

**Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу**



**Назив студијског програма: Машинско инжењерство**

**Ниво студија: Мастер академске студије**

**Модул: Производно машинство**

**Предмет: Наука о заваривању**

**Број индекса: 389/2016**

**Живана М. Јовановић**

**Анализа и примена биоматеријала са посебним  
освртом на заварљивост металних биоматеријала  
мастер рад**

**Комисија за преглед и одбрану:**

1. **Др Нада Ратковић, доцент - ментор**
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

Датум одбране: \_\_\_\_\_

Оцена: \_\_\_\_\_

У оквиру овог рада кандидат треба да опише биоматеријале, а то подразумева основне карактеристике, поделу и примену истих, са посебним освртом на металне биоматеријале.

Затим треба да спроведе детаљну анализу заварљивости металних биоматеријала. А од металних највећу пажњу да посвети заваривању титана и његових легура.

#### Препоручена литература:

- 1) Којић М., Филиповић Н., и други: Биоматеријали, Институт техничких наука Српске Академије Наука и Уметности, Друштво за истраживање материјала, Београд, 2010.
- 2) Јовановић М., Лазић В.: Технологија ливења и заваривања, уџбеник, Факултет инжењерских наука, Крагујевац 2015
- 3) Јовановић М., Ратковић Н., и други: Машински материјали, уџбеник, Машински факултет Крагујевац, 2003.

Крагујевац, Октобар 2018.

ментор:

Др Нада Ратковић, доцент

---

#### Резиме:

На основу истраживања и анализе расположиве литературе у мастер раду је приказана кратка историја и примена материјала. У посебном поглављу описани су биоматеријали, као и њихов огроман значај у медицини и стоматологији. Овај рад такође пружа увид и у посебну групу биоматеријала-металне биоматеријале. На крају, објашњена је могућност заваривања металних биоматеријала.

Кључне речи: материјали, биоматеријали, заварљивост

#### Resume:

Based on the research and analysis of the available literature in the final paper, short history and application of materials are presented. A special chapter describes biomaterials as well as their enormous importance in medicine and dentistry. This paper also provides insights into a special group of biomaterials-metal biomaterials. Finally, the possibility of welding metal biomaterials is explained.

Keywords: materials, biomaterials, weldability

## **ЗАХВАЛНОСТ**

*Са посебним задовољством желим да изразим највећу захвалност ментору, др Нади Ратковић, доценту Факултета инжењерских наука у Крагујевцу, за свестрану и несебичну помоћ, истраживачку слободу и корисне савете током израде мастер рада. Професорка, хвала Вам и на сваком родитељском савету и пруженој подршци током трајања студија, велика част је сарађивати са Вама.*

*Велико хвала професору др Добривоју Татићу, редовном професору Факултета инжењерских наука у Крагујевцу и професору др Ненаду Милорадовићу, ванредном професору Факултета инжењерских наука у Крагујевцу за пренешена знања у току школовања. Велика ми је част што својим присуством и својим компетенцијама употпуњујете ову комисију.*

*Волела бих да изразим неизмерну захвалност својој породици, сестри Ани, нани, тати и мајци. Тата, хвала ти на безрезевној подршци свих ових година. Хвала што си ме бодрио чак и онда када избор није био лак.*

*На крају, Мишо велико хвала теби, пре свега што си увек ту за мене и уз мене и што сваки мој успех чиниш комплетним.*

*Жана*

# Садржај

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. УВОД</b>                                                                 | <b>1</b>  |
| <b>2. МАТЕРИЈАЛИ КРОЗ ИСТОРИЈУ</b>                                             | <b>2</b>  |
| 2.1 Модерно доба и материјали                                                  | 4         |
| 2.2 Наука о материјалима                                                       | 5         |
| 2.3 Класификација материјала                                                   | 7         |
| 2.4 Потреба за модерним материјалима                                           | 8         |
| <b>3. БИОМАТЕРИЈАЛИ</b>                                                        | <b>10</b> |
| 3.1 Керамички биоматеријали                                                    | 11        |
| 3.2 Полимерни биоматеријали                                                    | 14        |
| 3.3 Метални биоматеријали                                                      | 19        |
| 3.3.1 Нерђајући челици                                                         | 20        |
| 3.3.2 Легуре на бази кобалта                                                   | 21        |
| 3.3.3 Титан                                                                    | 22        |
| 3.3.3.1 Титан и његове легуре                                                  | 23        |
| 3.3.3.2 Титанова легура Ti-6Al-4V                                              | 24        |
| 3.3.3.3 Титанова легура Ti-6Al-4V ELI (Ti64 Extra Low Interstitial)            | 25        |
| 3.3.4 Стоматолошки материјали                                                  | 25        |
| 3.3.5 Остали метали                                                            | 27        |
| 3.4 Композитни биоматеријали                                                   | 27        |
| 3.5 Паметни биоматеријали                                                      | 29        |
| <b>4. ЗАВАРЉИВОСТ МЕТАЛНИХ БИОМАТЕРИЈАЛА</b>                                   | <b>34</b> |
| 4.1 Појам и дефиниција заварљивости                                            | 34        |
| 4.1.1 Методе за испитивање заварљивости                                        | 37        |
| 4.2 Заварљивост нерђајућих челика – опште напомене о нерђајућим челицима       | 38        |
| 4.2.1 Подела нерђајућих челика                                                 | 39        |
| 4.2.2 Основне специфичности заваривања нерђајућих челика                       | 40        |
| 4.2.3 Специфичности са аспекта корозије заварених спојева<br>нерђајућих челика | 41        |
| 4.2.4 Технолошке специфичности заваривања нерђајућих челика                    | 42        |
| 4.2.5 Металуршке специфичности заваривања нерђајућих челика                    | 44        |

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3 Заварљивост кобалта и његових легура.....                          | 45        |
| 4.4 Заварљивост титана и његових легура. - титан кроз историју.....    | 47        |
| 4.4.1 Налазишта титана.....                                            | 47        |
| 4.4.2 Поступак добијања титана.....                                    | 49        |
| 4.4.3 Топљење титана.....                                              | 51        |
| 4.4.4 Својства титана.....                                             | 52        |
| 4.4.5 Припрема за заваривање и заваривање титана и његових легура..... | 55        |
| 4.4.6 Заваривање титана и његових легура FSW поступком.....            | 59        |
| <b>5. ЗАКЉУЧАК.....</b>                                                | <b>61</b> |
| <b>6. ЛИТЕРАТУРА.....</b>                                              | <b>63</b> |

## 1. УВОД

Материјали су чврсте материје од којих су израђени разни производи. Разумевање понашања материја под датим условима могуће је само уз помоћ атомске грађе материје и проучавања квантне механике. Стечена знања нам омогућавају мењање својстава материјала, у циљу добијања бољих и јефтинијих производа.

Данас постоје веома различити материјали који се примењују у различитим областима индустрије, од машинства, грађевине па до медицине. С тим што се проналазе и усавршавају нове врсте савремених односно напредних материјала, који су по својим карактеристикама, сврстани у различите групе: на пример то су композитни, наноматеријали, биоматеријали, биометални материјали, итд. Главни фокус мастер рада су биоматеријали. Биоматеријали обухватају широку класу материјала за примену у медицини и стоматологији.

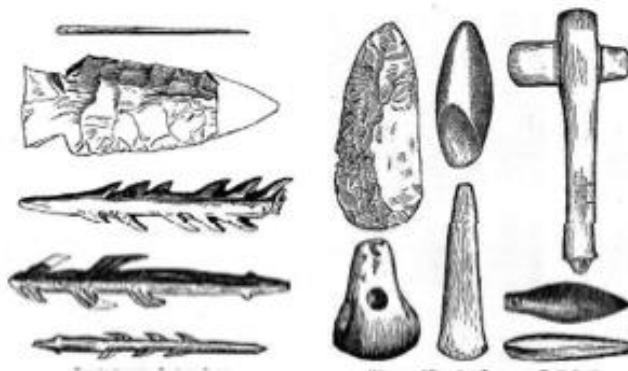
Област биоматеријала је у великој експанзији у последње три деценије. Током овог периода показала се плодотворном мултидисциплинарна сарадња специјалиста из различитих области: медицине, биологије, технологије материјала и инжењера из различитих области, уз примену биоматеријала са специфичним захтевима. Паралелно са истраживањима и едукацијом, развило се на хиљаде компанија за имплементацију биоматеријала у биомедицинске направе, лекове и прибор.

Многобројни биоматеријали данас се уобичајено користе за имплантате у денталној, ортопедској, кардиоваскуларној, офталмолошкој, и реконструктивној хирургији. Успешно се употребљавају и у интервенцијама, као што су ангиопластика (стендови) и хемодијализа (мембране), за медицински прибор, као што су хируршки конци или биоадхезиви, катетери, конектори, цеви, кутије и кућишта, али и као направе за контролисано ослобађање лекова. Већина имплантата добро служи њиховим носиоцима за одређени период у сврху за коју су и намењени.

За нас, машинске инжењере, најважнији су метални биоматеријали, као и њихова даља обрадивост. Метални биоматеријали су материјали који поседују одличну отпорност на корозију, биокомпатибилност и малу крутост, као и биоактивна својства. У посебном поглављу у раду је обрађена заварљивост металних биоматеријала. Заварљивост је способност материјала, да се при одређеним условима заваривања образује континуални заварени спој. Способност да помоћу различитих поступака заваривања спојимо, како исте тако и различите металне биоматеријале омогућава још ширу примену металних биоматеријала.

## 2. МАТЕРИЈАЛИ КРОЗ ИСТОРИЈУ

Развој материјала повезан је с развојем људског рода. С развојем човека као бића може се пратити и коришћење материјала упоредо с развојем цивилизације. Човек је користио необрађени материјал из природе - камен, дрво, кости (слика 2.1). Примена је била слична данашњој - за прикупљање и спремање хране, забаву, игру и међусобно уништавање [1].



*Слика 2.1 Алати од костију и камена [1]*

У праисторијском добу човек почиње да обрађује материјал из природе - то показују налази камених секира, коштаних удица. Истовремено почињу да се прерађују сирови материјали из природе. Печењем сушених глинених лонаца добијају се трајне керамичке посуде погодне за кување хране. Пржењем различитих стена - руде с дрвеним угљем у пећима за керамику добијају се први метали, у Европи и Азији бронза, у Африци гвожђе. Племенити метали (злато, сребро) користе се свуда за накит или фино посуђе.

Историјско доба у којем настају велике културе у долинама Еуфрата и Тигра, Нила, Ганга и Јангценгјанга не доноси толико нових материјала, колико се развија технологија прераде: резање, бушење, ливење, полирање, лепљење, ткање, бојење. У писаним документима тог доба нема готово ништа о технологији и материјалима. Сва сазнања своде се данас на материјалне налазе из археолошких ископина или анализе ретких приказа технолошких операција на сликама и рељефима. Неки подаци се могу наћи у старим еповима ("Илијада"), у Херодотовој "Историји" и сличним делима [1].

Од тог времена па све до пре неколико стотина година вештина добијања, прераде и производње предмета и објеката представља тајну која се преносила с колена на колена, врло често с бројним мистичним радњама које су вероватно требале да збуњују неупућене и охрабрују експериментаторе. Поједини материјали били су познати као роба својствена некој регији: дамаски челик, венецијанско стакло, кинеска свила и порцелан (слика 2.2), шведски челик, енглеско сукно, либански кедр...



**Слика 2.2** Порцеланска посуда династије Сонг [1]

Ретка су дела која дају приказе тадашњих технолошких знања. Теофилус у XI веку описује извлачење жице, ливење звона и златарске радове, Агрикола објављује 1566. године опширно дело о металургији. Стотинак година касније Галилео Галилеј, професор Универзитета у Пизи описује технологију ливења топова и анализира узрок ломова, заједно с прорачуном чврстоће правоуглих греда на савијање. Велики уметник, вајар и златар Бенвенуто Челини у својој аутобиографији описује ливење златарских производа као и огромног бронзаног коњаничког споменика техником ливења с воштаним моделом, уз прецизне податке о састојцима којима је припремана бронза за ливење коња, градњом пећи, лонаца и интензитетом ложења и загревања руде. Микеланђело је сам оштрио, калио и отпуштао длета за клесање својих кипова. Познати физичар Роберт Хук око 1660. године проучава механичка својства метала и утврђује везу између напона и деформације у еластичном подручју.

Развој материјала, а нарочито метала, у XVIII и XIX веку убрзан је великим европским ратовима с употребом артиљерије у великој мери, а омогућен открићем парне машине. Рударство на већим дубинама омогућава ископ великих количина угља и руде, чиме металургија постаје независна од водене снаге, а велике индустрије се развијају у равницама Енглеске и Немачке. До тада је металуршка делатност била готово искључиво смештена уз природне изворе у брдовитим крајевима - потоци с великим падовима, шуме за дрвени угаљ који је одлично редукционо средство и близина руда чији слојеви у горским крајевима често излазе на површину [1].

Деветнаести век одликује се наглим развојем технике и науке. Открива се већина природних елемената. Менделејев их сврстава у периодни систем елемената око 1870. године у којем остају празна места очекиваних, још увек неоткривених елемената. Раздвајају се механичка својства: чврстоћа, тврдоћа, растегљивост, жилавост и уводе мерне јединице и стандардизована испитивања својстава. Увиђа се различитост утицаја статичких и динамичких оптерећења. Оптичким микроскопом се упознају структуре многих материјала. Утврђено је да се метали састоје од великог броја кристалних зрна, да легуре имају различите фазе, које зависе од удела појединих елемената и начина термичке и механичке обраде.

Већина металуршких поступака који се и данас користе развијени су крајем XIX века. Стари начин редукције руде гвожђа и добијања челика у малим пећима замењује се продуктивнијим поступцима. Сирово гвожђе добија се у високим пећима редукцијом с коксом и додацима. Челик се добија пречишћавањем сировог гвожђа у пећима крушкастог

облика с удубавањем ваздуха у растоп, а касније и чистог кисеоника. Кисеоник сагорева вишак угљеника из сировог гвожђа, а разни додаци стварају троску која долази на површину сировог гвожђа и уједно је пречишћава и легира. Производња гвожђа расте из године у годину и износи неколико десетина милиона тона годишње. Сви остали метали добијају се и користе у далеко мањој мери од челика и ливеног гвожђа [1].

Највећи утицај јефтиног и чврстог материјала као што је челик је био у области трговине. Најпре су у ратној бродоградњи прављени бродови с челичним трупом, а затим и у трговачкој морнарици. Дрво се од тада користи само за мале бродове. Чврстоћа челичних елемената, лимова и профила, далеко премашује чврстоћу дрвене грађе па су могуће и битно веће димензије трупа. У копненом саобраћају развија се железничка мрежа, велике количине гвожђа користе се за пруге. У грађевинарству се конструишу мостови великих распона с елементима од ливеног гвожђа и челика, као и високе грађевине (Ајфелов торањ), (слика 2.3).



Слика 2.3 Ајфелов торањ [2]

Развијени поморски и копнени саобраћај омогућили су јефтинији и бржи транспорт сировина и готових производа по целом свету и дали економску основу развоју науке. У том раздобљу се још увек мала пажња поклања проучавању техничких материјала, опште науке се знатно брже развијају. Ово не треба да чуди јер су тадашње машине, уређаји и конструкције били масивни, па се непознавање својстава и понашања материјала могло компензовати повећањем дебљине зида, односно смањењем оптерећења.

## 2.1 Модерно доба и материјали

У XX веку конструисана су још два значајна саобраћајна средства - аутомобил и авион, такође долази и до одласка у космос. Познавање својстава и понашања материјала у различитим условима постаје неопходно како би се конструисале економичне и сигурне конструкције.

У машинству метали су најчешћи материјал за конструкције. Годишња производња челика износи преко 1000 милиона тона, далеко више од свих осталих материјала заједно. Најављивано "доба" алуминијума и касније пластичних маса није потиснуло челик с позиције највише коришћеног техничког материјала. За добијање челика троши се релативно мало енергије у поређењу с другим материјалима. Процес је једноставан, могућа је рециклажа отпадног материјала претапањем, а старе конструкције не загађују околину јер корозивним процесом прелазе у првобитно стање – рђу [3].

Познавање материјала је у основи једнако за све машинске инжењере. Касније конструктори бирају материјале према њиховим механичким, антикорозивним и другим својствима, сматрајући та својства нечим што се нормално постиже правилним технолошким поступцима. Технолози анализирају структуру материјала и утицаја различитих обрада на промену структуре, а тиме и механичких и других својстава. Обрадом се могу мењати својства материјала у широком распону. Познавање тих промена је предуслов правилног спровођења обраде и постизања потребних карактеристика.

Код стандардних конструкција и материјала толеранције обраде су доста широке, а да притом не долази до одступања од предвиђених својстава. Материјали изузетних карактеристика захтевају и врло уске толеранције обраде за постизање тих својстава. По правилу скупљи материјал захтева скупљу и пажљивију обраду, што подразумева и виши ниво знања инжењера.

Добро познавање материјала омогућава њихову рационалну примену. Појам "рационалности примене" није увек техничке природе, него и економске и политичке. Понуда и потражња метала, цена енергије, политичка превирања такође битно утичу на избор "најбољег" материјала, који треба изабрати између доступних [1].

