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2017.
- [178] B.M. Paskaš Mamula, Elektronska struktura i topološka analiza gustine naelektrisanja metal-hidridnih sistema sa NaCl i rutil kristalnom strukturom, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fizički Fakultet, Beograd, 2017.
- [179] M.S. Dražić, Teorija elektronskog transporta kroz kvantne tačke i molekule, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fizički Fakultet, Beograd, 2017.
- [180] J.B. Zagorac, Strukturna karakterizacija CaMnO₃ nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture, Doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Niš, 2014.
- [181] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2nd edition, Center for Molecular Modeling (CMM), Department of Materials Science

- and Engineering (DMSE), Ghent University: Ghent, Belgium, 2013. https://www.fzu.cz/~knizek/literatura/Cottenier2013_DFT.pdf
- [182] D. Zagorac, J. C. Schön, J. Zagorac, M. Jansen, Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties, *Physical Review B* 89(7) (2014) 075201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075201>
- [183] D. Zagorac, K. Doll, J. Zagorac, D. Jordanov, B. Matović, Barium Sulfide under Pressure: Discovery of Metastable Polymorphs and Investigation of Electronic Properties on ab Initio Level, *Inorganic Chemistry* 56(17) (2017), pp. 10644-10654. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01617>
- [184] T. Škundrić, D. Zagorac, J.C. Schön, M. Pejić, B. Matović, Crystal Structure Prediction of the Novel Cr₂SiN₄ Compound via Global Optimization, Data Mining, and the PCAE Method, *Crystals* 11(8) (2021) 891. <https://doi.org/10.3390/cryst11080891>
- [185] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallographica B* 72 (2016), pp. 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- [186] J. Zagorac, D. Zagorac, A. Zarubica, J.C. Schön, K. Djuris, B. Matovic, Prediction of possible CaMnO₃ modifications using an ab initio minimization data-mining approach, *Acta Crystallographica B* 70 (2014), pp. 809-819. <https://doi.org/10.1107/S2052520614013122>
- [187] D. Zagorac, H. Muller, S. Ruehl, J. Zagorac, S. Rehme, Recent developments in the inorganic crystal structure database: theoretical crystal structure data and related features, *Journal of Applied Crystallography* 52 (5) (2019), pp. 918-925. <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
- [188] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, S. Laketić, D. Zagorac, Microstructural study of Ti-45Nb alloy before and after HPT processing using experimental and ab initio data mining approach, *Materials Characterization*, 169 (2020) 110635. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110635>
- [189] G. Bergerhoff, I.D. Brown, *Crystallographic Databases*, International Union of Crystallography, Chester, UK, 1987.
- [190] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtma, Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL, *Wires Computational Molecular Science* 8 (4) (2018) e1360. <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
- [191] J. Scaranto, S. Giorgianni, A quantum-mechanical study of CO adsorbed on TiO₂: a comparison of the Lewis acidity of the rutile (110) and the anatase (101) surfaces, *Journal of Molecular Structure: Theochem* 858 (2008), pp. 72-76. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.02.027>
- [192] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, D. Zagorac, M.T. Jovanovic, Cyclic oxidation of Ti₃Al-based materials, *Ceramics International* 45 (7) (2019), pp. 9423-9438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.287>
- [193] R.G. Parr, Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, UK, 1994. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195092769.001.0001>
- [194] R.A. Evarestov, *Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals* (Springer Series in Solid-State Sciences), Springer Berlin, Heidelberg, Germany, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-48748-7>
- [195] R.M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge university press, UK, 2020.
- [196] K. Doll, Gaussian Basis Sets for Solid State Calculations, In: *Basis Sets in Computational Chemistry*, E. Perlt (ed.), *Lecture Notes in Chemistry*, Springer, Cham, 107 (2021), pp. 157-181. https://doi.org/10.1007/978-3-030-67262-1_6
- [197] R. Dovesi, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, Chapter 1 - Ab initio quantum simulation in solid state chemistry, In: *Reviews in computational chemistry*, K.B. Lipkowitz, R. Larter, T.R. Cundari (Eds.), 21 (2005), pp. 1-125. <https://doi.org/10.1002/0471720895.ch1>
- [198] Ž.P. Čančarević, Prediction of not-yet-synthesized solids at extreme pressures, and the development of algorithms for local optimization on ab-initio level, PhD Thesis, University of Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 2006.

- [199] J.A. Pople, R.K. Nesbet, Self-consistent orbitals for radicals, *The Journal of Chemical Physics* 22 (1954), pp. 571-572. <https://doi.org/10.1063/1.1740120>
- [200] M. Towler, An introductory guide to Gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations, European Summer School "Ab initio modelling in solid-state chemistry", Turin, 2000.
- [201] S. Singh, S. Char, D.L.V.K. Prasad, Ag-Au alloys BCS-like Superconductors ?, *Condensed Matter, Superconductivity*, 2018. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1812.09308>
- [202] P. Baranek, Pressure driven phase transitions of ferroelectric KNBO3: a hybrid functional approach, *AIP Conference Proceedings* 963 (2) (2007), pp. 379-382. <https://doi.org/10.1063/1.2836090>
- [203] K. Doll, V.R. Saunders, N.M. Harrison, Analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems, *International Journal of Quantum Chemistry* 82 (1) (2001), pp. 1-13. [https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2001\)82:1<1::AID-QUA1017>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2001)82:1<1::AID-QUA1017>3.0.CO;2-W)
- [204] K. Doll, Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code, *Molecular Physics* 108 (2010), pp. 223-227. <https://doi.org/10.1080/00268970903193028>
- [205] B. Civalleri, P. D'Arco, R. Orlando, V.R. Saunders, R. Dovesi, Hartree-Fock geometry optimisation of periodic systems with the CRYSTAL code, *Chemical Physics Letter* 348 (2001), pp. 131-138. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01081-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01081-8)
- [206] J.C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, Structure prediction of high-pressure phases for alkali metal sulfides, *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004) 2289. <https://doi.org/10.1063/1.1766013>
- [207] D. Zagorac, J. Zagorac, J.C. Schön, N. Stojanovic, B. Matovic, ZnO/ZnS (hetero) structures: ab initio investigations of polytypic behavior of mixed ZnO and ZnS compounds, *Acta Crystallographica B* 74 (2018), pp. 628-642. <https://doi.org/10.1107/S2052520618014099>
- [208] M. Pejić, D. Zagorac, J. Zagorac, B. Matović, J. C. Schön, Structure prediction via global energy landscape exploration of the ternary rare-earth compound LaOI, *ZAAC Journal of Inorganic and General Chemistry* 648(24) (2022) e202200308. <https://doi.org/10.1002/zaac.202200308>
- [209] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* 23 (1981), pp. 5048-5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [210] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77 (1996), pp. 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [211] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integration, *Physical Review B* 13 (1976), pp. 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [212] R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures, *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999), pp. 413-416. <https://doi.org/10.1107/S0021889898015763>
- [213] A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, A new algorithm for space-group determination, *Journal of Applied Crystallography* 31 (1998), pp. 922-928. <https://doi.org/10.1107/S0021889898008735>
- [214] R. Hundt, KPLOTT: A Program for Plotting and Investigation of Crystal Structures, *Technicum Scientific Publishing*, Stuttgart, Germany, 2017.
- [215] R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, CMPZ - an algorithm for the efficient comparison of periodic structures, *Journal of Applied Crystallography* 39 (2006), pp. 6-16. <https://doi.org/10.1107/S0021889805032450>
- [216] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011), pp. 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [217] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, C.M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals,

- Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials 220(5-6) (2005), pp. 571-573. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.571.65065>
- [218] T. Škundrić, B. Matović, A. Zarubica, J. Zagorac, P. Tatarko, D. Zagorac, Structure Prediction and Mechanical Properties of Silicon Hexaboride on Ab Initio Level, Materials 14(24) (2021) 7887. <https://doi.org/10.3390/ma14247887>
- [219] D. Zagorac, J. Zagorac, M.B. Djukic, D. Jordanov, B. Matović, Theoretical study of AlN mechanical behaviour under high pressure regime, Theoretical and Applied Fracture Mechanics 103 (2019) 102289. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2019.102289>
- [220] D. Zagorac, J. Zagorac, K. Doll, M. Čebela, B. Matović, Extreme pressure conditions of bas based materials: Detailed study of structural changes, band gap engineering, elastic constants and mechanical properties, Processing and Application of Ceramics 13(4) (2019), pp. 401-410. DOI: 10.2298/PAC1904401Z
- [221] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi, Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code, Computer Physics Communications 180(10) (2009), pp. 1753-1759. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.04.022>
- [222] A. Erba, A. Mahmoud, D. Belmonte, R. Dovesi, High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets, The Journal of Chemical Physics 140 (2014) 124703. <https://doi.org/10.1063/1.4869144>
- [223] R. Hundt, J.C. Schon, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures, Journal of Applied Crystallography 32 (1999), pp. 413-416. <https://doi.org/10.1107/S0021889898015763>
- [224] A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schon, M. Jansen, A New Algorithm for Space-Group Determination, Journal of Applied Crystallography 31(6) (1998), pp. 922-928. <https://doi.org/10.1107/S0021889898008735>
- [225] R. Hundt, J.C. Schon, M. Jansen, CMPZ - an algorithm for the efficient comparison of periodic structures, Journal of Applied Crystallography 39(1) (2006), pp. 6-16. <https://doi.org/10.1107/S0021889805032450>
- [226] R. Hundt, KPLOTT: A Program for Plotting and Analysing Crystal Structures, Stuttgart: Technicum Scientific Publishing; 2016.
- [227] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, Journal of Applied Crystallography 41(3) (2008), pp. 653-658. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
- [228] A.M. Jorge, Jr., V. Roche, D. A.G. Pérez, R.Z. Valiev, Nanostructuring Ti-Alloys by HPT: Phase Transformation, Mechanical and Corrosion Properties, and Bioactivation, Materials Transactions 64(7) (2023), pp.1306-1316. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MF2022014>
- [229] N. Hu, L. Xie, Q. Liao, A. Gao, Y. Zheng, H. Pan, L. Tong, D. Yang, N. Gao, M.J. Starink, P.K. Chu, H. Wang, A more defective substrate leads to a less defective passive layer: Enhancing the mechanical strength, corrosion resistance and anti-inflammatory response of the low-modulus Ti-45Nb alloy by grain refinement, Acta Biomaterialia 126 (2021), pp. 524-536. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.02.045>
- [230] D. Perez de Andrade, L.M. Reis de Vasconcellos, I. Chaves Silva Carvalho, L. Ferraz de Brito Penna Forte, E.L. de Souza Santos, R. Falchete do Prado, D.R. dos Santos, C. A. alves Cairo, Y. Rodarte Carvalho, Titanium-35niobium alloy as a potential material for biomedical implants: In vitro study, Materials Science and Engineering: C 56 (2015), pp. 538-544. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.026>
- [231] 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, Journal of Materials Science 49 (2014), pp. 6930-6936. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-014-8397-7>
- [232] I. Dimić, I. Cvijović-Alagić, B. Völker, 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, *Materials and Design* 91 (2016) 340-347. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.088>
- [233] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, J. Bajat, M. Rakin, Composition and processing effects on the electrochemical characteristics of biomedical titanium alloys, *Corrosion Science* 53 (2014), pp. 245-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.017>
- [234] Y.L. Zhang, H.S. Liu, Z.P. Jin, Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system, *Calphad* 25(2) (2001), pp. 305-317. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00051-7)
- [235] M. Bönisch, A. Panigrahi, M. Calin, T. Waitz, M. Zehetbauer, W. Skrotzki, J. Eckert, Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys, *Journal of alloys and compounds* 697 (2017), pp. 300-309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.108>
- [236] H.Y. Kim, S. Miyazaki, Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys, ButterworthHeinemann, 2018.
- [237] A.C. Quiros, J.M. Cubero-Sesin, K. Edalati, Synthesis of nanostructured biomaterials by high-pressure torsion: Effect of niobium content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb alloys, *Materials Science and Engineering: A* 795 (2020) 139972 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139972>
- [238] R.E.W. Casselton, W. Hume-Rothery, The equilibrium diagram of the system molybdenum-nickel, *Journal of the Less Common Metals* 7 (1964), pp. 212-221. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90068-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(64)90068-2)
- [239] H. Büchler, K.J. Range, Zur Kenntnis des beta-Mangan-Typs: Hochdrucksynthese und Strukturverfeinerung von AlAu₄, *Journal of the Less Common Metals* 161 (1990), pp. 347-354. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90047-N](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90047-N)
- [240] Z. Zhaoa, L. Liua, S. Zhanga, T. Yua, F. Lia, G. Yang, Phase diagram, stability and electronic properties of an Fe-P system under high pressure: a first principles study, *RSC Advances* 7 (2017), pp. 15986-15991. doi: 10.1039/C7RA01567D
- [241] K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, Structure prediction based on ab initio simulated annealing for boron nitride, *Physical Review B* 78(14) (2008) 144110. doi:10.1103/physrevb.78.144110
- [242] O. Tougait, H. Noël, Stoichiometry of UAl₄, *Intermetallics* 12 (2004), pp. 219-223. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2003.09.012>
- [243] S. Hoffmann, T.F. Fässler, SrSn₄: a superconducting Stannide with localized and delocalized bond character, *Inorganic Chemistry* 42(26) (2003), pp. 8748-8754. <https://doi.org/10.1021/ic0302128>
- [244] V.N. Moiseyev, *Titanium Alloys Russian Aircraft and Aerospace Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [245] W.B. Levinger, Lattice parameters of beta titanium at room temperature, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 5 (1953) 195. <https://doi.org/10.1007/BF03397474>
- [246] A.R.G. Brown, D. Clark, J. Eastbrook, K.S. Jepson, The titanium-niobium system, *Nature* 201 (1964), pp. 914-915. <https://doi.org/10.1038/201914a0>
- [247] A. Panigrahi, B. Sulkowski, T. Waitz, K. Ozaltin, W. Chrominski, A. Pukenas, J. Horky, M. Lewandowska, W. Skrotzki, M. Zehetbauer, Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti-45Nb alloy processed by severe plastic deformation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 62 (2016), pp. 93-105. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.042>
- [248] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications, *Progress in Material Science* 53 (2008), pp. 893-979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
- [249] M. Ashida, P. Chen, H. Doi, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, Z. Horita, Superplasticity in the Ti-6Al-7Nb alloy processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A* 640 (2015), pp. 449-453. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.020>