## 2.2 Наука о материјалима

Наука о материјалима укључује истраживање корелације између структуре и својстава материјала. Насупрот томе, инжењерство материјала је у основи пројектовање структуре материјала за постизање унапред одређених својстава (познате корелације структура - својство).

Појам "**структура**", заслужује прецизније објашњење. Укратко, структура материјала се обично односи на распоред унутрашњих компоненти. Субатомска структура укључује распоред електрона унутар појединих атома и њихову интеракцију с језгрима. На атомском нивоу структура обухвата релативни распоред атома и молекула. Следеће веће структурно подручје је "микроскопско" и садржи велике групе међусобно повезаних атома (можемо га директно посматрати уз помоћ неког типа микроскопа). Коначно, структурни елементи који су видљиви голим оком називају се "макроскопски".

Појам "**својство**", такође, заслужује објашњење. Сви материјали у употреби су изложени спољашним утицајима, који изазивају неку врсту реакције. Нпр., на материјалу подвргнутом деловању силе настаће деформација; полиране површине метала рефлектују светло. Својство, у општем смислу подразумева врсту и величину реакције на одређени надражај. Такође, дефиниција својства је независна од облика и димензија материјала [1].

Готово сва важна својства чврстих материјала могу се груписати у различите категорије: механичка, електрична, термичка, магнетна, оптичка, металуршка, хемијска и

својства деградирања. За сваку групу својстава постоји карактеристична врста побуде која изазива различиту реакцију. Механичка својства (нпр. модул еластичности и чврстоћа материјала) односе се на деформације узроковане оптерећењем. Код електричних својстава (нпр. електрична проводљивост и диелектрична константа) побуда даје електрично поље. Термичко понашање тела може бити формулисано термичким капацитетом и термичком проводљивошћу. За магнетна својства побуда је магнетно поље. Оптичка својства материјала (нпр. индекс лома светла и рефлексивност) описују њихово понашање под утицајем електромагнетног или светлосног зрачења. На крају, својства деградирања указују на хемијску реактивност материјала [1].

Осим структуре и својстава, важне су још две компоненте укључене у науку и инжењерство материјала. То су "обрада" и "перформансе". С обзиром на међусобни однос ове четири компоненте, структура материјала зависи од начина обраде. Даље, перформансе материјала ће бити у функцији његових својстава. Тако је међусобни однос између обраде, структуре, својстава и перформанси линеаран:

*Обрада → Структура → Својства → Перформансе*

Потребно је скренути пажњу на односе између ове четири компоненте у погледу дизајна, производње и употребе материјала.

Многи научници и инжењери, без обзира на своју специјалност, једном ће бити суочени с проблемом пројектовања који укључују материјале (нпр. преносници снаге и броја обртаја, суперструктуре у грађевинарству, компоненте за рафинерије нафте, или микропроцесори рачунара) [1].

Проблем је избор правог материјала између хиљаду доступних. Постоји неколико критеријума за доношење коначне одлуке.

Пре свега, морају бити одређени услови коришћења (функција) на основу којих ће бити утврђена потребна својства материјала. Само у ретким случајевима материјал поседује идеалну комбинацију својстава. Стога је потребно пронаћи компромис комбинације својстава. Нпр. материјал високе чврстоће има само ограничену еластичност, док материјали велике еластичности имају малу чврстоћу. У таквим случајевима потребно је одредити разуман компромис између ова два својства.

Следеће разматрање код избора материјала јесте могућност погоршања (промене) својстава материјала у експлоатацији. Нпр. повишена температура или корозивно окружење могу довести до значајног смањења чврстоће.

Неки материјал може имати идеалну комбинацију својстава, али се не користи због своје високе цене. То значи да је компромисно решење незаобилазно. Трошак готових производа укључује трошкове материјала и трошкове настале током обраде за производњу жељеног облика. Из овог следи да понекад избор релативно јефтиног материјала може резултирати скупим производом, ако је процес обраде скуп [3].

Искусан инжењер ће, посебно развијеним техникама избора материјала, сузити број могућих материјала за избор на релативно мали број одговарајућих. Затим ће детаљним разматрањем њихових предности и недостатака, као и одговарајућих поступака обраде, одабрати онај са највишим перформансама (у погледу својстава, геометрије и економских чинилаца).

## 2.3 Класификација материјала

Чврсти материјали обично се деле у три основне групе:

- метале,
- керамике и
- полимере.

Ова подела је заснована пре свега на хемијском саставу и атомској структури. Већина материјала припада једној од наведених група иако постоје и материјали који су комбинација више група.

Постоје још три важне групе инжењерских материјала:

- композити,
- полупроводници и
- напредни материјали
  - ❖ наноматеријали,
  - ❖ биоматеријали,
  - ❖ пенасти и
  - ❖ паметни материјали, итд.

**Метали** (слика 2.4-лево) су обично комбинација металних хемијских елемената. Они имају велики број слободних електрона, тј. електрона који нису везани за одређене атоме. Многа својства метала могу се директно приписати њима. Метали су врло добри проводници електричне и топлотне енергије, полиране металне површине имају сјајан изглед. Врло су чврсти, али и деформабилни, што је разлог њихове широке примене у конструкцијске сврхе.

**Керамике** (слика 2.4-десно) су једињења између металних и неметалних елемената: најчешће су то оксиди, нитриди или карбиди. Широки распон материјала који спада у ове групе укључује керамике које се састоје од глине, цемента и стакла. Ови материјали су обично изолатори па су отпорнији на високе температуре и агресивне супстанце од метала и полимера. С обзиром на механичка својства, керамике су тврде и чврсте, али врло крте [3].



**Слика 2.4** Алуминијум-лево и керамички клизни лежај-десно [1]

Група **полимера** укључује пластике и гуме. Већина полимера су органска хемијска једињења заснована на угљенику, водонику, и другим неметалима. Сачињени су од дугих

међусобно повезаних молекуларних ланаца. Обично имају ниску густину те могу бити изузетно флексибилни.

**Композитни материјали** се састоје од две или више компонената. Конструисани су да би се постигла комбинација најбољих својстава појединих материјала. У широкој примени је стакло-пластика (слика 2.5) у којој се стаклена влакна налазе у матрици полимерног материјала. Стаклопластике добијају чврстоћу од стаклених влакана, а флексибилност од полимерне матрице. Многи нови материјали су управо из групе композита.



*Слика 2.5 Кајак направљен од стакло-пластике [1]*

**Полупроводници** имају електрична својства која се налазе између електричних проводника и изолатора. Електрична својства ових материјала врло су осетљива и на најмању присутност страних атома (нечистоћа) у структури. Полупроводници су омогућили развој интегрисаних склопова који су довели до револуционарног развоја електронике и рачунарске индустрије.

Материјали који се користе за апликације високе технологије (high-tech материјали) понекад се називају **напредни материјали**. Под високом технологијом подразумевамо уређаје или производе који функционишу помоћу релативно компликованих и софистицираних правила (нпр. електронска опрема, рачунари, оптички системи, авиони и војна ракетна техника). Напредни материјали су обично или традиционални материјали чија су својства побољшана или новоразвијени материјали високих перформанси. Могу бити из било које групе материјала (метали, керамике, полимери) и обично имају високу цену.

**Биоматеријали** ће бити посебно обрађени у поглављима која следе.

## 2.4 Потребa за модерним материјалима

Упркос великом напретку, постигнутом у последње време у науци о материјалима, још увек остају технолошки изазови. Ови изазови укључују развој још више софистицираних и специјализованих материјала, као и испитивање утицаја на околину приликом производње ових материјала [3].

Производња нуклеарне енергије је важан сегмент светске енергетике. Решења бројних проблема, који су повезани с овом производњом, укључују управо развој нових

материјала, од резервоара нуклеарног горива до објеката за складиштење радиоактивног отпада.

Потрошња значајне количине енергије повезана је с транспортом. Смањење тежине превозних средстава (аутомобили, авиони, возови, итд.), као и пораста радне температуре мотора, смањиће потрошњу горива. Развој ће ићи у правцу нових конструкцијских материјала високе чврстоће, мале густине, као и материјала за рад на повишеним температурама [1].

Даље, постоји потреба за проналажењем нових, економичнијих извора енергије, као и за већим искоришћењем постојећих. Материјали ће овде несумњиво играти значајну улогу. Нпр. директна трансформација соларне у електричну енергију. Соларне ћелије су конструисане од прилично сложених и скувих материјала. Постоји потреба развоја нових економичнијих материјала високих перформанси за процесе претварања енергије како би се осигурала одржива технологија.

Квалитет животне средине зависи од наше способности контроле квалитета ваздуха и чистоће воде. Техника контроле загађења користи различите материјале. Осим тога, треба унапредити методе за обраду и дораду материјала како би се умањило загађење околине приликом производње. У процесу производње неких материјала, долази до настајања отровних супстанци које се испуштају у природу, па је потребно размотрити утицај ових отровних супстанци на екологију.

Многи материјали које користимо произведени су из необновљивих извора. Ту спадају полимери (за које је главна сировина уље) и неки метали. Ови необновљиви ресурси поступно се исцрпљују, што захтева откривање додатних резерви, развој нових материјала који имају слична својства и настојање да се исти рециклирају.

Као последица економије (производње и утицаја на околину) постаје све важније узимање у обзир целог животног циклуса материјала.

### 3. БИОМАТЕРИЈАЛИ

Коришћење биоматеријала датира још из древних времена. Вештачке очи, уши, зуби итд. нађени су још на египатским мумијама, док су Кинези и Индијанци користили разне воскове, лепкове и ткива за реконструкцију недостајућих или оштећених делова тела. Данашњи степен развоја вештачких материјала, техника оперисања и метода стерилизације омогућава коришћење биоматеријала за најразличитије сврхе. Биоматеријали у облику имплантата (вештачке кости и зглобови, лигаменти, срчани записи, очна сочива, зубни имплантати итд.) и медицински уређаји (пејсмејкери, биосензори, вештачка срца итд.) врло често се користе за замену и/или надомештање функције оштећених или дегенерисаних ткива или органа, за побољшавање функције, корекцију абнормалности, односно побољшавање квалитета живота пацијената [4].

Биоматеријали морају да поседују одговарајуће карактеристике, чак и при раду у веома тешком окружењу, какво је људско тело. Примера ради, *pH* вредност телесних течности разних ткива у људском организму варира у распону од 1 до 9. Током дневних активности, људске кости су оптерећене напоном реда величине 4 МПа, док се тетиве и лигаменти у току дана оптерећују и екстремним краткотрајним напонима, који могу бити у опсегу 40–80 МПа. Средње оптерећење зглоба нормалног кука је и до три пута веће од тежине тела (до 3000 N), док екстремно оптерећење за време скока може бити и до 10 пута веће од тежине тела. Оптерећење кука, који има урођену ману, као што је валгус деформација, при ходу трпи и 5 пута веће оптерећење, што је главни узрок брзог пропадања таквог кука. Ова оптерећења се током дневних активности (стајање, седење, трчање, савијање, верање...) мењају. У току године, број циклуса оптерећења зглоба на једном прсту процењује се на око  $1 \times 10^6$  циклуса, док је број циклуса оптерећења срца око  $0,5-4 \times 10^7$ . Као што се из приложеног види, услови у којима биоматеријали треба да функционишу су заиста тешки, а у великој мери зависе и од стања и од активности пацијента [5].

Реакције живих организама на биоматеријале су, као што се и очекује, различите. Само неке материјале организам прихвата. Под одређеним околностима неки материјал организам добро прихвата, док, под другим околностима, тај исти материјал бива одбачен. Биоматеријал и биокомпатибилност су изрази који су установљени за оцењивање биолошког понашања материјала. Материјали који су биокомпатибилни називају се биоматеријали, а биокомпатибилност је описни израз којим се означава способност материјала да се понаша на одговарајући начин у организму у којем се аплицира [6].

*Wintermantel* и други проширили су ову дефиницију и установили разлику између површинске и структуралне компатибилности имплантата. Површинска компатибилност означава хемијску, биолошку и физичку (укључујући површинску морфологију) погодност површине имплантата за примену код ткива домаћина. Структурална компатибилност представља оптималну адаптацију имплантата механичком понашању ткива домаћина. То значи да се структурална компатибилност повезује са механичким карактеристикама материјала имплантата, као што су модул еластичности (*E Youngov* модул) и чврстоћа, дизајн имплантата и оптимални пренос оптерећења дуж линије раздвајања имплантата и ткива. Оптимална интеракција између биоматеријала и домаћина постиже се у случају да је постигнута и површинска и структурална компатибилност.

Треба напоменути и чињеницу да успешно прихватање биоматеријала у организму зависи и од неких других фактора, као што су: техника оперисања (степен трауме проузрокован имплантацијом, методама стерилизације итд.), здравствено стање и активност пацијента [7].

Клиничка искуства показују да нису сви инжењерски материјали подобни за примену као биоматеријали. Материјали који се најчешће користе у биомедицини могу се сврстати у неколико група:

- керамички материјали,
- полимери,
- метали,
- композити, који представљају различите комбинације претходно наведених материјала и
- паметни биоматеријали [8].

### 3.1 Керамички биоматеријали

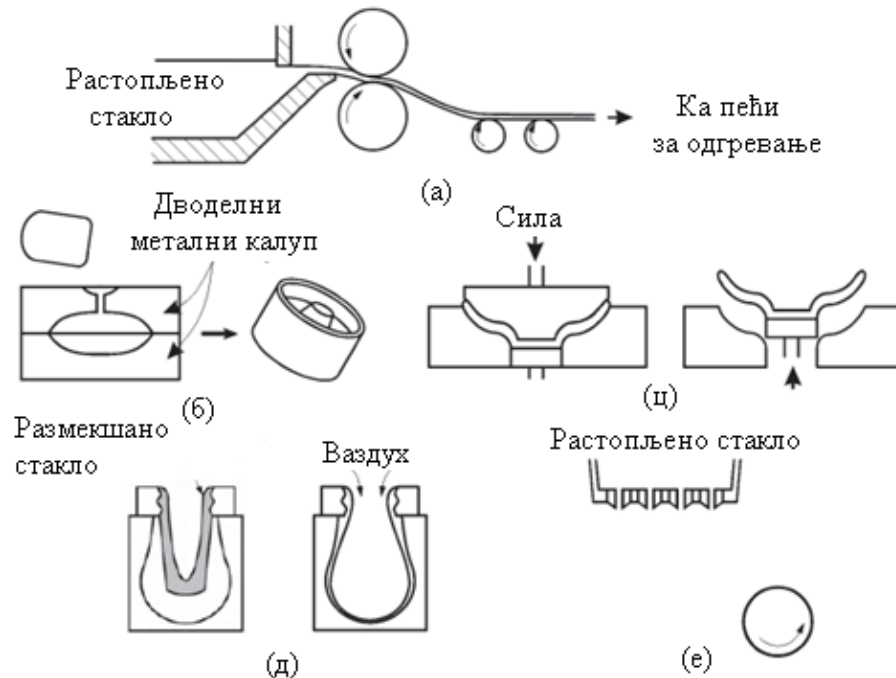
Керамички материјали јесу сложена једињења и чврсти раствори који садрже металне и неметалне елементе, спојене јонским и ковалентним хемијским везама ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,...), у кристалној или аморфној форми.

Керамике су типично крте, тврде, чврсте, отпорне на хабање и корозију, тешко топљиве, мале густине, углавном слабе електричне и топлотне проводности, мада су последњих година откривене и високотемпературске суперпроводне керамике.

Кртост керамика је последица јонских и ковалентних хемијских веза, које онемогућавају кретање дислокација при механичкој деформацији (због нарушења електричне неутралности материјала). Зато свака пукотина при деформацији доводи до лома, а не до пластичне деформације материјала.

Повећање жилавости керамика може се остварити постизањем максималне густине, синтеровањем ситнозрног праха високе чистоће, што онемогућава појаву било каквих пукотина. Друга могућност је намерна израда многобројних микропукотина, које су сувише мале да би се саме проширивале, али спречавају померање већих пукотина. Трећа могућност је окруживање кртих керамичких честица са мекшим и жилавијим материјалом матрице (као што је случај код кермета, за израду резних алата и тоцила, који су  $\text{WC-Co}$  композити са тврдим керамичким честицама  $\text{WC}$  и жилавом металном  $\text{Co}$ -матрицом) [9].

Аморфне керамике (стакла) израђују се обликовањем растопљене стаклене масе (ваљањем стаклених табли, ливењем или пресовањем различитих облика, надувавањем стаклених балона, или извлачењем влакана), уз накнадно хлађење, како је то приказано на слици 3.1.

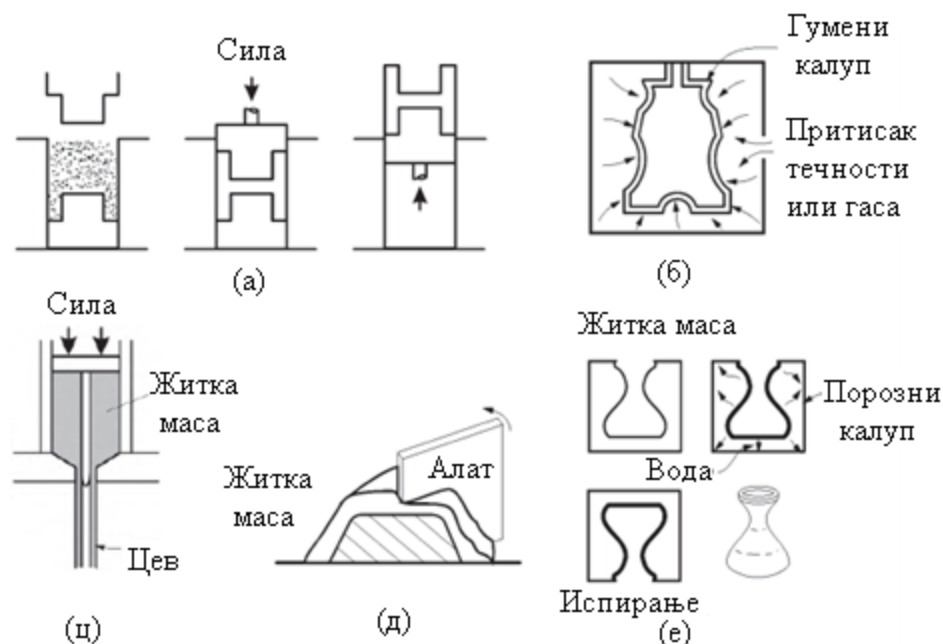


**Слика 3.1** Шематски приказ неколико типичних процеса обликовања растопљене стаклене масе: (а) ваљање стаклених плоча, (б) ливење стаклених сочива, (ц) пресовање шупљих стаклених облика, (д) надувавање стаклених балона, (е) извлачење стаклених влакана [9]

Поликристалне керамике израђују се мешањем и обликовањем ситног праха са везивним средствима (слика 3.2), после чега следи високотемпературски процес у току кога дифузијом долази до спајања честица и постизања велике густине керамике. Овај поступак назива се синтеровање. Понекад се између честица формира стаклена фаза од везивних средстава и нечистоћа, што доводи до формирања тзв. керамичке везе.

Керамички материјали представљају једне од најважнијих биоматеријала који се данас користе због бројних предности које показују у односу на друге биоматеријале [10].

Биокерамике се могу сврстати у групу материјала са специфичним својствима у односу на друге биоматеријале. Иако не тако широко заступљене као метални имплантати и различити биополимери, биокерамике су предмет детаљних истраживања током протеклих 30 година, што је довело до њиховог усавршавања и значајне примене у ортопедији и стоматологији. У стоматологији, биокерамике се најчешће користе за израду имплантата као што су крунице и протезе, а у ортопедији за замену зглобова и коштаних сегмената као и за израду привремених апарата за репарацију коштаног ткива. Биокерамички материјали се такође користе за израду превлака имплантата произведених од других материјала у циљу обезбеђења биокompatibilног међуспоја са околним ткивом.



**Слика 3.2** Шематски приказ неколико типичних процеса обликовања смеше ситног праха са везивним средствима, који претходе високотемпературском процесу синтеровања: (а) механичко или хидраулично пресовање једноставнијих облика, (б) изостатичко пресовање (гасом или течности) у гуменим калупима, (ц) екструзије цевастих облика, (д) обликовања алатом, или (е) ливења шупљих форми у порозним калупима [9]

Раних 1970-их биокерамике су почеле да се користе за израду имплантата у одређеним клиничким апликацијама, захваљујући чињеници да глатка површина оксидне керамике, нарочито  $Al_2O_3$ , изазива веома малу реакцију ткива, обезбеђујући добру отпорност на хабање носеће површине. Први пут 1969. године представљен је концепт биоактивних материјала, и од тада поље биокерамичких материјала је значајно проширено укључујући многе нове метеријале на бази стакла, стакло-керамика и керамика. У представљеном концепту, под биоактивним материјалима се подразумевају сви материјали који изазивају специфичан биолошки одговор на граничној површини материјала који резултује формирањем везе између ткива и материјала. Биоактивни материјали представљају прелаз између ресорбилних и биоинертних материјала. Биоактивни материјали стварају такво окружење које потпомаже остеогенезу (раст кости) уз минерализацију међуповршине до које долази услед стварања природне везе између живог и неживог материјала. Овај концепт је проширен на велики број биоактивних материјала са широким опсегом у погледу времена везивања и дебљине везујућег међуспоја који настаје након имплантације самог материјала. Ту спадају биоактивна стакла као што су Bioglass®, биоактивна стакло-керамика као што је Ceravital®, апатит/воластонит стакло-керамика и густа калцијум-фосфатна керамика као што је синтетички хидроксиапатит (НАр), биоактивни композит као што је РЕ-НА мешавина и серија биоактивних превлака [11].

Преглед примене керамичких и стакластих биоматеријала дат је у табели 3.1.

**Табела 3.1** Примена керамичких биоматеријала [12]

| Материјал                                           | Примена                                                   |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Al-, Ca-, P-оксиди                                  | Деградабилни пуниоци кости, стимулатори коштаног раста    |
| Биостакло                                           | Биоактивно P-Ca стакло, ортопедске превлаке               |
| Стакласте керамике                                  | Инкапсулација имплантабилне медицинске електронике        |
| Компактна алумина (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Куглица вештачког кука                                    |
| Хидроксиапатити                                     | Биоактивна керамика, ортопедска превлака, пуниоци костију |
| Стакласти угљеник                                   | Влакна за ортопедске композите                            |
| Пиролитички угљеник (изотропни нискотемпературски)  | Срчани записци, зубни имплантати                          |
| Угљеник (изотропни ултранискотемпературски)         | Превлаке температурно осетљивих полимера                  |

## 3.2 Полимерни биоматеријали

Опис развоја материјала историјским праћењем базних открића има предности колико и недостатака. Колико су ова открића утицала на развој цивилизације говори чињеница да су поједине епохе назване по материјалима чија је производња или прерада тад откривена нпр. бронзано доба, гвоздено доба итд. Неки аутори XX век називају доба пластике, желећи да нагласе велики утицај ових нових полимерних материјала на свакодневни начин живота, али и цивилизацијске навике савременог човека и поред истовременог високог степена развоја и утицаја других научних области и технологија. Али ово откриће синтезе пластичних маса и каучука из петрохемијских сировина у XX веку не значи да полимерни материјали нису присутни у техници и друштвеној производњи опште гледано, већ много година.

У древном Египту у доба кад је започињала и производња гвоздених материјала, неке од мумија премазиване су соком биљке *Liquambar orientalis* која и данас расте у Малој Азији. Овај сок се на ваздуху претвара у чврсту смолу и зову га стиракс или балсам. Данас знамо да је тај сок богат стиреном који полимеризује на ваздуху у заштитну превлаку сличну многим прозводима од пластичних маса на бази стирена добијеног из крековане нафте, које срећемо свуда око нас. Древно племе Маја открило је да сок *Hevea brasiliensis* на ваздуху даје гумасте материјале, од којих су правили лопте коришћене у верским ритуалима али касније и као материјале у домаћинству. Лакови за препарирање и украшавање дрвета у древној Кини правили су се од полимера добијених од инсеката и биља, а животињски лепкови, свила, вуна и кожа као и памук и дрво су природни полимерни материјали. Разни целулозни материјали коришћени су у старом Египту још пре проналаска точка, и изгледа да су играли значајну улогу у тадашњој техници за грађевинске и пољске радове, а кроз миленијуме у античким занатима и средњовековним мануфактурама све до данас у разним гранама инжењерства [12].

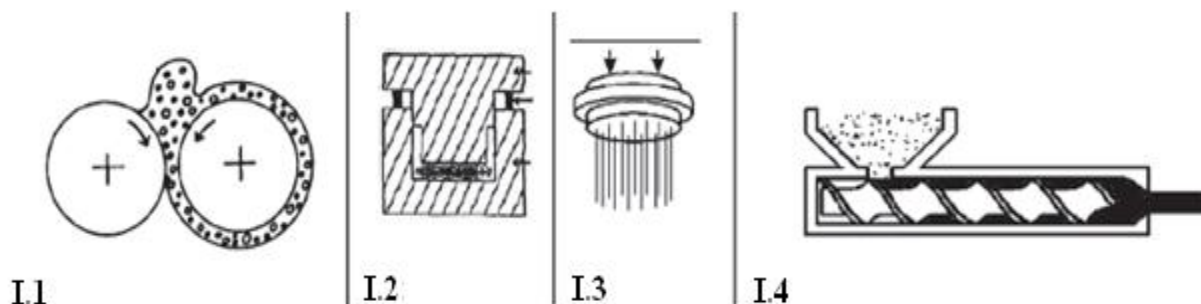
Пажљива поређења извора са данашњим искуством указују да се од рађања првих хемичарских идеја у древном Египту (додуше у сенци разних ритуала), па преко сачуваних записа алхемичара, пионирских подухвата индустријске револуције и почетака модерног инжењерства, срећемо са подацима који индиректно говоре о полимерима. Они се могу поделити у две групе.

Прву групу чине подаци о експериментима у којима се полимери јављају као нуспроизводи: као нерастворни талози или нестабилни гелови. Ови талози су описани као неизмењиве и непрерадиве супстанце, инертне на позната хемијска дејства, па су стога просто механички уклањани из система и бацани. С друге стране, гелови су описани као продукти веома променљивих својстава који не одговарају нити течностима нити чврстим материјалима, па их је веома тешко дефинисати а немају цењене карактеристике за материјале тог доба (осим извесне лековитости). Упркос напретку органске и физичке хемије и развоју методе раздвајања (нпр. дестилисањем) и пречишћавања (нпр. прекристалисањем), одређивања молекулске масе и низа других параметара, све је то било неупотребљиво за овакве системе [12].

Другу групу чине покушаји, у већ развијено доба индустријске производње, да се синтезом или модификовањем материјала добију продукти који би одговарали и надокнадили све већу несташицу природних полимерних материјала или полимерних композита (свиле, коже, слонове кости итд). Успешни проналазачи у другим областима, какви су Паркес (месинг) или касније Бекеланд (фотографска плоча), нису одолели оваквом изазову. Тако су нпр. настале прве гумиране или боље речено непромочиве тканине импрегниране полимером и бакелитни чешљеви, украси и изолациони делови за прикључке у електричну мрежу. Овако модификовани полимерни материјали налазили су све ширу примену у техници, управо у тада новим областима што је опет подстакло развој гумарства, посебно истраживања Гудјира и Хенкока. Рађале су се нове технологије и нова индустријска опрема за њих.

Полимери су ланчasti молекули велике моларне масе, који се састоје од много једнаких делова (што је аналогно карикама у ланцу). Отуда њихов назив поли-мер (грчки *поли* – много, *μεροξ* – део). Ови делови тј. *мери* се могу разликовати по саставу. Тако у ланцу може да се јави само један тип или неколико типова мера који се понављају много пута. Молекули код којих се јавља само један тип мера називају се хомополимери, а за два и више типова кополимери. Мали молекули чијом уградњом настају мери називају се мономери. Број и врста атома у мономеру и меру могу бити идентични, али је разлика у хемијским везама. Код неких полимера мери се разликују по броју атома од мономера, и отуд називају мономерни остатак. Уколико су ланци кратки (обично пар десетина мера) називају се олигомери. С друге стране, уколико су мери састављени од великог броја атома, називају се макромономери [12].

На слици 3.3 приказана су 4 основна идејна решења прераде полимерних материјала, чији су принципи развијени у то доба.



**Слика 3.3** Обликовање полимерних материјала: ваљањем (I.1), пресовањем у калупе (I.2), ливењем или извлачењем (I.3) и екструзијом (I.4) [12]

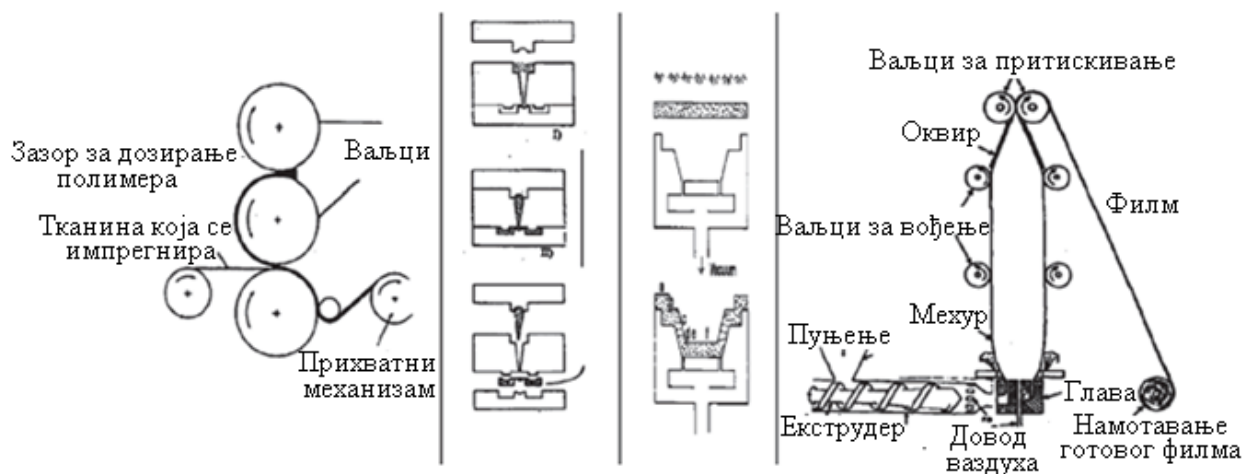
Развој ових техника узвратио је подршку коју је добио од тадашњег инжењерства новим бенефицијама за човечанство. Тако је развој екструдера у гумарству омогућио постављање првог телеграфског кабла испод канала Ламанш. Неке од тих бенефиција користимо и данас. Комбинација еластичних и гасо-непропустљивих својстава гуме, омогућила је развој гумених облога на точковима и подстакла даљи развој аутомобилске индустрије. Комбинација еластичних и водоотпорних својстава гуме омогућила је заптивање водоводне и других инфраструктурних мрежа и савремени комфор па и опстанак у великим градовима. Комбинација еластичних и електроизолационих својстава гумастих облога била је неопходна за развој савремене електричне мреже.

Високи квалитет и нека необична и до тада неостварива својства код појединих материјала већ у првим годинама, подстакла су ширење интереса у научним као и у техничким круговима за даља екстензивна истраживања ових материјала и њихових могућих примена. Један од примера је полимер који је послужио већ првих година за израду „невидљивих“ односно провидних чарапа и изазвао велико узбуђење на тржишту, посебно женске публике. Али исти материјал је одмах затим искоришћен за израду лежишта у машинству која не треба подмазивати, тзв. „самоподмазујућих“ лежишта, као и израду тзв. "биоинертних" медицинских конаца и катетера као и изолација за електричне уређаје. Био је то велики изазов како за истраживаче тако и за индустрију. С друге стране, многи хемичари су схватили да је број органских молекула са групама које омогућавају полимеризацију (као и молекула за које се могу везати овакве групе) релативно велики (код неорганских молекула тај број је много мањи). Оваква једињења отварају могућности за синтезу сасвим нових полимера односно полимера какви не постоје у природи, па се самим тим могу очекивати од њих и сасвим нова својства. Тако се број новосинтетизованих полимера непрестано повећавао.

Већ поменута изузетна својства полимерних материјала за модерну технику, учинила су неке од полимера као поли (етилен) и стирен-битадиенски каучук (SBR) стратешким материјалима у Другом светском рату. То је даље омогућило подизање значајних индустријских капацитета и усавршавање технологије производње (нпр. емулзионе полимеризације за добијање SBR). У наредном периоду развоја производње полимера 1950-их, поред поменутих потенцијала у научним открићима и економски фактори су одиграли значајну улогу. Убрзо је постало јасно да већ подигнути капацитети и развијене технологије могу да опстану а полимерни материјали заузму одговарајуће место, ако се тржишту понуде јефтини производи за масовну употребу од ових материјала. У прилог томе говорило је више фактора: поред већ поменутих изузетних

својстава, то су биле јефтине нафтне сировине и лако обликовање производа од полимера. Тако нпр. термопласти могу да се претопе као и метали, али на температурама за око  $1000^{\circ}\text{C}$  нижим од одговарајућих метала, што све олакшава и појевљује прераду. Поред тога, већина њих се и раствара у органским растварачима. Тржиште је било гладно за производима за масовну потрошњу, нпр. лако доступном и хигијенски заштитеном храном у урбаним срединама, јефтином одећом и обућом, приборима за олакшавање рада у домаћинству и градњу нових станова и порушених градова. За све то могли су да послуже полимерни материјали. Основну тешкоћу представљали су сложени и скупи поступци индустријске синтезе полимера. Подизање постројења за синтезу нових и све сложенијих по саставу полимера даље би повећало ове трошкове. С друге стране, могућности производње што ширег спектра производа од истог основног материјала знатно би снизиле трошкове по јединици масе произведеног полимера. То би се реализовало повећањем капацитета истих постројења уз примену све веће аутоматизације [12].