- [250] H.Y. Um, B.H. Park, D.H. Ahn, M.I. Abd El Aal, J. Park, H.S. Kim, Mechanical and biological behavior of ultrafine-grained Ti alloy aneurysm clip processed using high-pressure torsion, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 68 (2017), pp. 203-209. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.02.002>
- [251] P. Edalati, R. Floriano, Y. Tang, A. Mohammadi, K.D. Pereira, A. Ducati Luchessi, K. Edalati, Ultrahigh hardness and biocompatibility of high-entropy alloy TiAlFeCoNi processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: C* 112 (2020) 110908. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110908>
- [252] A. Hohenwarter, A. Bachmaier, B. Gludovatz, S. Scheriau, R. Pippan, Technical parameters affecting grain refinement by high pressure torsion, *International Journal of Material Research* 100 (2009), pp. 1653-1661. doi: 10.3139/146.110224
- [253] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Development of structural heterogeneities in a magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Material Science and Engineering A* 528 (2011), pp. 4500-4506. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.048>
- [254] M. Delshadmanesh, G. Khatibi, M. Zare Ghomsheh, M. Lederer, M. Zehetbauer, H. Danner, Influence of microstructure on fatigue of biocompatible β -phase Ti-45Nb, *Materials Science and Engineering: A* 706 (2017), pp. 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.098>
- [255] D.A. Godoy Perez, A. Moreira Jorge Jr., V. Roche, J.-C. Lepretre, C. Ramos Moreira Afonso, D.N. Travessa, G. H. Asato, C. Bolfarini, W.J. Botta, Severe plastic deformation and different surface treatments on the biocompatible Ti13Nb13Zr and Ti35Nb7Zr5Ta alloys: Microstructural and phase evolutions, mechanical properties, and bioactivity analysis, *Journal of Alloys and Compounds* 812 (2020) 152116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152116>
- [256] K.Y. Xie, Y. Wang, Y. Zhao, L. Chang, G. Wang, Z. Chen, Y. Cao, X. Liao, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, B. Sarrafpour, H. Zoellner, S.P. Ringer, Nanocrystalline β -Ti alloy with high hardness, low Young's modulus and excellent in vitro biocompatibility for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C* 33(6) (2013), pp. 3530-3536. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.044>
- [257] A. Sumer, J.F. Smith, Elastic Constants of Single - Crystal CaMg_2 , *Journal of Applied Physics* 33(7) (1962) 2283. <https://doi.org/10.1063/1.1728945>
- [258] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 33 (2012), pp. 93-106. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2012.02.021>
- [259] M.F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*: Butterworth-Heinemann, 2018.
- [260] J. Zagorac, D. Zagorac, D. Jovanović, J. Luković, B. Matović, Ab initio investigations of structural, electronic and mechanical properties of aluminum nitride at standard and elevated pressures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 122 (2018), pp. 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.020>
- [261] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Svane, A. Delin, B. Johansson, High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material KMgF_3 , *Physical Review B* 76(1) (2007) 014107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.014107>
- [262] D. Bigoni, *Nonlinear Solid Mechanics: Bifurcation Theory and Material Instability*, Cambridge: Cambridge University Press; 2012.
- [263] C. Lee, C.-P. Ju, J. Chern Lin, Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys, *Journal of Oral Rehabilitation* 29 (2002), pp. 314-322. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2842.2002.00825.x>
- [264] D. Gunderov, S. Prokoshkin, A. Churakova, V. Sheremetyev, I. Ramazanov, Effect of HPT and accumulative HPT on structure formation and microhardness of the novel Ti18Zr15Nb alloy, *Materials Letters* 283 (2021) 128819 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128819>
- [265] D.R. Barjaktarević, V.R. Đokić, J.B. Bajat, I.D. Dimić, I.Lj. Cvijović-Alagić, M.P. Rakin, The influence of the surface nanostructured modification on the corrosion resistance of the

- ultrafine-grained Ti-13Nb-13Zr alloy in artificial saliva, Theoretical and Applied Fracture Mechanics 103 (2019) 102307. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2019.102307>
- [266] K. Munir, J. Lin, P.F.A. Wright, S. Ozan, Y. Li, C. Wen, Mechanical, corrosion, nanotribological, and biocompatibility properties of equal channel angular pressed Ti-28Nb-35.4Zr alloys for biomedical applications, Acta Biomaterialia 149(1) (2022), pp. 387-398. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.07.005>
- [267] R. Godley, D. Starosvetsky, I. Gotman, Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 17 (2006), pp. 63-67. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-6330-6>
- [268] S.F. Jawed, C.D. Rabadia, Y.J. Liu, L.Q. Wang, P. Qin, Y.H. Li, X.H. Zhang, L.C. Zhang, Strengthening mechanism and corrosion resistance of beta-type Ti-Nb-Zr-Mn alloys, Materials Science and Engineering: C 110 (2020) 110728. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110728>
- [269] Y. Abdelrhman, M.A.H. Gepreel, S. Kobayashi, S. Okano, T. Okamoto, Biocompatibility of new low-cost ($\alpha + \beta$)-type Ti-Mo-Fe alloys for long-term implantation, Material Science and Engineering C, 99 (2019), pp. 552-562. doi:10.1016/j.msec.2019.01.133
- [270] I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, J. Bajat, M. Rakin, Electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy with different microstructures in a simulated bio-environment, Materials and Corrosion, Werkstoffe und Korrosion 67 (2016), pp. 1075-1087. <https://doi.org/10.1002/maco.201508796>
- [271] C. Vasilescu, S.I. Drob, E.I. Neacsu, J.C. Mirza Rosca, Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids, Corrosion Science 65 (2012), pp. 431-440. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.042>
- [272] I. Hacisalihoglu, A. Samancioglu, F. Yildiz, G. Purcek, A. Alsaran, Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid, Wear 332-333 (2015), pp. 679-686 <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.017>
- [273] J. Fojt, L. Joska, J. Malek, V. Seřl, Corrosion behavior of Ti-39Nb alloy for dentistry, Materials Science and Engineering C 56 (2015), pp. 532-537. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.029>
- [274] S.L. Assis, I. Costa, Electrochemical evaluation of Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys for biomedical application by long-term immersion tests, Materials and Corrosion 58 (2007), pp. 329-333. <https://doi.org/10.1002/maco.200604027>
- [275] C. Liu, X. Chen, W. Zhang, Y. Zhang, F. Pan, Microstructure, creep behavior and corrosion resistance in the ultrafine-grained surface layer of Mg-6Zn-0.2Y-0.4Ce-0.5Zr alloy processed by surfacing friction treatment, Materials Science and Engineering: A 776 (2020) 138995. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.138995>
- [276] E.V. Parfenov, O.B. Kulyasova, V.R. Mukaeva, B. Mingo, R.G. Farrakhov, Ya.V. Cherneikina, A. Yerokhin, Y.F. Zheng, R.Z. Valiev, Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy, Corrosion Science 163 (2020) 108303. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303>
- [277] D. Barjaktarević, J. Bajat, I. Cvijović-Alagić, I. Dimić, A. Hohenwarter, V. Đokić, M. Rakin, The corrosion resistance in artificial saliva of titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion, Procedia Struct. Integrity 13 (2018), pp. 1834-1839. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.332>
- [278] W. Wang, F. Mohammadi, A. Alfantazi, Corrosion behaviour of niobium in phosphate buffered saline solutions with different concentrations of bovine serum, Corrosion Science 57 (2012), pp. 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.039>
- [279] Y.B. Wang, Y.F. Zheng, Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial, Materials Letters 63 (2009), pp. 1293-1295. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.062>
- [280] J. Ureña, S. Tsipas, A.M. Pinto, F. Toptan, E. Gordo, A. Jimenez-Morales, Corrosion and tribocorrosion behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for