Убрзо је постало јасно да при преради полимерних материјала у производе, не само да им дајемо облик већ мењамо и структуру у широком опсегу – били тога свесни или не. На пример, различитим брзинама хлађења материјала (посебно због уштеде у времену трајања производног циклуса у индустрији) код неких полимера битно мењамо кристаличност, а тиме и својства наизглед истог производа. Променом брзина смицања при течењу и извлачењу материјала мења се оријентација и равнотежна конформација ланаца, што даље остаје „запамћено“ у њему. Примери за то су приказани су на слици 3.4. Овако дубоко улажење у молекулску структуру није било уобичајено у техници. Ова нова дисциплина која детаљно улази у структуру полимерних материјала (и даље у циљно мењање те структуре – структурирање полимера у синтези и преради), као и у инжењерску примену тако остварених својстава, названа је полимерно инжењерство [9].



Слика 3.4 Принцип течења и извлачења материјала при преради пластичних маса [12]

Детаљни преглед примене синтетички недеградабилних, биодеградабилних и биодериватних полимерних биоматеријала дат је у табели 3.2.

**Табела 3.2** Примена полимерних биоматеријала [12]

| Материјал                                   | Примена                                             |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>Синтетички недеградабилни полимери</b>   |                                                     |
| Полиамиди (најлон)                          | Хирушки конци                                       |
| Поликарбонати                               | Материјали кућишта                                  |
| Полиестри                                   | Крвни судови (бајпаси)                              |
| Полиформалдехид                             | Матрице срчаних залистака                           |
| Полиолефини                                 | Хирушки конци, мрежа за хернију                     |
| Поливинил хлорид (PVC)                      | Цевчице, кесе за крв                                |
| Флуороугљеници (тефлон)                     | Крвни судови (бајпаси)                              |
| Полиметилметакрилат (Pmma)                  | Контактна сочива                                    |
| Хидрогели                                   | Контактна сочива, превлаке катетера                 |
| Полиолефински еластомери                    | Цевчице, вештачки срчани мехурови                   |
| Полиуретани                                 | Катетери, вештачки срчани мехурови                  |
| Силикони                                    | Реконструктивна хирургија, цевчице                  |
| <b>Биодеградабилни полимери</b>             |                                                     |
| Умрежени албумин                            | Превлаке крвних судова, инкапсулација ћелије        |
| Умрежени колаген/желатин                    | Реконструктивна хирургија, превлаке крвних судова   |
| Полиаминокиселине                           | Контролисано излучивање, ћелијски адхезивни пептиди |
| Полианхидриди                               | Контролисано излучивање                             |
| Поликапролактони                            | Контролисано излучивање, коштане плоче              |
| Кополимери полиактичко/гликоличких киселина | Хирушки конци, коштане плоче                        |
| Полихидроксибутирати                        | Контролисано излучивање, коштане плоче              |
| Полиортоестри                               | Контролисано излучивање, коштане плоче              |
| <b>Биодериватни полимери</b>                |                                                     |
| Хитозан                                     | Облагање рана, контролисано лучење                  |
| Колаген                                     | Мекоткивни имплантати, превлаке, облагање рана      |
| Еластин                                     | Превлаке                                            |
| Умрежени желатин                            | Превлаке вештачких срчаних мехурова                 |

### 3.3 Метални биоматеријали

Метални биоматеријали убедљиво се најдуже примењују у биомедицини. Најчешће се користе за фиксацију и замену тврдог ткива (вештачки кук, вештачко колено, плочице за фиксацију преломљених костију, разне примене у стоматологији итд. ...) и за израду хируршких инструмената (слика 3.5) [13].



**Слика 3.5** Медицински импланти израђени од металних материјала [14]

Прва метална легура створена специјално за људску употребу била је ванадијумски челик, који је коришћен за израду плоча код прелома костију (Шерманове плоче) и завртњева – да би потом металне легуре доживеле ширу примену у изради медицинских и стоматолошких имплантата [12].

Метали су познати као материјали велике чврстоће, жилавости и отпорности на хабање. Недостаци метала огледају се у ниској биокомпатибилности, подложности корозији, сувише великој чврстоћи (у поређењу са живим ткивима), великој густини и ослобађању металних јона који потенцијално изазивају алергијске реакције ткива, [15].

Нерђајући челик је први биоматеријал икада коришћен за хируршке сврхе (двадесетих година прошлог века). Затим, тридесетих година прошлог века почиње са применом и легура на бази кобалта звана виталијум. Метал који је довео до праве револуције у биомедицини је титан. Уведен је у медицинску примену шездесетих година прошлог века и до данас је остао најчешће примењивани биомедицински метал. Једна од ограничавајућих околности је примена металних биоматеријала код популације која болује од остеопорозе, па се у таквим случајевима прибегава некој другој врсти лечења [16].

Детаљни преглед примене металних биоматеријала дат је у табели 3.3

**Табела 3.3** Примена металних биоматеријала [12]

| Материјал                                 | Примена                                                 |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| CoCr- легуре                              | Матрице срчаних залистака и осовине зглобних имплантата |
| Нитинолске легуре (са меморисањем облика) | Ортопедска жица                                         |
| Нерђајући челик                           | Ортопедска жица                                         |
| Ti и Ti-легуре                            | Ортопедска жица и зубни имплантати                      |

### 3.3.1 Нерђајући челици

Нерђајући челици обухватају једну велику групацију различитих врста челика који имају добру отпорност на корозију, условљену високим процентом хрома. Хром има велики афинитет према кисеонику, што проузрокује стварање филма хромовог оксида на површини материјала на молекуларном нивоу, који је пасиван, адхезиван и веома чврст. Ови челици користе се за многобројне апликације у медицини, јер су лако доступни, имају ниску цену, одличне механичке карактеристике уз одговарајућу биокompatibilност.

Конвенционални нерђајући челици који се користе за израду металних имплантата су аустенитни нерђајући челици. Два су основна типа ових челика, при чему је основна разлика између њих у процентуалном садржају угљеника. У употреби су, такође, и челици са високим садржајем хрома и мангана уз, истовремено, низак садржај никла. Међутим, испитивања су показала да је никл један од најпроблематичнијих елемената у погледу алергијских реакција. Доскора најрепрезентативнији представник нерђајућих челика за биомедицинску употребу садржи велику количину никла. Са друге стране, проблеми везани за корозију и питинг такође су веома учестали код овог челика. Генерално, корозија и питинг могу се свести на минималну меру смањењем легирајућих неметалних елемената. Отпорност на хабање има велики значај за имплантате код којих постоји покретљивост између компоненти. Потребно је, такође, да материјал има немагнетичну природу, због коришћења магнетне резонанце у каснијој фази опоравка пацијента. Нерђајући челик са малим садржајем никла и високим садржајем азота јесте материјал који се најчешће користи за израду нерђајућих електрода за функционалну електричну стимулацију. Овај материјал такође поседује одличне механичке карактеристике. Примери плочица за фиксацију од нерђајућег челика приказани су на слици 3.6 [17].



**Слика 3.6** Плочице за фиксацију од нерђајућег челика [17]

Нерђајући челици за биомедицинску употребу могу да се добију и металургијом праха. Они се одликују великом отпорношћу на корозију, као и одличним механичким карактеристикама, нарочито у отврдњеном стању. Осим употребе у биомедицини, овај челик се веома често користи у авио-индустрији, као и у свим случајевима где је потребна комбинација велике тврдоће, чврстоће и отпорности на корозију. Имплатати од овог материјала најчешће се израђују ливењем (слика 3.7). При оваквим околностима, механичке карактеристике у свим правцима су приближно исте. Нерђајући челик може се обрађивати поступцима обраде материјала скидањем струготине, електроерозијом, успешно се спајају заваривањем, полирају, а по потреби је могуће и наношење површинских слојева материјала.



Слика 3.7 Круница од нерђајућег челика добијена ливењем [18]

### 3.3.2 Легуре на бази кобалта

У биомедицини се најчешће користе легуре на бази кобалта и хрома. Оне имају знатно већу отпорност на хабање од нерђајућих челика и титанових легура. Због тога се најчешће користе при изради вештачких кукова, и то за израду главе протезе.

У принципу, постоје две велике групације Co-Cr легура, и то: Co-Cr легуре које се користе за ливење финалног производа и Co-Cr легуре од којих се финални производ добија ковањем. Co-Cr легуре за ковање, за разлику од Co-Cr легура за ливење, користе се за израду имплантата који имају веће захтеве у погледу чврстоће. Ове легуре углавном садрже велики проценат никла, који је, као што је напоменуто, веома ризичан елемент у погледу алергија. Специјалном термомеханичком обрадом легуре могуће је добити и легуру Co-28Cr-6Mo, која не садржи никл. Разматрајући Co-Cr-Mo легуре долази се до закључка да бољу обрадљивост имају легуре са малим садржајем угљеника и великим садржајем азота. Када су у питању легуре за ливење, подједнако добро се обрађују и оне са великим и са малим садржајем азота. Процес синтеровања, који се примењује за добијање ових легура, подразумева третирање при високој температури, која негативно утиче на њихове механичке карактеристике. То је довело до потребе за таквим типом високоугљеничне Co-Cr-Mo легуре, која би поред одличне отпорности на хабање била добијена процесом синтеровања на нижим температурама, што не доводи до ремећења њених механичких карактеристика. Овај процес састоји се од топљења вакуумском индукцијом, подвргавања високом притиску, прецизном ковању и ваљању. Ове легуре такође се израђују да задовоље, како захтеве у погледу отпорности на корозију, тако и захтеве у погледу механичких карактеристика. Поред добрих карактеристика у погледу отпорности на корозију, ови материјали показују и добру жилавост (дозвољавају минимум

8% издужења). Отпорност на замор и лом такође су битне карактеристике ових материјала. Развијене су и специјалне методе за добијање високог квалитета обрађене површине ових легура брушењем [17].

Легуре Co-Cr-Mo најчешће се користе када су у питању имплантати за вештачке зглобове, код којих долази до међусобног контакта два метална дела, у стоматологији и другим областима. Легура са ASTM ознаком F75 је Co-Cr-Mo легура која има изузетне карактеристике чврстоће, отпорности на корозију и отпорности на хабање. Овај материјал, поред велике тврдоће, има и одличне механичке карактеристике које дозвољавају полирање површине готовог производа (до границе огледала), што је у извесном броју случајева од пресудног значаја. Обрадивост му је одлична, ма о ком поступку машинске обраде да је реч. Материјал се добија металургијом праха, а затим и термички обрађује. Имплантат за колено приказани је на слици 3.8.

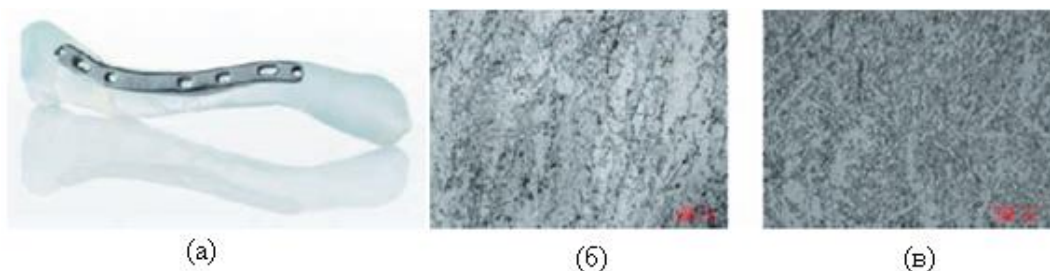


Слика 3.8 Имплантат колена од Co-Cr легуре [17]

### 3.3.3 Титан

Као што је већ напоменуто, главне предности титана над осталим материјалима који се користе у медицини јесу велика чврстоћа у комбинацији са малом масом, добром отпорношћу на корозију итд. Чист комерцијални титан доступан је у четири класе, које се користе у зависности од тога да ли су приоритетни захтеви усмерени ка чврстоћи, пластичности или отпорности на корозију. **Класа 1** поседује највећу пластичност, док су одлике **класе 4** највећа чврстоћа и умерена деформабилност. Титан **класе 2** има већу чврстоћу од **класе 1**, уз истовремено одличну отпорност на корозију. Спада у биокompatibilне материјале који се веома често користе у случајевима где је потребно остварити директни контакт између имплантата и чврстог ткива, односно кости.

Овај материјал најчешће се добија металургијом праха, при чему се величина честица креће у границама 45-100  $\mu\text{m}$ . Након тога се најчешће користи неки од термичких поступака, као што је изостатичко пресовање у топлом стању. Обрадивост овог материјала је веома добра и то при следећем режиму обраде: ниска брзина резања, велика вредност корака резања, умерена количина средства за хлађење и подмазивање, оштар алат, велика крутост обрадног система. Делови израђени од титана **класе 2** (слика 3.9) добро се спајају заваривањем, мада се током процеса мора водити рачуна о њиховој великој хемијској активности [17].



**Слика 3.9** Титан класе 2: а) фиксацијска плочица од чистог титана Класе 2, б) микроструктура чистог титана Класе 2, увећање 100X, в) микроструктура чистог титана Класе 2, увећање 200X [17]

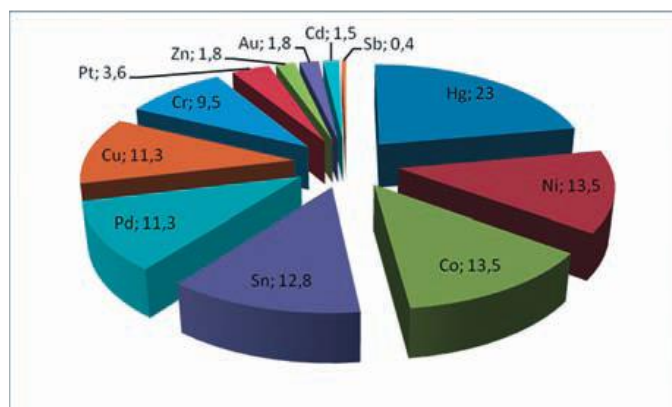
### 3.3.3.1 Титан и његове легуре

Титан и његове легуре представљају најчешће коришћене материјале за биомедицинску примену. Углавном се користе за замену и репарацију тврдог ткива, као што су вештачка рамена, вештачки кукови, завртњеве за фиксаторе, пејсмејкере, вештачка срца, итд. Комерцијално чист титан сматра се најбољим биокомпатибилним материјалом, јер има способност спонтаног формирања танког површинског слоја стабилног и инертног оксида. Главне физичке карактеристике титана су: низак ниво електрокондуктивности, велика отпорност на корозију, мала тенденција ка стварању јона у течним срединама, итд.

Чист титан и титанове легуре  $\alpha+\beta$  типа, укључујући и Ti-6Al-4V и Ti-6Al-4V ELI, првенствено су развијени као структурни материјали опште намене, нарочито у ваздухопловству, а тек касније налазе примену у биомедицини. Међутим, каснија истраживања су указала на токсичност  $\beta$  стабилизирајућег елемента – ванадијума. Због тога је ванадијум замењен другим  $\beta$  стабилизирајућим елементом, гвожђем или ниобијумом, који су много сигурнији за примену у живим организмима. Нарочито су у употреби Ti-5Al-2.5Fe и Ti-Al-7Nb легуре, које спадају у титанове легуре  $\alpha+\beta$  типа. На сличном концепту развијене су и друге биомедицинске легуре  $\alpha+\beta$  типа, као што су Ti-6Al-6Nb-1Ta и Ti-6Al-2Nb-1Ta. Затим су у праксу уведене и титанове легуре  $\alpha+\beta$  типа које не садрже ни V ни Al, а које садрже Zr или Sn. Као што је раније већ напоменуто, модул еластичности имплантата требало би да буде што је могуће ближи модулу еластичности кости, да не би дошло до атрофије костију. Модул еластичности титанове легуре  $\alpha+\beta$  типа Ti-6Al-4V много је мањи од модула еластичности нерђајућих челика и Co легура. Међутим, модул еластичности је и даље многоструко већи од модула еластичности кортикалне кости [17].

Модул еластичности титанових легура  $\beta$  типа знатно је мањи од модула еластичности титанових легура  $\alpha$ , као и  $\alpha+\beta$  типа, што је и главни разлог њиховог масовнијег коришћења. Од поменутих легура, у ASTM су регистроване легуре Ti-13Nb-13Zr и Ti-12Mo-6Zr-2Fe. Најновије биокомпатибилне титанове легуре садрже велики проценат Ta и Nb, чија је тачка топљења и специфична тежина много већа од титана, што условљава развој нових технологија ливења и ковања ових легура. У принципу, легирајући елементи морају да буду нетоксични. С друге стране, алергије на метале такође представљају значајан проблем. Примера ради, у Европи, око 20% особа женског пола и 4% особа мушког пола имају проблем са алергијама на никл. Оно што је такође евидентно јесте да се овај проценат повећава из године у годину. Алергије на метале проузроковане

су отпуштањем металних јона кроз телесне течности. Проценат алергија на поједине метале приказан је на слици 3.10.



**Слика 3.10** Статистички приказ алергија на поједине метале у процентима [17]

Када су у питању Ti легуре, Nb, Ta и Zr су најповољнији биокompatабини легирајући елементи. Легура која има способност да меморише облик, Ti-Ni, често је коришћена у прошлости, али се због великог садржаја Ni у последње време ређе користи. Цена обраде титанових легура је веома висока. Уколико се ове легуре добијају металургијом праха, цена се знатно смањује. Ова технологија има предност и над ливењем у калупима. Да би се избегла порозна структура синтероване легуре, користи се поступак изостатичког пресовања у топлотом стању [17].