- biomedical applications, Corros. Sci. 140 (2018), pp. 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.024>
- [281] A. Cremasco, W.R. Osorio, C.M.A. Freire, A. Garcia, R. Caram, Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses, *Electrochimica Acta* 53(14) (2008), pp. 4867-4874. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.011>
- [282] J.C. Wang, Y.J. Liu, P. Qin, S.X. Liang, T.B. Sercombe, L.C. Zhang, Selective laser melting of Ti-35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior, *Materials Science and Engineering: A* 760 (2019), pp. 214-224. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.06.001>
- [283] Jovan V. Ciganović, *Dejstvo impulsnog lasera na titanijumsku metu: površinski efekti*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički Fakultet, Beograd, 2019.
- [284] V. Henč-Bartolić, T. Bončina, S. Jakovljević, P. Panjan, F. Zupanič, Damage caused by a nanosecond UV laser on a heated copper surface, *Applied Surface Science* 378 (2016), pp. 357-361. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.112>
- [285] E. György, I.N. Mihailescu, P. Serra, A. Perez del Pino, J.L. Morenza, Single pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology, *Surface and Coatings Technology* 154 (2002), pp. 63-67. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01699-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01699-1)
- [286] M. Trtica, D. Batani, R. Redaelli, J. Limpouch, V. Kmetik, J. Ciganović, J. Stašić, B. Gaković, M. Momčilović, Titanium surface modification using femtosecond laser with 10^{13} - 10^{15} W/cm² intensity in vacuum, *Laser and Particle Beam* 31 (2013) 29-36. <https://doi.org/10.1017/S0263034612000924>
- [287] J. Ciganović, J. Stašić, B. Gaković, M. Momčilović, D. Milovanović, M. Bokorov, M. Trtica, Surface modification of the titanium implant using TEA CO₂ laser pulses in controllable gas atmospheres - Comparative study, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2741-2748. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.125>
- [288] H.E. Gotz, M. Muller, A. Emmel, U. Holzwarth, R.G. Erben, R. Stangl, Effect of surface finish on the osseointegration of laser-treated titanium alloy implants, *Biomaterials* 25 (2004), pp. 4057-4064. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.002>
- [289] J. Zhang, Y. Guan, W. Lin, X. Gu, Enhanced mechanical properties and biocompatibility of Mg-Gd-Ca alloy by laser surface processing, *Surface and Coatings Technology* 362 (2019), pp. 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.063>
- [290] C. Ma, G. Peng, L. Nie, H. Liu, Y. Guan, Laser surface modification of Mg-Gd-Ca alloy for corrosion resistance and biocompatibility enhancement, *Applied Surface Science* 445 (2018), pp. 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.174>
- [291] L. Hao, J. Lawrence, L. Li, Manipulation of the osteoblast response to a Ti-6Al-4V titanium alloy using a high power diode laser, *Applied Surface Science* 247 (2005), pp. 602-606. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.165>
- [292] Á. Györgyey, K. Ungvári, G. Kecskeméti, J. Kopniczky, B. Hopp, Oszkó A, I. Pelsöczy, Z. Rakonczay, K. Nagy, K. Turzó, Attachment and proliferation of human osteoblast-like cells (MG-63) on laser-ablated titanium implant material, *Materials Science and Engineering: C* 33(7) (2013), pp. 4251-4259. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.06.020>
- [293] R. Singh, M. Martin, N.B. Dahotre, Influence of laser surface modification on corrosion behavior of stainless steel 316L and Ti-6Al-4V in simulated biofluid, *Surface Engineering* 21 (2005), pp. 297-306. <https://doi.org/10.1179/174329405X55320>
- [294] T.M. Yue, J.K. Yu, Z. Mei, H.C. Man, Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement, *Materials Letters* 52 (2002), pp. 206-212. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00395-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00395-0)
- [295] T.M. Yue, T.M. Cheung, H.C. Man, Effects of laser surface treatment on the corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy in Hank's solution, *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000), pp. 205-208. <https://doi.org/10.1023/A:1006750422831>

- [296] S. Li, Z. Cui, W. Zhang, Y. Li, L. Li, D. Gong, Biocompatibility of micro/nanostructures nitinol surface via nanosecond laser circularly scanning, *Material Letters* 255 (2019) 126591. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126591>
- [297] Y. Torres, P. Sarria, F.J. Gotor, E. Gutiérrez, E. Peon, A.M. Beltrán, J.E. González, Surface modification of Ti-6Al-4V alloys manufactured by selective laser melting: Microstructural and tribo-mechanical characterization, *Surf Coat Tech.* 348 (2018), pp. 31-40. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.015>
- [298] L. Li, N. Mirhosseini, A. Michael, Z. Liu, T. Wang, Enhancement of endothelialisation of coronary stents by laser surface engineering, *Lasers in Surgery and Medicine* 45(9) (2013), pp. 608-616. doi: 10.1002/lsm.22180.
- [299] T. Karkantonis, A. Gaddam, X. Tao, T. Long See, S. Dimov, The influence of processing environment on laser-induced periodic surface structures generated with green nanosecond laser, *Surfaces and Interfaces* 31 (2022) 102096. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.102096>
- [300] M.S. Trtica, B.M. Gakovic, D. Maravic, D. Batani, T. Desai, R. Redaelli, Surface modifications of crystalline silicon created by high intensity 1064 nm picosecond Nd:YAG laser pulses, *Applied Surface Science* 253 (2007), pp. 9315-9318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.080>
- [301] J.-W. Park, Y.-J. Kim, C. H. Park, D.-H. Lee, Y. G. Ko, J.-H. Jang, C.S. Lee, Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography, *Acta Biomaterialia* 5(8) (2009), pp. 3272-3280. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.038>
- [302] L. Lin, H. Wang, M. Ni, Y. Rui, T.-Y. Cheng, C.-K. Cheng, X. Pan, G. Li, C. Lin, Enhanced osseointegration of medical titanium implant with surface modifications in micro/nanoscale structures, *Journal of Orthopaedic Translation* 2(1) (2014), pp. 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.jot.2013.08.001>
- [303] X. Zhao, H. Zhang, H. Liu, S. Li, W. Li, X. Wang, In vitro bio-tribological behaviour of textured nitride coating on selective laser melted Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology* 409 (2021) 126904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126904>
- [304] J. Liu, Y. Song, C. Chen, X. Wang, H. Li, C. Zhou, J. Wang, K. Guo, J. Sun, Effect of scanning speed on the microstructure and mechanical behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting, *Materials and Design* 186 (2020) 108355. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108355>
- [305] M. Hočevár, B. Šetina Batič, M. Godec, V. Kononenko, D. Drobne, P. Gregorčič, The interaction between the osteosarcoma cell and stainless steel surface, modified by high-fluence, nanosecond laser pulses, *Surface and Coatings Technology* 394 (2020) 125878. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125878>
- [306] H. Dou, H. Liu, S. Xu, Y. Chen, X. Miao, H. Lü, X. Jiang, Influence of laser fluences and scan speeds on the morphologies and wetting properties of titanium alloy, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 224 (2020) 165443. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165443>
- [307] S. Xu, H. Dou, K. Sun, Y. Ye, Z. Li, H. Wang, W. Liao, H. Liu, X. Miao, X. Yuan, X. Jiang, X. Zu, Scan speed and fluence effects in femtosecond laser induced micro/nanostructures on the surface of fused silica, *Journal of Non-Crystalline Solids* 492 (2018), pp. 56-62. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.018.
- [308] H. Gu, Y. Dai, H. Wang, X. Yan, G. Ma, Effect of scanning velocity on femtosecond laser-induced periodic surface structures on HgCdTe crystal, *Applied Surface Science* 425 (2017), pp. 307-313. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.311>
- [309] Y. Wang, J. Zhang, K. Li, J. Hu, Surface characterization and biocompatibility of isotropic microstructure prepared by UV laser, *Journal of Materials Science and Technology* 94 (2021), pp. 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.066>

- [310] S. Kedia, S.K. Bonagami, A.G. Majumdar, V. Kain, M. Subramanian, N. Maiti, J.P. Nilaya, Nanosecond laser surface texturing of type 316L stainless steel for contact guidance of bone cells and superior corrosion resistance, *Colloid and Interface Science Communications* 42 (2021) 100419. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100419>
- [311] C. Tan, J. Su, B. Zhu, X. Li, L. Wu, B. Chen, X. Song, J. Feng, Effect of scanning speed on laser joining of carbon fiber reinforced PEEK to titanium alloy, *Optics and Laser Technology* 129 (2020) 106273. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106273>
- [312] X. Zhang, L. Chen, Effects of laser scanning speed on surface roughness and mechanical properties of aluminum/Poly(lactic Acid) (Al/PLA) composites parts fabricated by fused deposition modeling, *Polymer Testing* 91 (2020) 106785. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106785>
- [313] National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, Unit Manufacturing Processes: Issues and Opportunities in Research, The National Academies Press, Washington, DC, 1995. <https://doi.org/10.17226/4827>
- [314] Y. Wang, J. Zhang, K. Li, J. Hu, Surface characterization and biocompatibility of isotropic microstructure prepared by UV laser, *Journal of Material Science & Technology* 94 (2021), pp. 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.066>
- [315] L. Saldana, A. Mendez-Vilas, L. Jiang, M. Multigner, J.L. Gonzalez-Carrasco, M.T. Perez-Prado, M.L. Gonzalez-Martin, L. Munuera, N. Vilaboa, In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium, *Biomaterials* 28(30) (2007), pp. 4343-4354. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.06.015>
- [316] I. Lauria, T.N. Kutz, F. Böke, S. Rütten, D. Zander, H. Fischer, Influence of nanoporous titanium niobium alloy surfaces produced via hydrogen peroxide oxidative etching on the osteogenic differentiation of human mesenchymal stromal cells, *Materials Science and Engineering: C* 98 (2019), pp. 635-648. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.023>
- [317] M. Niinomi, Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys, *Materials transactions* 49(10) (2008), pp. 2170-2178. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MRA2008828>
- [318] J.M. Amado, A. Carballo, J.N. Montero, A. Vicente-Escuder, M.J. Tobar, V. Amigo, A. Yañez, Characterization of TiNb Alloys Obtained in situ by Laser Metal Deposition, *European Powder Metallurgy Association (EPMA)*, 2021.
- [319] Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J.K.H. Tsoi, J. Chen, Mechanical and biological properties of Ti-(0-25 wt%) Nb alloys for biomedical implants application, *Regenerative Biomaterials* 7 (2020), pp. 119-127. <https://doi.org/10.1093/rb/rbz042>
- [320] J.J.G. Moreno, M. Bönisch, N. Panagiotopoulos, M. Calin, D. Papageorgiou, A. Gebert, J. Eckert, G.A. Evangelakis, Ch.E. Lekka, Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 696 (2017), pp. 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.231>
- [321] J.J. G. Moreno, D. Papageorgiou, G. Evangelakis, C.E. Lekka, An ab initio study of the structural and mechanical alterations of Ti-Nb alloys, *Journal of Applied Physics* 124(24) (2018) 245102. <https://doi.org/10.1063/1.5025926>
- [322] S.S. Sidhu, H. Singh, M.A-H. Gepreel, A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials, *Materials Science and Engineering: C* 121 (2021) 111661. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111661>
- [323] V. P. Ricci, C.R.M. Afonso, R.F.M. dos Santos, A.M. Jorge Junior, V. Roche, Anodic growth and pre-calcification on β -Ti-40Nb alloy: Effects on elastic modulus, electrochemical properties, and bioactivity, *Ceramics International* 48(19) Part A, (2022), pp. 27575-27589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.052>
- [324] L.A. Alberta, J. Vishnu, A. Hariharan, S. Pilz, A. Gebert, M. Calin, Novel low modulus beta-type Ti-Nb alloys by gallium and copper minor additions for antibacterial implant applications, *Journal of materials research and technology* 20 (2022), pp. 3306-3322. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.111>