### 3.3.3.2 Титанова легура Ti-6Al-4V

Ti-6Al-4V је највише коришћена титанова легура, како у медицини, тако и у другим областима (ваздухопловство, ауто-индустрија, бродоградња и сл.), нарочито у случајевима када је потребно обезбедити велику чврстоћу уз истовремено малу масу. С тим у вези на слици 3.11 приказана је употреба легуре Ti-6Al-4V у биомедицини.

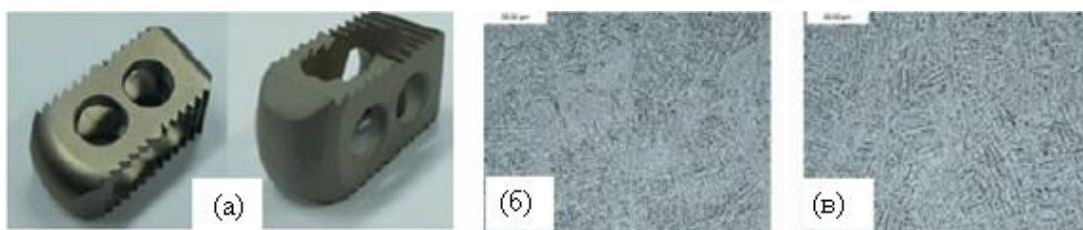


**Слика 3.11** Фиксација за кичму од титанове легуре [17]

Овај материјал показује одличну биокompatибилност. У медицини су имплантати и протезе од овог материјала веома чести. И ова легура добија се металургијом праха, уз пратећи термички поступак, нпр. изостатичко пресовање у топлотом стању. Као и чист титан и ова легура има добру обрадљивост (за исте препоручене режиме), као и добре карактеристике заваривања [17].

### 3.3.3.3 Титанова легура Ti-6Al-4V ELI (Ti64 Extra Low Interstitial)

Ова титанова легура је веома слична легури Ti-6Al-4V, са том разликом што садржи мањи проценат кисеоника, азота, угљеника и гвожђа. Овакав састав легуре обезбеђује бољу ковност и бољу чврстоћу. Веома је често коришћена легура за израду имплантата (нарочито у стоматологији). Има изузетно повољне механичке карактеристике и већу механичку чврстоћу од комерцијално чистог титана. Као што је већ напоменуто, новија испитивања указују на неповољни утицај алуминијума и ванадијума на развој Алцхајмерове болести, неуропатију итд. Такође, приликом међусобног контакта више металних елемената, елементи базирани на титану показују знатно хабање. То је и разлог зашто се ови имплантати користе тамо где отпорност на хабање није од примарног значаја. Једна од многих употреба ове легуре у биомедицини је и производња фиксатора за кичму (слика 3.12), [17].



*Слика 3.12 Титанова легура Ti-6Al-4V ELI: а) фиксација за кичму од титанове легуре Ti-6Al-4V ELI, б) микроструктура Ti-6Al-4V ELI, увећање 500X, в) микроструктура Ti-6Al-4V ELI, након термичке обраде, увећање 500X [17]*

### 3.3.4 Стоматолошки материјали

Биолошка подношљивост стоматолошких материјала процењује се кроз биофункционалност, бикомпатибилност и биодеградацију.

Биофункционалност материјала огледа се кроз способност обављања одређене функције кроз одређено време [12].

Биокомпатибилност је способност да се биолошки инертно понашају у организму. Они морају бити нетоксични за пацијента, терапеута и техничара. Не смеју иритирати орална и остала ткива, не смеју узроковати алергијске реакције и не смеју бити канцерогени [12].

Биодеградација материјала означава промене које настају на материјалу под утицајем средине у којој се налазе. За темељну оцену биолошке подношљивости и ризика, осим физиолошко-технолошких критеријума за материјале, морају се испитати токсичност, патолошки, алергијско-имунолошки и биохемијски утицаји. Протетски радови у устима подлежу корозијским променама, зависно од састава, микроструктуре, обраде, комбинацију легура, концентрацији електролита, хигијени уста, исхрани, деловању протеина, микроорганизама и температуре у устима [12].

Људски организам има више различитих механизма којима се покушава решити страних тела и макромолекула.

У стоматолошкој протетици, посебно у фиксној протетици, у технологији израде надоградњи, круница и мостова користе се бројне легуре. Протетске легуре морају испуњавати следеће захтеве:

а) механичко-хемијска својства:

- хомогена ситнозрнаста структура,
- самоотврдњавање након ливења и могућност оплемењивања,
- велике вредности чврстоће,
- могућност лемљења,
- постојаност на корозију,

б) техничка обрадивост:

- топљење помоћу пламена, електроотпорским загревањем и индукцијом,
- постизање нисковискозног растопа једноставном техником ливења,
- обрадивост стандардизованом техником рада,
- широку толеранцију обраде с минималним ризиком,
- економичност обраде,

в) прикладност за клиничку примену:

- клиничка индикација одређује тврдоћу, еластичност и истегљивост легуре,
- естетски прихватљива боја легуре,
- без штетног утицаја на здравље при обради,
- постојаност на корозију и
- биокомпатибилност [12].

**Стоматолошки амалгам** је легура направљена од течне живе и других чврстих металних легура Ag, Sn, Cu,.. Чврсте легуре се мешају са (течном) живом у механичком миксеру и коначно добијени материјал се ставља у унапред припремљену шупљину [12].

Злато (Au) и Au-легури су корисни метали у стоматологији (слика 3.13) због своје дуговечности, стабилности, и отпорности на корозију. Постоје Au-легури различитих састава. Мекше легуре садрже више од 83% злата и користе се за делове који нису изложени великом притиску. Тврђе легуре садрже мањи проценат злата и користе се за израду круница и навлака које се излажу већим притисцима. Златне пломбе се праве на два начина: обликовањем и ковањем.



**Слика 3.13** Метална златна круница [19]

Обликовање се изводи узимањем воштаног отиска од припремљене шупљине, прављењем калупа, на основу отиска, у гипсу (који толерише високе температуре) и ливењем златног одливка у калупу. У међувремену, пацијент има привремену плумбу. Au-легури се користе јер су им механичка својства далеко боља него код чистог злата, а

задржана је и отпорност на корозију због њиховог састава од 75% и више злата и осталих племенитих метала. Бакар, легиран са златом, значајно повећава његову чврстоћу, као и платина, али не више од 4% јер се тачка топљења легуре може знатно повисити. Сребро (Ag) компензује боју бакра. Коперницијум (Сп) се може додати у малим количинама ради снижења тачке топљења и чишћења од оксида који се формирају при топљењу [12].

Ковање се врши попуном шупљине чистим слојевима злата, који се стапају под притиском на одређеној температури, дифузијом атома из једног у други слој. Како је за то потребан веома близак контакт, посебно је важно да се слојеви не запрљају неким другим материјалима. Чисто злато је релативно меко, тако да је овај поступак ограничен на делове који не трпе веће притиске.

### 3.3.5 Остали метали

Поред наведених метала још неки метали су нашли примену као биоматеријали.

Тантал је тестиран на животињама и показао се као изузетно биокомпатибилан. С обзиром на његова лоша механичка својства и велику густину ( $16.6 \text{ g/cm}^3$ ) ограничен је на неколико примена као што су жице шавова за пластичну и неурохирургију и као радиоизотоп код тумора бешике.

Метали платинумске групе као што су Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Os су енормно отпорни на корозију али имају изузетно слаба механичка својства. Они се углавном користе као легуре за електроде као што су пејсмејкери, због њихове велике отпорности на корозију и низак праг потенцијала за електричну проводност. Због специфичних механичких својстава ови материјали нису погодни за имплантацију у ситуацијама где долази до већих оптерећења. То се односи на ортопедске импланте, а не и на интраокуларна сочива, па се платинске и платин-иридијумске жице употребљавају за фиксацију интраокуларних сочива за задњу капсулу сочива, као замена за најлонске петље код неких врста интраокуларних сочива [12].

Површинско побољшање металних легура као што су превлаке плазма спрејом, физичко хемијско отпаривање, имплантација јона и флуидно постављање постелице увелико се користе у индустрији. Биокомпатибилни импланти са превлакама као што су хидроксиапатит, оксидне керамике, биостакло, и угљенични пиролит су типично примењивани импланти. Главни проблем је одвајање превлаке од материјала и евентуално хабање интензивираним од стране одвојених превлака. Додатни трошкови овако превучених или јонизованих материјала додатно спречавају примену ових материјала у имплантологији осим ако ове технике не покажу невиђену супериорност у односу на неке третиране импланте.

## 3.4 Композитни биоматеријали

Композити се добијају комбиновањем два материјала, тако да се остваре својства које нема ниједан од два материјала појединачно. Композити могу имати необичну комбинацију крутости, чврстоће, мале густине, високе радне температуре, отпорности на корозију, тврдоће или проводности.

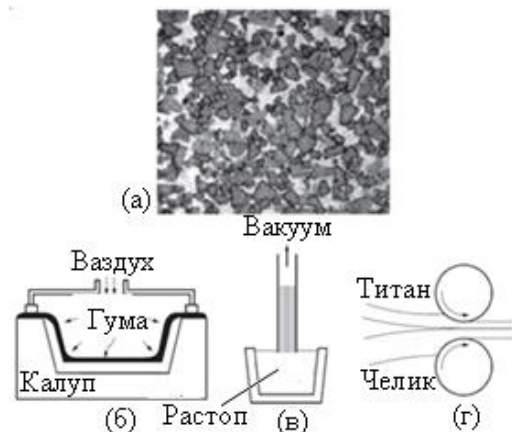
Композити могу бити комбинација компонената метал/метал, метал/керамика, метал/полимер, керамика/полимер, керамика/керамика или полимер/полимер.

По конструкцији, композити могу бити честични, влакнасти или слојевити. Честични композити се најчешће користе за израду брзорезних алата, док се влакнасти претежно користе као изузетни конструкциони материјали.

Композити се израђују специјалним техникама, зависно од врсте. Прво се израђују честице и влакна, а после се уграђују у матрицу, док се код слојевитих спајају слојеви две врсте материјала (слика 3.14) [12].

Матрица у композиту има већу пластичност и жилавост, док су честице, влакна или поједини слојеви повећане чврстоће и кртости. На тај начин, добија се материјал изузетне комбинације чврстоће, тврдоће, пластичности и жилавости, а уколико је матрица лака – и мале масе. Матрица спречава кретање дислокација, ланаца или пукотина из тврђег материјала кроз жилавију матрицу (зависно од структуре композита).

Постоји велики број врста и група композитних биоматеријала са различитим наменама. До сада је остварена синтеза композитних биоматеријала типа метал/метал, метал/полимер, метал/керамика, керамика/керамика, керамика/полимер, полимер/полимер као и све варијанте њихових комбинација. Композитни биоматеријали тренутно представљају најинтересантније биоматеријале са којима би се могла извршити репарација коштаног ткива. Посебно интересантну врсту представљају композитни биоматеријали на бази хидроксиапатита (НАр), јер он представља главни састојак природног коштаног ткива [12].

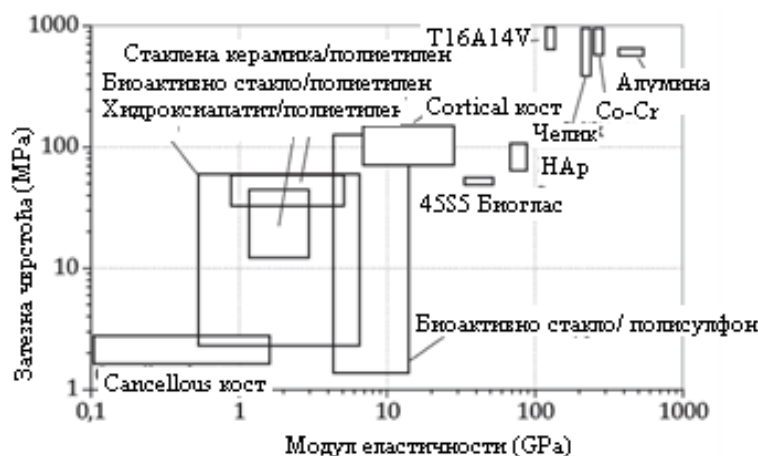


**Слика 3.14** Шематски приказ добијања композита: (а) структуре честичног композита кермета, добијеног пресовањем честица WC и праха Co изнад температуре топљења кобалта, који после очвршћавања чини кобалтну матрицу у кермету, (б) ливења под притиском влакнастог композита у полимерској матрици, (в) вакуумске инфилтрације растопљеног метала у влакнастом композиту са металном матрицом, (г) спајања ваљањем, на топло или хладно, два слоја метала у слојевитом композиту [12]

На површини биоматеријала преовладава НАр, чија концентрација се ка унутрашњости смањује у корист титана. Повећање механичких својстава НАр остварено је додатком  $\text{Ni}_3\text{Al}$  у прах НАр. Након хомогенизације праха НАр и  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , смеша је топло пресована на  $1100^\circ\text{C}$  а добијеном композиту испитана је савојна чврстоћа у зависности од удела  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . На основу добијених резултата, додатком 10%  $\text{Ni}_3\text{Al}$  остварено је максимално

повећање савојне чврстоће. НАр се може ојачати и металним влакнима, а таква врста влакнастог НАр /метал композита са 20–30% металних влакана, може да има јачину од 6-7,4 МПа [12].

На слици 3.15 приказана је зависност модула еластичности од затезне чврстоће, различитих група композитних биоматеријала, одакле се уочава да су НАр/полимер композити блиски са својствима природном коштаном ткиву.



Слика 3.15 Модул еластичности и затезна чврстоћа различитих композитних биоматеријала [12]

Детаљни преглед примене композитних биоматеријала дат је у табели 3.4

Табела 3.4 Примена композитних биоматеријала [12]

| Материјал              | Примена                             |
|------------------------|-------------------------------------|
| Хидроксиапатит-полимер | Коштани имплантати                  |
| Угљенични композити    | Ортопедски и зубни имплантати       |
| Инјектабилни композити | Реконструкција тврдог и меког ткива |
| Нано-композити         | Минимална иритација имуног система  |

### 3.5 Паметни биоматеријали

Под појмом "паметни" мисли се на материјале који препознају околне услове (температуру, механичко напрезање, хемијско деловање, електрично или магнетно поље, светлост и др.) и мењају своју микроструктуру и својства. За природне материјале то није новост. Нпр. дрво је способно само ојачати под деловањем механичког оптерећења или оздравити ако дође до оштећења. Око 100 година познат *Hadfield*-ов челик са 1% С и 12% Мп је први вештачки паметни материјал. Код овог релативно меког аустенитног челика долази до отврдњавања услед локалне трансформације у мартензит, због високих специфичних притисака при трењу или ударању. Сличан феномен је познат код полипропилена где на врху микропукотине долази до пластичне прерасподеле хеликалних молекула и заустављања раста пукотине [12].

Следећа фаза развоја обухвата материјале за сензоре и актуаторе. Материјали за сензоре су способни трансформисати неку величину у друго лакше мерљиво својство.

Најстарији су нпр. термоелементи који претварају температуру у електрични напон или мерне траке које претварају деформацију у електрични отпор. Актуатори могу извести помаке и/или изазвати (поднети) оптерећење, а могу бити активирани променама магнетног и електричног поља или температуре.

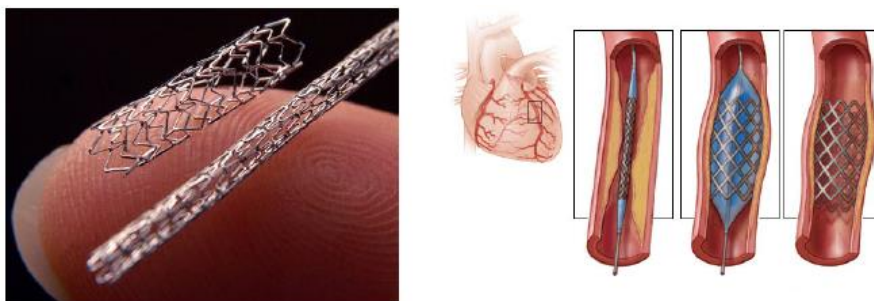
Фероелектрични (FE) и феромагнетни (FM) материјали заједно са легурама са ефектом памћења облика (Shape Memory Alloy - SMA) имају фазне трансформације при нижим температурама повезане са променом запремине и облика. Деформације су узроковане и ограничене дисторзијом кристалне решетке смањењем запремине у магнетном пољу, (FM материјали), смањење запремине у електричном пољу, (FE материјали) или кристалографским смицањем (SMA). Ови ефекти ограничавају величину промене облика.

Пиезоелектрични материјали (PE) су прикладни за сензоре у условима механичког оптерећења и деформација. Максимални пиезоелектрични ефекат зависи од горње границе допуштеног механичког оптерећења (чврстоћа код керамике и пузање код полимера). Развој SMA легура започиње са легурама типа Ni-Ti а касније се откривају тернарне легуре на бази Cu: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al и Cu-Al-Be (+ 0,5 %Si и мале додатке Cr, V, Mn или Ti), као и остале легуре на бази гвожђа [12].