- [325] A.M. Mairambekova, A.Y. Eroshenko, V.A. Oborin, M.V. Bannikov, V.V. Chebodaeva, A.I. Terekhina, O.B. Naimark, A.I. Dmitriev, Y.P. Sharkeev, Characteristic Features of Ultrafine-Grained Ti-45 wt.% Nb Alloy under High Cycle Fatigue, *Materials* 14(18) (2021) 5365. doi: 10.3390/ma14185365.
- [326] B. Völker, V. Maier-Kiener, K. Werbach, T. Müller, S. Pilz, M. Calin, et al. Influence of annealing on microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained Ti45Nb, *Materials & Design* 179 (2019) 107864. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107864>
- [327] S. Hanada, H. Matsumoto, S. Watanabe, Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues, *International congress series* 1284 (2005), pp. 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.ics.2005.06.084>
- [328] G. Martins, C.R.M. Silva, C. Nunes, V.J. Trava-Airoldi, L. Borges, J.P.B. Machado, Beta Ti-45Nb and Ti-50Nb alloys produced by powder metallurgy for aerospace application, *Materials Science Forum: Trans Tech Publ* 660-661 (2010), pp. 405-409. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.405>
- [329] M.A. Hussein, M.A. Azeem, A. Madhan Kumar, S. Saravanan, N. Ankah, A.A. Sorour, Design and processing of near- β Ti-Nb-Ag alloy with low elastic modulus and enhanced corrosion resistance for orthopedic implants, *Journal of Materials Research and Technology* 24 (2023), pp. 259-273. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.003>
- [330] W.Q. Lu, Y.J. Liu, X. Wu, X.C. Liu, J.C. Wang, Corrosion and passivation behavior of Ti-6Al-4V surfaces treated with high-energy pulsed laser: A comparative study of cast and 3D-printed specimens in a NaCl solution, *Surface and Coatings Technology* 470 (2023) 129849. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129849>
- [331] Y.-H. Jeong, H.-C. Choe, W. A. Brantley, I.-B. Sohn, Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti-35Nb-10Zr alloys after femtosecond laser texturing, *Surface and Coatings Technology* 217 (2013), pp. 13-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.066>
- [332] Y.-H. Jeong, H.-C. Choe, W. A. Brantley, Nanostructured thin film formation on femtosecond laser-textured Ti-35Nb-xZr alloy for biomedical applications, *Thin Solid Films* 519 (2011), pp. 4668-4675. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.014>
- [333] C.Y. Zheng, F.L. Nie, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, R.Z. Valiev, Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained titanium with hierarchical porous surface, *Applied Surface Science* 257(13) (2011), pp. 5634-5640. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.062>
- [334] S. Faghihi, A. P. Zhilyaev, J. A. Szpunar, F. Azari, H. Vali, M. Tabrizian, Nanostructuring of a Titanium Material by High-Pressure Torsion Improves Pre-Osteoblast Attachment, *Advanced Materials* 19(8) (2007), pp. 1069-1073. <https://doi.org/10.1002/adma.200602276>
- [335] S. Faghihi, F. Azari, A.P. Zhilyaev, J.A. Szpunar, H. Vali, M. Tabrizian, Cellular and molecular interactions between MC3T3-E1 pre-osteoblasts and nanostructured titanium produced by high-pressure torsion, *Biomaterials* 28(27) (2007), pp. 3887-3895. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.05.010>
- [336] D. Khang, J. Lu, C. Yao, K. M. Haberstroh, T.J. Webster, The role of nanometer and sub-micron surface features on vascular and bone cell adhesion on titanium, *Biomaterials* 29(8) (2008), pp. 970-983. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.11.009>
- [337] Z. Zhao, Y. Wan, M. Yu, H. Wang, Y. Cai, C. Liu, D. Zhang, Biocompatibility evaluation of micro textures coated with zinc oxide on Ti-6Al-4V treated by nanosecond laser, *Surface & Coatings Technology* 422 (2021) 127453. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127453>
- [338] S.G. Steinemann, Metal implants and surface reactions, *Injury* 27(3) (1996), pp. S/C16-S/C22. [https://doi.org/10.1016/0020-1383\(96\)89027-9](https://doi.org/10.1016/0020-1383(96)89027-9)
- [339] M. Manjaiah, R.F. Laubscher, Effect of anodizing on surface integrity of Grade 4 titanium for biomedical applications, *Surface and Coatings Technology* 310 (2017), pp. 263-272. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.038>

- [340] Y. Jiao, E. Brousseau, W. Nishio Ayre, E. Gait-Carr, X. Shen, X. Wang, S. Bigot, H. Zhu, W. He, In vitro cytocompatibility of a Zr-based metallic glass modified by laser surface texturing for potential implant applications, *Applied Surface Science* 547 (2021) 149194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149194>
- [341] E. Eisenbarth, J. Meyle, W. Nachtigall, J. Breime, Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts, *Biomaterials* 17(14) (1996), pp. 1399-1403. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)87281-4](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)87281-4)
- [342] C.M. Stanford, J.C. Keller, M. Solursh, Bone cell expression on titanium surfaces is altered by sterilization treatments, *J Dent Res* 73(5) (1994), pp. 1061-1071. doi: 10.1177/00220345940730050801.
- [343] T. Inoue, J.E. Cox, R.M. Pilliar, A.H. Melcher, Effect of the surface geometry of smooth and porous-coated titanium alloy on the orientation of fibroblasts in vitro, *J Biomed Mater Res* 21(1) (1987), pp. 107-126. doi: 10.1002/jbm.820210114.
- [344] C. Larsson, P. Thomsen, J. Lausmaa, M. Rodahl, B. Kasemo, L.E. Ericson, Bone response to surface modified titanium implants: studies on electropolished implants with different oxide thickness and morphology, *Biomaterials* 15(13) (1994), pp. 1062-1074. doi: 10.1016/0142-9612(94)90092-2.
- [345] C. Montero-Ocampo, H. Lopez H, A. Salinas Rodriguez, Effect of compressive straining on corrosion resistance of a shape memory Ni-Ti alloy in ringer's solution, *J Biomed Mater Res* 32(4) (1996), pp. 583-591. doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199612)32:4<583::AID-JBM11>3.0.CO;2-F.
- [346] Y. Estrin, R. Lapovok, A. Medvedev, C. Kasper, E. Ivanova, T. Lowe, Mechanical performance and cell response of pure titanium with ultrafine-grained structure produced by severe plastic deformation, *Titanium in Medical and Dental Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials (2018), pp. 419-454. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00019-6>
- [347] K. Anselme, P. Linez, M. Bigerelle, D. Le Maguer, A. Le Maguer, P. Hardouin, H.F. Hildebrand, A. Iost, J.M. Leroy, The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behaviour, *Biomaterials* 21(15) (2000), pp. 1567-1577. doi: 10.1016/S0142-9612(00)00042-9.
- [348] K. Gökhan, G. Purcek, Growth kinetics and mechanical characterization of boride layers formed on β -type Ti-45Nb alloy, *Surface and Coatings Technology* 352 (2018), pp. 201-212. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.085>
- [349] Y. Zhao, T. Yu, J. Sun, L. Chen, Y. Chen, Effect of laser cladding on forming microhardness and tensile strength of YCF101 alloy powder in the different full lap joint modes, *Journal of Alloys and Compounds* 820 (2020) 150230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.046>
- [350] D.A.G. Perez, A.M. Jorge Junior, V. Roche, J. Lepretre, C.R.M. Afonso, D.N. Travessa, G.H. Asato, C. Bolfarini, W.J. Botta, Severe plastic deformation and different surface treatments on the biocompatible Ti13Nb13Zr and Ti35Nb7Zr5Ta alloys: Microstructural and phase evolutions, mechanical properties, and bioactivity analysis, *Journal of Alloys and Compounds* 812 (2020) 152116 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152116>
- [351] H.K. Lin, G.Y. Li, S. Mortier, P. Bazarnik, Y. Huang, M. Lewandowska, T.G. Langdon, Processing of CP-Ti by high-pressure torsion and the effect of surface modification using a post-HPT laser treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 784 (2019) 653-659 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.019>
- [352] R. Zhang, Y. Wan, X. Ai, T. Wang, B. Men, Preparation of micro-nanostructure on titanium implants and its bioactivity, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26(4) (2016), pp. 1019-1024. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64217-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64217-6)