Понашање SMA одређено је са три могућа ефекта памћења облика:

- 1) једносмерни ефекат (псеудопластичност), наступа привидна релативно велика пластична деформација под деловањем напрезања. Будући да је деформација последица мартензитне структуре, загревањем долази до повратног претварања и деформација ишчезавања;
- 2) двосмерни ефекат, деформација је последица промене температуре, али се легура пре мора извежбати, (научити);
- 3) псеудоеластичност, материјал се након структурне трансформације изазване напрезањем знатно деформише при константном напрезању. Након растерећења деформација у потпуности ишчезава. За актуаторе се најчешће раде SMA са двосмерним ефектом јер промена облика наступа при загревању и при хлађењу [12].

Код легура FeNiCoTi и FeMnSi фазне трансформације су повезане са значајном променом запремине. Оне се користе за примене са једносмерним ефектом, као што су нпр. цевне спојнице, елементи за пригушење вибрација, али не за актуаторе где су нужне понављане трансформације. У Јапану се појавио нерђајући Cr-Ni-Mn-Si челик са ефектом памћења облика (Shape Memory) за који се предвиђа примена за спојнице цеви, квачице, затвараче, опруге и температурске сензоре, у агресивној околини.



Слика 3.16 Стент од SMA легуре [12]

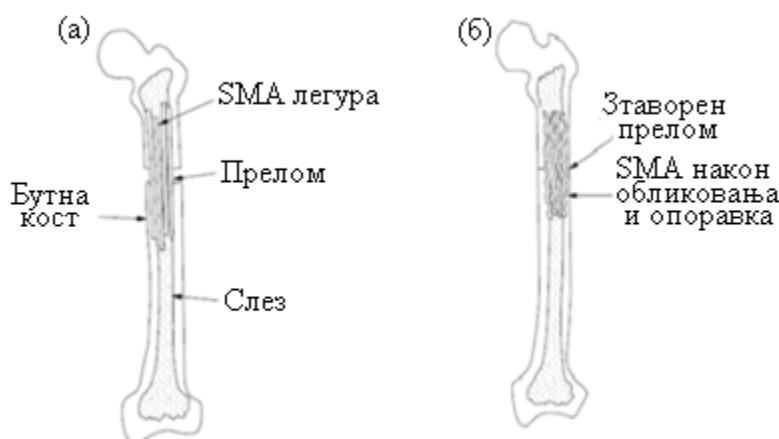
Данас се све више истражују и умрежени полимери где се ефекат памћења облика остварује преко формирања двоструке мреже молекуларних ланаца. У примену су највише уведене SMA легуре и то за: електричне спојнице и прекидаче, термостате, опруге, спојнице цеви за високе притиске, спајање композитних материјала, мобилне телефонске антене, ортодонске направе, подупираче (стендове) унутар крвних судова (слика 3.16) и простате, водеће жице катетера, фиксаторе кичме [12].

Наредни циљ је израда интелигентних конструкција са задатком обављања посебних функција под утицајем спољашњих "надражаја", нпр. паметни сензори и актуатори уграђени у мостове или крила авиона где могу реаговати на прекомерне деформације или појаву пукотина, или као делови различитих биомедицинских помагала (нпр. вештачка шака) и сл.

Примена биомедицинских паметних материјала може се поделити у три категорије:

- импланти и стенови, као што су кости (слике 3.17 и 3.18), плоче и игле,
- хируршки и зубарски инструменти као што су ортодонски фиксатори (слика 3.19) и хватаљке за биопсију и
- уређаји и инструменти за медицински преглед као што су ултразвучни апарати.

За примену прве категорије (слика 3.16) неопходан је строго биокомпатибилан материјал јер се имплантује у тело на дужи период. Међу многим традиционалним материјалима укључујући метале, легуре, керамике, које су комерцијално доступне само ограничен број се тренутно користи као биоматеријал у медицини и стоматологији. Примена друге категорије захтева одлична механичка својства као и биокомпатибилност. Трећа категорија се углавном користи као претварачи. Међу паметним материјалима, Ti-Ni паметне легуре које памте облик (SMA-Shape Memory Alloy) су привукле највише пажње у биомедицинским применама и користе се као у првој и другој категорији управо због њихове биокомпатибилности и механичких својстава (слика 3.17).



**Слика 3.17** Кунстерово сажна игла, примена SMA у ортопедији, а-пре загревања, б-након загревања [12]

Испитивање SMA биоматеријала почело је клиничким испитивањима на животињама. Прва примена SMA биоматеријала била је плоча која се користила при

прелому кости (слика 3.18). Сада је примена SMA далеко већа и користи се не само у ортопедији већ и у стоматологији и шире.



**Слика 3.18** Фиксација кости помоћу SMA [12]

Од свих својства ових материјала, биокомпатибилност, што значи способност тела да прихвати страни материјал, је најзначајнија за ову врсту импланата. Друга веома важна својства укључују супереластичност, меморија облика, хистерзис и велика заморна чврстоћа.

**Биокомпатибилност** ових материјала је од виталног значаја за употребу протеза и импланата у медицини и зубарству. Биокомпатибилност ових материјала значи да је материјал нетоксичан за све време боравка у организму. Пошто сви материјали изазивају ефекат страних тела у организму степен биокомпатабилности се односи у којој мери се примењује овај материјал [12].

Због својих ригорозних захтева својстава и биокомпатибилности, само три материјала су квалификована за ову употребу (SMA): Fe-Cr-Ni, Co-Cr и Ti-Al-V. Изведена су истраживања на Ti-Ni легурама и установљено је да Ti-Ni легуре имају изванредан отпор према корозији због формирања пасивног оксидационог слоја титана ( $\text{TiO}_2$ ) сличне онима које су нађене на титановим легурама. Овај оксидни слој повећава стабилност површинског слоја штитећи чврсти материјал од корозије и креира физичку и хемијску баријеру од Ni оксидације.

**Ефекат памћења облика.** Недеформисани SMA могу запамтити њихов оригинални облик пре деформације и може се опоравити након загревања ако се пластична деформација одвија у мартензитној фази. Опоравак облика је резултат трансформације од ниско температурског мартензита до високо температурске аустенитне фазе када је загрејан [12].

Ефекат памћења облика олакшава да се размести SMA апарат у телу и омогућава да се створи преднапон после примене, када је то потребно. SMA су први у компактном стању током распоређивања, а затим су поново враћени у њихов првобитни облик загревањем. Уколико је температура фазне трансформације већа од телесне температуре, SMA је обично грејан врућом водом или магнетним пољем високе фреквенције. У скоријим студијама ефекат памћења облика се користио за функције актуатора у медицинској примени као што је уретрални вентил и вештачки сфинктер.

**Супереластичност.** SMA испољава супереластичност када је у аустенитној фази. Супереластичан уређај, имплант, може да обезбеди константан притисак, напон, чак и ако је притиснут део, током времена ослабио у незнатном износу. Са друге стране уређај направљен од нерђајућег челика ће драстично попустити уколико дође до деформисања дела. Најбољи пример овакве примене је ортодонтски лук који је уједно био и прва примена овог материјала у поменутој области, (слика 3.19).



*Слика 3.19 Примена SMA у стоматологији [12]*

Још један добар пример примене ових својстава је употреба супереластичних оквира за наочаре. Ови оквири су постали јако популарни у САД, ЕУ и Јапану па су се могли наћи у скоро свим оптичким радњама. Ови оквири се могу уврнути без проблема за скоро 180° али још важније својство ових рамова је то да обезбеђују константан и удобан притисак на глави. Не само да је битна карактеристика да одговара већ и да при мањим или релативно већим деформацијама и увијањима не изазива неугодност код носиоца. Својство супереластичности је такође битно код постављања стентова. Стентови, који се праве од нерђајућег челика су намењени да се рашире у крвном суду којем прети зачепљење тако што се балон који је постављен унутар стента рашири и пластично деформише стент, рашири га. Ti-Ni стентови могу бити и саморашириви [12].

## 4. ЗАВАРЉИВОСТ МЕТАЛНИХ БИОМАТЕРИЈАЛА

Заварљивост је комплексна технолошка карактеристика материјала којом се углавном изражава утицај процеса заваривања на заварени спој и његово понашање у топлотном и деформационом смислу у току и после заваривања. Стога се може рећи да појам заварљивости одређује релативну способност материјала да ствара заварене спојеве одабраном технологијом заваривања а да изведени спојеви удовољавају свему што се од њих тражи у радним условима. То значи да, нпр. при РЕЛ (ручном-електролучном) заваривању, материјал заварљив овим поступком може образовати спој чија су тражена својства приближно једнака својствима завариваног материјала. Тражена својства своде се на испуњавање техничких услова који се односе на механичка, структурна и хемијска својства метала шавова и зоне око шавова и споја у целини [20].

### 4.1 Појам и дефиниција заварљивости

С обзиром на комплексност заварљивости, дефиниције и оцене, подела на уже појмове олакшава проучавање и оцену погодности материјала за одређене заварене конструкције. Стога се посебно разматрају металуршка, конструкциона и технолошка заварљивост.

**Металуршка заварљивост** материјала зависи од низа фактора: хемијског састава, структуре, начина производње материјала, садржаја гасова и неметалних укључака итд. При томе ова заварљивост обухвата све металуршке промене у материјалу настале дејством топлоте унете при заваривању. У току процеса заваривања може доћи до недопуштеног снижења механичких и технолошких својстава споја, нарочито у зони око шавова, што значи да код материјала рђаве заварљивости могу настати знатне промене хемијског састава, прслине, тврде и крте структурне компоненте и сл., све зависно од датог случаја [20].

Утврђено је да су метали и легуре незаварљиви са металуршког аспекта када се њихови саставни хемијски елементи међусобно не растварају у чврстом агрегатном стању већ образују тврда и крта хемијска једињења.

Насупрот томе, металуршки су заварљиви сви хомогени метални материјали који стварају чврсте растворе и нееутектичке или еутектичке смеше, односно сви материјали који поседују металуршку заварљивост могу се успешно заварити применом одговарајућег поступка и технологије заваривања.

**Конструкциона заварљивост** показује утицај низа параметара на решења заварених елемената конструкције, нпр. дебљине, врсте, броја и распореда споја, величине шавова и њихове расподеле, итд., које конструктор поставља пројектним захтевом за дату конструкцију зависно од начина оптерећења и других радних услова [20].

**Технолошка заварљивост** обухвата утицај технолошких параметара на заварени спој, нпр. додатног материјала, поступка заваривања, линијске енергије заваривања, брзине хлађења, итд. При том се цени да ли се технолошки поступак изводи без тешкоћа или се морају применити посебне мере (предгревање, жарење, рад у специјалним атмосферама), а оцена се даје према предузетим мерама и постигнутим својствима споја [20].

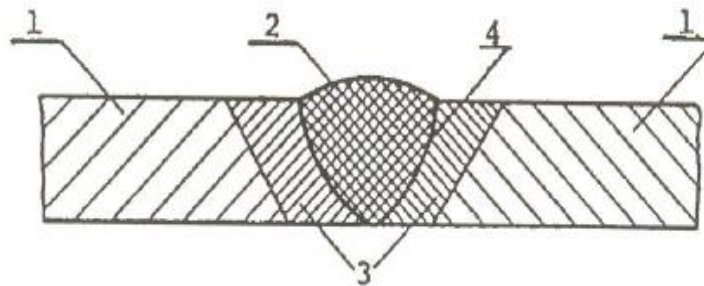
Са оперативног аспекта који се односи на понашање неког материјала у току заваривања или наваривања, они се оцењују као "добро заварљиви" када је шав чист и хомоген, тј. када се основни и додатни материјал стапају у хомогену легуру, а при том се топе без тешкоћа, без прскања и појаве прслина, гасних мехурова и других грешака.

Нечистоће на страницама жлеба и околине: прљавштине, масти и уља, коварине и слично, погоршавају оперативну заварљивост па је неопходно да се све споменуте одстрани из зоне топлјења у оквиру припреме за заваривање.

Општа заварљивост стога представља глобалну оцену појединачно објашњених појмова заварљивости при чему се узима у обзир већи број фактора за оцену квалитета - основни и додатни материјал, заваривачки рад, карактер напрезања у шавовима и у близини концентратора напона, који су променљиви од случаја до случаја. При процени склоности споја ка кртом лому, битан критеријум је да ли је спој способан да све велике сопствене напоне смањи на допуштену вредност тако што се пластично деформише [20].

Оцена заварљивости метала и легура своди се на то да се предвиде својства заварених спојева после заваривања. Коначна својства за дати материјал и технологију зависе од процеса и појава који се дешавају и настају у основним зонама завареног споја (слика 4.1):

- у шаву (слика 4.1-2), где се материјал потпуно топи и меша са додатним материјалом а затим очвршћава,
- у прелазној зони - зони стапања (слика 4.1-4) - полуистопљеног материјала,
- у зони утицаја топлоте (ЗУТ-у)-(слика 4.1-3), где се основни материјал у чврстом агрегатном стању различито понаша због неједнаких максималних температура и брзина хлађења у појединим тачкама ЗУТ-а [20].



**Слика 4.1** Основне зоне сучеоно завареног споја [20]

Многи процеси и промене које настају у овим зонама непосредно се не могу запазити, већ се о њима суди само испитивањем већ изведених спојева, односно оцењује се склоност материјала ка образовању прслина, склоност према кртом лому, старењу и слично.

Из изложеног се може закључити да је при заваривању одређеног материјала потребно утврдити:

- како се материјал понаша за време заваривања усвојеним технолошким поступком,
- како се заварени спој понаша у најнеповољнијим условима заваривања.

То значи да се од завариваног материјала тражи добра заварљивост и поузданост споја, односно да су завари компактни и спојеви непрекидни, а шав и његова околина довољно јаки и пластични да издрже и сва напрезања у процесу заваривања, тј. да поседују одговарајућу технолошку чврстоћу и да издрже непредвиђена пренапрезања у току рада.

Образовање одређене врсте структуре у завареном споју условљено је кинетиком кристализације и преображајима унутрашње грађе све зависно од услова заваривања, хемијског састава основног и додатног материјала и стања растопа.

Стога за неке материјале (лив, бакар), металуршка заварљивост не одређује у потпуности могућност добијања заварених спојева који ће удовољити захтеву глобалне заварљивости. Из разлога што се метал шава и зона око шав, и поред добре металуршке заварљивости, могу знатно разликовати од основног материјала и што могу имати веома неповољна својства.

Зато ће и при задовољавајућој металуршкој заварљивости, тек, технолошка заварљивост окарактерисати способност основног материјала да се са одабраном технологијом остваре тражена својства и компактан спој. То доказује да се метали који имају добру металуршку заварљивост могу заварити избором одговарајућег поступка, тј. технологије.

Из до сада познатих сазнања за оцену и дефиницију заварљивости запажа се да нема униформних и експлицитних дефиниција, овог за праксу важног својства. Може се зато, као пример, навести најраспрострањенија дефиниција заварљивости Међународне организације за заваривање која гласи: *"Метални материјал се сматра, на одређени начин заварљив, ако помоћу заваривања, при коришћењу одговарајуће технике спајања настају јединствени метални спојеви, који испуњавају захтеве, који се постављају за својства локалних шавова и њихов утицај на чврстоћу конструкције"* [20].

Глобални смисао ове дефиниције и других дефиниција је да су непотпуне и недовољне за праксу што упућује на даља истраживања заварљивости посебно из аспекта поузданости. То је разумљиво, јер је заварљивост комплексан појам и својство зависно од материјала и његовог понашања у току и после заваривања, а такође и од технолошког поступка заваривања, као и од врсте заварене конструкције. Из наведеног се запажа да за оцену заварљивости треба увек узимати у обзир узајамну везу (1) *конструкције* (крутост, дебљина, врста споја), (2) *материјала* (погодност за заваривање) и (3) *технологије* (могућност заваривања). Због повезаности ових чиниоца производног система није увек могуће заварљивост оценити само једном врстом практичних проба заварљивости, па се за челике уводе допунски показатељи који се односе на:

- структуру,
- компакност,
- механичка својства и друго [20].

У пракси су уобичајена два приступа за оцену заварљивости:

- процена задовољавајућих вредности показатеља заварљивости за испитани облик споја, материјал и начин заваривања (тестирање материјала),
- избор услова и других мера при заваривању да би се реализовали задовољавајући резултати (потврда технологије).

Овим приступима одређују се поједини видови заварљивости и доносе оцене о погодностима и могућностима заваривања испитиваног материјала одређеном технологијом. Најважнији критеријум за оцену заварљивости је непрекидност, тј. метални континуитет завареног споја, који може бити нарушен присуством прслина одређене величине и распореда. Према механизму настајања прслине могу бити:

- вруће (топле),
- хладне,
- ламеларне и
- прслине жарења.

Поред наведеног критеријума хомогености, битан је и критеријум оцене механичких својстава:

- тврдоће завареног споја (укључујући метал шава, ЗУТ и ОМ),
- својства чврстоће,
- ударне жилавости [20].

Вредности тврдоће и затезне чврстоће, као међусобно линеарно зависне величине, користе се као једноставан показатељ заварљивости јер њихиво повећање указује на смањење пластичности и ударне жилавости, односно погоршане заварљивости.

Ударна жилавост најосетљивије указује на промене технологије и/или заваривања, које се нарочито испољавају у ЗУТ-у, па се као критеријум најчешће усваја оцена заварљивости испитивањем жилавости (нпр. проба Чабелке) [20].

#### 4.1.1 Методе за испитивање заварљивости

У практичним условима нема "идеалне заварљивости", тј. не може се ни једном методом заваривања добити спој потпуно истих својстава у шаву, ЗУТ-у и основном материјалу.

Како се стварна заварљивост разликује од идеалне, због неизбежних промена својстава насталих при заваривању, то је неопходно проценити граничне величине неких показатеља заварљивости.

Према многим препорукама полазна основа за процену заварљивости непознатог материјала, јесте одређивање хемијског састава и механичких својстава, у том смислу користе се:

1. рачунарске и емпиријске методе и
2. практичне пробе заварљивости.

Рачунарске и емпиријске методе заснивају се на израчунавању тзв. хемијски еквивалентног угљеника –  $CE$ , који исказује познату чињеницу да се повећањем садржаја угљеника у челику погоршава заварљивост.

Практичне пробе заварљивости односе се на испитивање механичких својстава материјала, као и његове склоности ка прслинама.

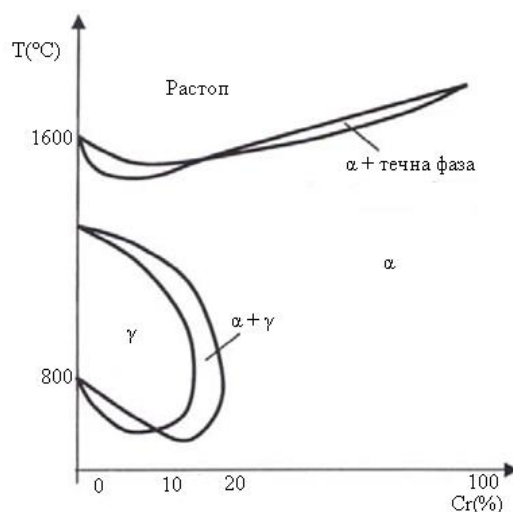
Подаци потребни за оцену заварљивости наведеним методама су:

- хемијски састав материјала,
- дебљина, тип и понекад крутост завареног споја и
- начин заваривања [20].

## 4.2 Заварљивост нерђајућих челика - опште напомене о нерђајућим челицима

Челицима отпорним на корозију сматрају се високолегирани челици који су корозионо постојани, односно отпорни на утицај атмосфере или агресивних средина. Корозиону постојаност ови челици обезбеђују формирањем танке опне хромовог оксида на својој површини, при чему је формирана опна херметична и штити метал од даље оксидације. Минимална потребна количина хрома при којој челик добија нерђајућа својства је 12% [21].

Хром као легирајући елемент представља изразити  $\alpha$  стабилизатор (проширује  $\alpha$  област гвожђа). Дијаграм стања гвожђе-хром дат је на слици 4.2. При количини хрома изнад 13% челик нема никаквих фазних трансформација и исти задржава феритну микроструктуру и при великим брзинама хлађења, односно челик није подложен каљењу. При загревању оваквих челика долази до раста зрна и погоршања механичких својстава, чија се величина задржава без обзира на брзину хлађења. Поред хрома легирајући елементи нерђајућих челика су и: Ni, Mn, Si, Mo, Nb, Ti, V, W, Al итд [22].



Слика 4.2 Приказ дијаграма стања гвожђе-хром [22]

У додиру са агресивним срединама челици трпе одређене промене тј. корозију. Степен корозије, пре свега зависи од хемијског састава и структуре челика, карактера агресивне средине, температуре те средине и других услова експлоатације. Корозија метала може бити хемијска и електрохемијска [23].

Хемијска корозија представља процес образовања хемијских једињења при директном дејству агресивне средине са металом.

Електрохемијска корозија представља процес растварања метала у електролитима, а као електролити могу бити различите киселине и њихови водени раствори, базе и њихови раствори, раствори соли а такође и вода.

Постоји још неколико видова корозије од којих су најзначајније за праксу хемијска, међукристална, структурна и тачкаста. Најчешћа и најопаснија је међукристална корозија. Корозионо постојани челици поседују отпорност према набројаним облицима корозије.

### 4.2.1 Подела нерђајућих челика

Нерђајући челици се према распореду угљеника у кристалној решетки гвожђа деле на: **феритне, аустенитне, мартензитне и таложно ојачане.**

**Феритни челици** садрже веома мало угљеника, а  $Cr > 12,5\%$  јер је услов за корозиону отпорност да садржај хрома износи најмање 12%. Не отврдњавају термичком обрадом (низак проценат C), већ ојачавају прерадом на хладно као на пример ваљањем, дубоким извлачењем и слично. Ови се челици најчешће испоручују у облику цеви, профилисаних цеви, дебelih лимова, трака, профилисаних носача и жица [24].

**Аустенитни челици** имају површински центрирану кубну решетку за разлику од просторне код феритних челика. Као група аустенитни челици се често називају 18-8 јер садрже око 18% хрома, 8% никла и веома мали проценат угљеника. Стога не отврдњавају термичком обрадом, већ у великој мери ојачавају прерадом на хладно. За ту прераду су веома погодни јер имају велику резерву пластичности дефинисану разликом између техничке границе течења и јачине на кидање. Аустенитни челици могу да садрже и мање никла али са додатком мангана што их чини јефтинијим. Са гледишта заваривања значајно је да при хлађењу са веома високих температура уместо да се закале, аустенитни челици постају меки и веома пластични. Одликују се изузетно великом способношћу обликовања деформисањем (велика истегљивост) па се често сложени облици израђују дубоким извлачењем. Аустенитни челици се примењују у хемијској индустрији, у грађевинарству за украсне архитектонске елементе, у прехрамбеној индустрији, за кухињски прибор и слично [24].

**Мартензитни челици** садрже 12-17% хрома и 0,15-1% угљеника што омогућује постизање мартензитне структуре чак и при спором хлађењу из аустенитног фазног подручја. Да ли је неки челик феритни или мартензитни тешко је закључити само на основу садржаја хрома и угљеника. Зато се користи израз  $[\%Cr - 17 \times \%C]$  који даје вредност већу од 13 за феритне челике, а мању од 13 за мартензитне челике. При термичкој обради мартензитни челици понашају се слично угљеничним и ниско легираним челицима. После термичке обраде неки мартензитни челици достижу напон течења и 1380 МПа, а јачину на кидање 1930 МПа, али им корозиона отпорност, и способност пластичног обликовања далеко заостаје иза феритних и аустенитних челика. Примењују се за разне машинске делове (осовине за пумпе, вентиле, куглице за лежишта), ножеве за љуштење дрвета, ловачке ножеве, хирушки прибор (слика 4.3), скупочени прибор за јело и слично [24].



Слика 4.3 Хирушки прибор од мартензитног челика [12]

Таложно ојачани челици су такође легуре хром-никла намењене углавном за зупчанике, ексцентре, делове за авионе, турбине и нарочито космичку технику.

#### 4.2.2 Основне специфичности заваривања нерђајућих челика

За заварене конструкције у енергетици и хемијској индустрији највише се примењују: аустенитни челици 18Cr-Ni, 20Cr-10Ni, 20Cr-Ni, ватроотпорни челици 20Cr-12Ni и челици термо постојани на високим температурама 25Cr-20Ni.

При производњи предмета, конструкција и опреме од аустенитних челика отпорних на корозију, претежно се примењује ручно и механизовано (под прахом у атмосфери заштитних гасова) и електролучно заваривање. За посебно одговорне предмете упоредо са електролучним заваривањем користи се и заваривање електронским снопом, дифузионо заваривање, заваривање плазмом и други поступци заваривања. Аустенитни челици велике дебљине изводе се заваривањем под троском [23].

Гасно заваривање и заваривање угљеном електродом не препоручује се с обзиром на низ битних недостатака а пре свега због опасности повећања угљеника у металу шави и зони утицаја топлоте [23].

Врста челика и технологија заваривања, одређују се зависно од услова у којима ће се експлоатисати предмет.

Када се челик користи као материјал отпоран на корозију, главни захтев који мора да задовољи заварени спој јесте отпорност метала шави и зоне утицаја топлоте према међукристалној и општој корозији у течном медијуму као и отпорност према корозионом прскању [23].

Ако се од челика прави апаратура за кисеоничке станице или резервоаре за складиштење и транспорт компримованих гасова (кисеоник, азот, водоник) најважнији услов радне способности завареног споја је висока пластичност (ударна жилавост) метала шави на ниским температурама све до  $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отпорност шави на корозију овде је факултативни захтев [23].

Када се челик користи за предмете који раде при комбинованом дејству повишених температура и кородирајућег медијума важно је да заварени спој упоредо са корозионом отпорношћу не буде подвргнут процесу повећања кртости у току дуготрајне експлоатације [23].

У низу случајева важан захтев је способност метала да се одупре разарајућем дејству врућих гасова. Поред набројаних захтева постављају се и посебни захтеви за заваривање. Важно је нагласити да грешке у шавовима у челицима представљају потенцијална жаришта корозионог лома, из разлога што је челик и метал шави чистији, већа је њихова отпорност према корозији.

Корозиона отпорност ситнозрнастих челика и заварених спојева већа је него код крупнозрних. Због тога су деформисани челици бољи од ливених, шавови са ситном структуром, нпр. електролучни, бољи су од крупнокристалних изведених заваривањем под троском [23].

### 4.2.3 Специфичности са аспекта корозије заварених спојева нерђајућих челика

Аустенитни челици и заварени спојеви склони су неким облицима корозионог лома, од којих су главни:

- међукристални,
- општи под дејством течног медијума,
- корозионо прскање.

Међукристална корозија јавља се под дејством температура 500-800 °C на челике односно заварене спојеве или при спором хлађењу ових челика и спојева од 900-1000 °C. У процесу заваривања секције метала у зони утицаја топлоте подвргавају се топлотном дејству у области наведених температура и тамо може да се развије међукристална корозија [23].

За спречавање међукристалне корозије примењују се следеће методе:

1. Смањује се садржај угљеника у челику и шавовима до границе растворљивости 0,02-0,03%.
2. Легира се челик (шавови) елементима: титаном, ниобијумом, танталом, цирконијумом, ванадијумом, који имају већи афинитет према угљенику него хром. Ово се постиже применом одговарајућих жица и електрода при заваривању.
3. Заварени спојеви се подвргавају каљењу на 1050-1100 °C при чему је обавезно брзо хлађење и стабилизирајуће жарење у току 2-4 h на 850-900 °C.
4. Повећава се у шавовима садржај ферита од 20 до 25% допунским легирањем хромом, и елементима као што су силицијум, алуминијум, ванадијум, молибден и волфрам. Ово се такође постиже применом одговарајућих жица за заваривање.

Варијанта међукристалне корозије, јавља се на уском појасу дуж шавова непосредно уз линију спајања. Обавезан услов појаве овог облика корозије је прегревање челика у зони утицаја топлоте до температуре преко 1200-1250 °C и поновно топлотно дејство на овом подручју критичних температура од 500-800 °C [23].

Мере за спречавање ове варијанте међукристалне корозије су:

1. Смањење садржаја угљеника у челику и шавовима до 0,02-0,03%.
2. Легирање челика и шавова стабилизујућим елементима: титаном, ниобијумом.
3. Примена низа технолошких мера усмерених на елиминисање или смањење прегревања метала у зони утицаја топлоте (заваривање кратким луком, заваривање следећег слоја после потпуног хлађења претходног, заваривање слоја изложеног агресивном медијуму, хлађење завареног споја са стране предходно завареног шавова и др.).
4. Каљење заварених спојева или стабилизирајуће жарење.

Општа корозија под дејством течног медијума шавова или зоне утицаја топлоте јавља се као дејство агресивног реагенса [23].

Са гледишта заваривања основни метод борбе са овим обликом корозије је заваривање предмета шавовима идентичним са основним материјалом по саставу и правилни избор режима термичке обраде.

Корозионо прскање челика заварених спојева настаје као резултат комбинованог дејства затежућих напона и агресивних реагенса, а посебно медијума са садржајем хлорида, морске воде, неких киселина, итд. Корозионом прскању су склони претежно стабилноаустенитни челици. Мере за борбу са корозионим прскањем аустенитних челика и заварених спојева су:

1. повећање садржаја никла преко 40%,
2. стварање двофазне структуре: аустенитно-феритне и
3. спречавање кривљења и хладне деформације завареног предмета који изазивају појаву затежућих напона у појединим деловима метала.

#### 4.2.4 Технолошке специфичности заваривања нерђућих челика

Прегревање и виšekратно загревање завареног споја челика отпорних на корозију, не сме се дозволити. У случајевима када заварени предмет не може да се подвргне каљењу или стабилизацији (уз обавезно накнадно брзо хлађење, нпр. на ваздуху), заваривање мора да се изводи при најмањој енергији и при максимално могућој брзини [23].

Редослед полагања шавова мора по могућности да се одређује тако да се шав изложен агресивној средини изводи на крају [23].

Исто тако, треба увек давати предност механизованим поступцима заваривања, уколико могућност непрекидног извођења датог шава једним уређајем своди на минимум опасност од корозије оних секција шавова где поновно успостављање лука изазива непожељно топлотно дејство на метал шавова и зону утицаја топлоте. Једнослојни једностранни шавови због тога су бољи од обостраних [23].

Уколико отпорност на корозију метала шавова директно зависи од његовог хемијског састава и садржаја феритне фазе, одржавање константног фазног и хемијског састава шавова је главни услов за постизање квалитетног завареног споја аустенитних челика отпорних на корозију. У овоме лежи још један узрок потребе оријентације на механизоване конструкције заваривања, који могу да обезбеде стабилност режима заваривања, дубину уваривања основног материјала и легирање растопине. При ручном електролучном заваривању, не могу да се избегну колебања дужине лука и одговарајућа колебања састава и својстава метала шавова [23].

Исто тако треба предузимати мере против падања капи додатног материјала и растопине на основни материјал. Капи представљају потенцијално жариште неке кристалне корозије и корозионог прскања или појаве међукристалних прслина у основном материјалу на месту приваривања капи [23].

Корозиона отпорност аустенитних челика и заварених спојева доста је одређена стањем њихове површине. Полирани челици имају већу отпорност према корозији под дејством течних медијума. Шав са глатком фином пахуљичастом површином ситних набора бољи је по општој корозионој отпорности шавова од шавова који има грубу неравну површину. У овоме лежи још једна предност механизованог заваривања, а посебно заваривања под прахом, над ручним електролучним заваривањем и предност заваривања у

заштитној атмосфери аргона или хелијума над заваривањем у угљендиоксиду или незаштићеним луком. Набори, удубљења између набора, зазори или непроверен корен који су у додиру са агресивном течностју представљају могућа жаришта за развој концентрисане напонске корозије. Из ових разлога у завареним конструкцијама од нерђајућег челика отпорних на корозију апсолутно нису допуштени затворени сучеони спојеви или спојеви са поткореном плочицом која остаје, ако се корен шава налази у додиру са агресивном средином. Овде безусловно имају предност сучеони спојеви са потпуним проваривањем корена. Ако је приступ корену шава отежан или немогућ, на пример у спојевима цевовода, потребно је оријентисати се на заваривање у заштитним гасовима са уметачима који се потпуно топе [23].

При заваривању вишеслојних шавова не мора да се попуњава читав пресек жлеба металом који има потребну отпорност против међукристалне корозије. Довољно је, ако површински слојеви који су у додиру са агресивном средином имају отпорност против међукристалне, опште корозије [23].

Исто тако, не дозвољава се оштећење површина челика и шавова. Зато је недопустиво успостављање лука изван шава.

Посебну пажњу треба обратити на квалитет причвршћивања кабла за заваривање за основни материјал. Услед лошег контакта између кабла и предмета аустенитни челик сагорева и топи се. На овим местима, која су често обогаћена гвожђем или бакром, неизбежно се јављају жаришта корозије [23].

Сви аустенитни челици имају велики омски отпор и ниску топлотну проводљивост. Зато је неопходно њихово заваривање изводити са смањеним слободним крајем електроде, у поређењу са обичним челицима где се при ручном заваривању примењују скраћене електроде.

Ниска топлотна проводљивост условљава велико кривљење заварених конструкција. Зато по могућности треба тежити једностраном заваривању шавова симетричног пресека при потпуном проваривању [22].

Предгревање, као и пропратно загревање ивица, које се препоручује у низу случајева при заваривању ватроотпорних аустенитних челика и легура, непожељно је код заваривања челика отпорних на корозију, због смањења корозионе отпорности споја. Предгревање може да се дозволи само у случају накнадног каљења и стабилизације предмета.

Остаци треске на површини шавова и у зони утицаја топлоте после заваривања морају да буду брижљиво уклоњени. Непожељно је чишћење пнеуматским чекићем и другим методама услед којих се образују удубљења и крзања на металу шава. Аустенитни челици се одликују великом способношћу хладне деформације, што треба да се узме у обзир при хладном исправљању заварених конструкција [23].