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Слађана Р. Лакетић је рођена 19.10.1993. године у Београду. Основну и средњу Архитектонско-техничку школу завршила је у Београду. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, смер Инжењерство материјала, је уписала 2012. године и дипломирала 2016. године одбраном дипломског рада „Микромеханичка својства композита на бази триетилен гликол диметакрилата (ТЕГДМА) и бисфенилгликол диметакрилата (БисГМА) за денталне адхезиве“ са оценом 10 пред комисијом у саставу проф. др Радмила Јанчић-Хајнеман, ментор, и проф. др Весна Радојевић уз просечну оцену 8,72 остварену током основних студија стекавши звање Дипломирани инжењер технологије материјала. Мастер студије је уписала 2016. године на истом факултету на студијском програму Инжењерство материјала и 2017. године стекла звање Мастер инжењер технологије материјала одбраном мастер рада „Физичкомеханичка својства композитног материјала на бази поли(метил-метакрилата) и Al_2O_3 “ са оценом 10 пред комисијом у саставу проф. др Радмила Јанчић-Хајнеман, ментор, проф. др Весна Радојевић и проф. др Петар Ускоковић уз остварену просечну оцену 9,88 током мастер студија. У октобру 2017. године Слађана Лакетић уписује Докторске академске студије на модулу Инжењерство материјала Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

У мају 2018. године Слађана Лакетић, као студент докторских академских студија, постаје стипендиста МПНТР-а Републике Србије и прикључује се као стипендиста-докторанд Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду у рад на пројекту из области основних истраживања под називом „Микромеханички критеријуми оштећења и лома“ (ев.бр. ОИ174004) под руководством и менторством проф. др Марка Ракина и менторством др Иване Цвијовић-Алагић, научног саветника. Током свог ангажовања у Институту за нуклеарне науке „Винча“, осим ангажовања на реализацији научноистраживачког пројекта, Слађана Лакетић је као промотер науке учествовала и у реализацији радионица научно-популарне манифестације „Винчина отворена врата“. Од 2020. године учествује у раду на истраживачкој теми под називом „Истраживање, развој и модификација савремених металних биоматеријала“, која се у Институту за нуклеарне науке „Винча“ реализује под руководством др Иване Цвијовић-Алагић, научног саветника, у оквиру Програма1: Нови материјали и нано науке. Исте године као стипендиста-докторанд постаје члан научног тима Центра изузетних вредности „Центар за синтезу, процесирање и карактеризацију материјала за примену у екстремним условима (SEXTREME LAB)“ Универзитета у Београду. Члан је Српског вакуумског друштва, Српског друштва за микроскопију и Клуба младих хемичара Србије.

Одлуком Научног већа Института „Винча“, на седници одржаној 20.05.2022. године, Слађана Лакетић је изабрана у истраживачко звање истраживач сарадник. Од септембра 2022. године је запослена у Институту за нуклеарне науке „Винча“ у истраживачком звању истраживач сарадник на истраживачкој теми под називом „Истраживање, развој и модификација савремених металних биоматеријала“.

У току свог досадашњег научно-истраживачког рада је као аутор или коаутор објавила 23 научне публикације од чега 1 рад у међународном часопису изузетних вредности категорије M21a, 5 радова у врхунском међународном часопису категорије M21, 1 рад у истакнутом међународном часопису категорије M22, 1 рад у међународном часопису категорије M23 и 15 радова саопштена на међународним и националним конференцијама објављеним у целини или у изводу категорија M33, M34 и M64.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Слађана Лакетић
Број индекса: 4009/2017

ИЗЈАВЉУЈЕМ

да је докторска дисертација под насловом

МОДИФИКАЦИЈА СТРУКТУРЕ И СВОЈСТАВА ЛЕГУРЕ ТИТАНА СА ВИСОКИМ САДРЖАЈЕМ НИОБИЈУМА ЗА БИОМЕДИЦИНСКУ ПРИМЕНУ

- 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 кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Слађана Лакетић

Број индекса: 4009/2017

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Модификација структуре и својстава легуре титана са високим садржајем ниобијума за биомедицинске примене

Ментори: Др Бојан Међо, ванредни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и Др Ивана Цвијовић-Алагић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“ - Института од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањења у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

МОДИФИКАЦИЈА СТРУКТУРЕ И СВОЈСТАВА ЛЕГУРЕ ТИТАНА СА ВИСОКИМ САДРЖАЈЕМ НИОБИЈУМА ЗА БИОМЕДИЦИНСКУ ПРИМЕНУ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала 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 одлучила.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис аутора

У Београду, _____

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 најслободније 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 прераде. 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.