За уклањање ефеката хладне деформације, ако је то неопходно да би се избегло, нпр. корозионо прскање или убрзана корозија у неоксидишућим срединама, захтева се загревање до температуре изнад 800 °C, с обзиром на повећану чврстоћу аустенитног челика на високим температурама. Отпуштање на 600-650 °C, које се обично прописује за угљеничне челике, практично не уклања напоне аустенитних челика [23].

## 4.2.5 Металуршке специфичности заваривања нерђајућих челика

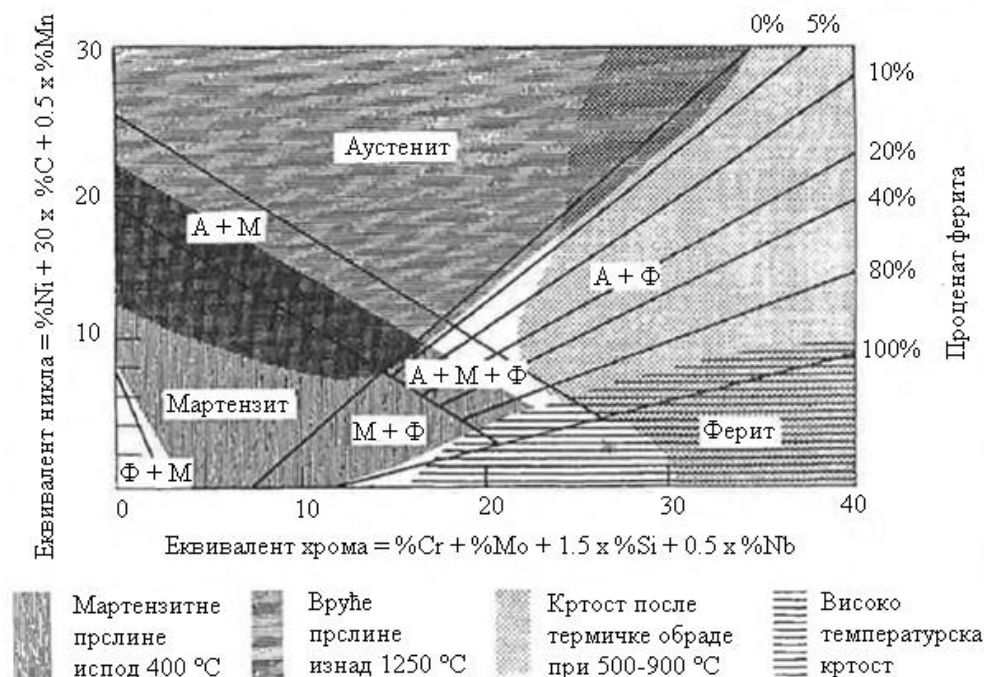
Код аустенитног шави, корозиона отпорност одређена је њиховим саставом, довољним садржајем легирајућих елемената (хрома), стабилизатора (титана и ниобијума), феритизатора (алуминујума, ванадијума, силицијума и др.). Главна специфичност металургије заваривања аустенитних челика отпорних на корозију је стварање сигурних услова да наведени елементи уђу у растопину [23].

Челике отпорне на корозију треба заваривати неоксидишућим прашковима и облогама електрода.

У случају гасне заштите (аргон, угљен-диоксид или смеше) треба обезбедити сигурну изолацију растопине од атмосфере ваздуха. При овоме, пажњу заслужује заваривање у вакуму (електронским снопом и др.) [21,22].

Корозиона отпорност завареног споја при осталим истим условима одређује се садржајем угљеника у њему. Сваки стоти део процента угљеника има одлучујући значај. У случају заштите троском није дозвољено присуство угљеника у праху или у облози електроде. Пожељно је да се у њима садржај калцијум-карбоната и магнезијум-карбоната сведе на минимум. Исто тако забрањује се коришћење жице за заваривање са траговима графитног премаза или премаза који садржи угљеник [23].

Аустенитни челици, па и метал шави који се добија помоћу аустенитне електроде, имају мању термичку проводност и већи коефицијент линеарног термичког ширења него угљенични челици, што ствара велике сопствене напоне и деформације. Делом и због тога склони су ка топлим напрелинама у шаву и ЗУТ-у, затим међукристалној корозији због излучивања карбида хрома на границама металних зрна, као и кртости на високим температурама због образовања  $\sigma$ -фазе (кртог једињења CrFe) слика 4.4.



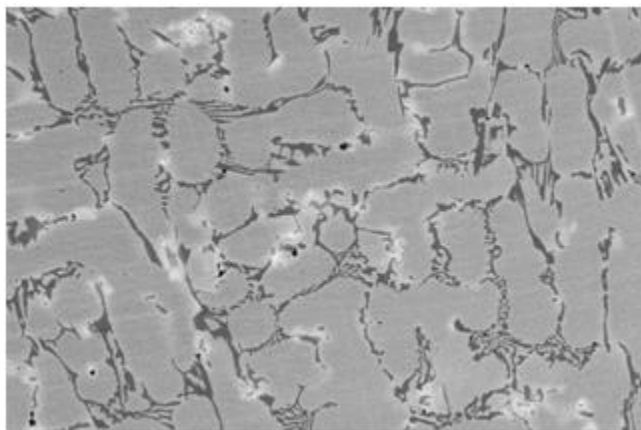
Слика 4.4 Локација грешки у зависности од структуре у Шефлеровом дијаграму [24]

Склоност ка појави напрелина око солидус температуре може се тумачити издвајањем танке силикатне опне мале кохезионе јачине по границама металних зрна. Ове се напрелине спречавају стварањем друге фазе, нпр. феритне, по границама аустенитних зрна. Садржај  $\delta$ -ферита се ограничава на мање од 10%, јер он смањује пластичност метала шава [24].

Иако је Шефлеров дијаграм првенствено намењен за избор додатног материјала хетерогених спојева, он се успешно примењује и код аустенитних Cr-Ni челика. Потенцијалне грешке карактеристичне за поједине структурне фазе нерђајућих челика приказане су на слици 4.4.

### 4.3 Заварљивост кобалта и његових легура

Легуре на бази кобалта (слика 4.5), комерцијалног назива стелити, користе се у виду слојева нанетих на основни материјал. Основно својство им је погодна комбинација тврдоће, отпорност на хабање и висока корозиона постојаност. Базирани на кобалту, стелити су легирани следећим елементима: хромом, волфрамом и угљеником. Хром има улогу ојачавања металне основе кобалта и постизање отпорности на корозију, као и за формирање хром-карбида. Слично томе, волфрам изазива ојачавање и металне основе и карбида. Удео хрома је око 30 %, а удео волфрама износи обично између 4 и 14 % [25].



*Слика 4.5 Структура Стелита 6-микроскопски приказ, увећање 500X [12]*

Такође, ове легуре могу имати волфрам замењен истим садржајем молибдена, чиме се додатно повећава отпорност на хабање и корозију у редукујућим срединама [25].

Пгодна својства стелита постижу се комбинованим дејством основе и карбида. Док кобалтна основа обезбеђује дуктилност, односно спречавање лома карбида, сами карбиди обезбеђују отпорност на хабање и отпорност на повишене температуре, до 600 °C [25].

Развијен је велики број легура стелита (табела 4.1), различитог хемијског састава, које су прилагођене различитим наменама, односно, прилагођене су различитим начинима наношења. Постоје легуре у виду прахова за метализацију (наносе се на зубе тестера), обложене електроде (електролучно наваривање клизних лежајева), жица (ТИГ наваривање завојница екструдера, МИГ наваривање лежишта вентила), одливци (компоненте у хемијској, петрохемијској и нафтној индустрији) и др. [25].

Табела 4.1 Хемијски састав и својства кобалтових легура

| Назив      | Састав                 | HRC/HV        | Намена                                    | Заваривање                   |
|------------|------------------------|---------------|-------------------------------------------|------------------------------|
| Стелит 1   | Co-30Cr-12W-3C         | 50-58/550-720 | клизни лежаји                             | РЕЛ, ТИГ, МИГ, плазма        |
| Стелит 3   | Co-30Cr-12W-2C         | 48-63/520-810 | куглични лежаји, бризгачи                 | РЕЛ, ТИГ, МИГ, плазма        |
| Стелит 6   | Co-30Cr-5W-1.2C        | 36-45/380-490 | седишта вентила, вратила                  | РЕЛ, ТИГ, МИГ, плазма, гасно |
| Стелит 12  | Co-30Cr-8.5W-1.7C      | 45-51/435-490 | ножеви, тестере, седишта вентила, вратила | РЕЛ, ТИГ, МИГ, плазма, гасно |
| Стелит 21  | Co-28Cr-5Mo-0.3C-2.5Ni | 27-40/290-430 | импланти, протетика                       | РЕЛ, ТИГ, МИГ, плазма, гасно |
| Стелит 190 | Co-27Cr-14W-3.3C-2Fe   | 52-60/570-760 | алати за нафтну индустрију                | ТИГ, гасно, плазма           |
| Стелит 238 | Co-26Cr-3Mo-2Fe        | >60/>760      | алати за ковање                           | ТИГ, гасно, плазма           |

Од различитих легура кобалта (Стелита), најраспрострањенија је легура под комерцијалним називом Стелит 6. Та легура поседује избалансирана својства у погледу отпорности на хабање и корозију и задржава ова својства на веома високим температурама. Стога, сматра се стандардном легуром за општу употребу на местима где се захтева добра отпорност на хабање, има одличну механичку и хемијску постојаност у широком температурном интервалу, а задржава жељену тврдоћу на температурама до 500 °C. Такође, има добру отпорност на удар и кавитациону ерозију. Стелит 6 је идеалан за различите врсте тврдог наваривања (слика 4.6) и може се обрађивати алатима од тврдог метала. Примењује се код седишта вентила и засуна, вретена и лежајева пумпи, заштитних делова против ерозије и елемената у ваљаоницама. Као и код нерђајућих челика, код стелита 6 је корозија првенствено са питинг механизмом и нема општег губитка масе у морској води и хлоридном раствору. Губитак масе у морској води је испод 0,05 mm годишње на температури 22 °C [25].



Слика 4.6 Примери тврдог наваривања са применом различитих параметара [26]

## 4.4 Заварљивост титана и његових легура - титан кроз историју

Грчка реч *titanos* значи бела земља, према којој су добили име синови Геје и Урана, богова из грчке митологије. Титани су били бели људи који су владали веком легендарног златног доба, а по њима је хемијски елемент добио своје име.

Елемент титан открио је енглески минералог William Gregor 1791. године у црном магнетитном песку притоке Менакен у забаченом селу у Cornwallu на југозападу Енглеске. Пажњу му је привукао црни песак на обали којег је привлачио магнет. Анализирао га је и закључио да се састоји од две компоненте, два метална оксида. Један је био оксид гвожђа који је показивао магнетна својства, док други није. Схватио је да се ради о новооткривеном металу, нови елемент је тада назван менакенит [27].

Четири године касније, 1795. немачки хемичар Martin Heinrich Klaproth, испитивајући минерал рутил установио је да тај минерал представља у ствари оксид неког новог елемента, кога је назвао титан. Неколико година касније доказана је идентичност менакеница и титана.

Ни Gregor, ни Klaproth нису доживели да виде чист метал, јер титан није могуће издвојити из његове оксидне руде загревањем са угљеником. Поступком загревања уклони се кисеоник, а титан даљим загревањем за себе веже угљеник, тако настаје нови спој титанов карбид.

Чист титан је добијен тек 1910. године, дакле 120 година после проналаска (99,8%) загревањем тетраоксида и металног натријума под високим притиском у затвореној посуди. Тада почиње, мада врло скромно, и примена титана како у виду хемијских једињења, тако и у виду метала и као додатак појединим легурама [27].

У раним 1900-им, минерал титан је првенствено коришћен у железници и као стабилизатор лука у електричним лампама. Комерцијална производња релативно чистог  $\text{TiO}_2$  није почела све до раних 1940-их, и комерцијална производња метала титана је почела убрзо након тога.

У годинама II светског је порастао интерес за титаном као конструкционим материјалом. Тада и надаље је дошло до усавања поступака за индустријску производњу титанових једињења, легура и чистог метала. Чист титан у другој половини XX века је нашао примену, због некорозивних својстава, мале масе и велике чврстоће, лаке обраде и задржавања својстава при високим температурама. Дакле, нагли пораст производње титана и легура на његовој основи наступио је педесетих година прошлог века, када је осетно порасла потражња за лаким конструкционим материјалима високог квалитета. За таквим материјалима првенствено је заинтересована војна индустрија, код које уштеда од 1 kg тежине мотора, одговара смањењу 8-10 kg укупне тежине [27].

### 4.4.1 Налазишта титана

Просечни масени удео титана у литосфери је 0,57% и налази се у вулканским стенама и њиховим седиментима. Није пронађен у свом слободном, чистом облику у природи већ као оксид. Највећа налазишта су у Аустралији, Канади, Кини, Индији, Мозамбику, Новом Зеланду, Норвешкој и Украјини. Највише титана се налази у минералу илменит ( $\text{FeTiO}_3$ ) и рутил ( $\text{TiO}_2$ ), а присутан је и у песку вулканског порекла. Нарочито је

раширен у рудама које садрже гвожђе, посебно у тзв. титановом гвожђу, илмениту, технички најважнијем минералу титана. Осим у илмениту титан у природи постоји као титанит ( $[\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}]$ ), перовскит ( $[\text{CaTiO}_3]$ ) и као титан диоксид ( $\text{TiO}_2$ ) у три различита кристална облика (рутил, брукиит и анатас). Главна руда, илменит, копа се из огромних наслага седиментних и магматских стена у Норвешкој, Украјини, Канади и Западној Аустралији. Светска производња годишње износи око 99.000 тона металног титана и 4.300.000 тона титан диоксида. Илменит и рутил чине око 24% Земљине коре што титан чини деветим елементом по реду заступљености елемената на планети. Залихе титана износе преко 600.000.000 тона. Титан диоксид и титанат су најстабилнији од свих компоненти тла и врло су отпорни на испирање. На слици 4.7 лево дат је приказ изгледа минерала рутила, а на слици 4.7 десно приказан је минерал илменит. У овим минералима се налази највише метала титана [27].



**Слика 4.7** Изглед минерала рутила  $\text{TiO}_2$  –лево, изглед минерала илменита  $\text{FeTiO}_3$ -десно [28]

До данас је познато око 70 титанових минерала. У његовим рудама налази се и низ минерала пратиоца. Од сопствених титанових минерала највише су распрострањени илменит, рутил, перовскит и сфен. Њихове основне карактеристике су дате у табели 4.2.

**Табела 4.2** Табела са основним карактеристикама титанових најраспрострањених минерала [27]

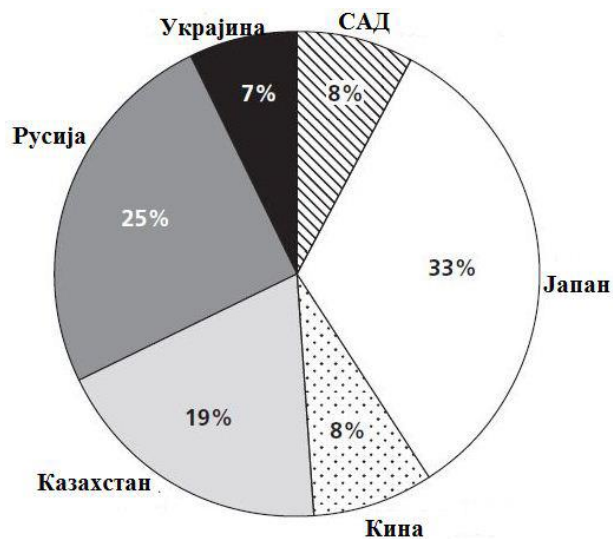
|           | Хемијска формула                    | % $\text{TiO}_2$ | Густина | Тврдоћа |
|-----------|-------------------------------------|------------------|---------|---------|
| Илменит   | $\text{FeTiO}_3$                    | 52.6             | 4.72    | 5-6     |
| Рутил     | $\text{TiO}_2$                      | 95.0             | 4.2-4.3 | око 6   |
| Перовскит | $[\text{CaTiO}_3]$                  | 58.9             | 3.9-4.0 | 5.5-6   |
| Титанит   | $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$ | 40.8             | 3.3-3.5 | 5-6     |

Индустријски значај за производњу титана имају готово искључиво илменит и рутил. Остали титанови минерали по количини и распрострањености имају сасвим занемарљиви значај.

Илменит се ретко јавља у рудама сам, већ је најчешће тесно везан са другим минералима, а нарочито са магнетитом и хематитом.

Рутил се среће обично заједно са алкалним минералима у гранитима, кварцним жилама и пегматитима.

Око половине светског капацитета титана налазимо у Русији, Казахстану и Украјини као што је приказано на слици 4.6. Међутим Јапан има највеће производне капацитете титана, водећи је са око 33% светских капацитета, иза њега је Русија са 25%, потом Казахстан са 19%. Америка је имала око 8% капацитета производње титана, а Кина слично њој [28].



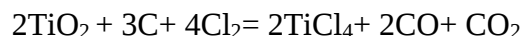
**Слика 4.8** Графички приказ производних капацитета у свету [28]

Кина углавном производи титан за индустријске потребе јер њен квалитет не задовољава авио захтеве.

#### 4.4.2 Поступак добијања титана

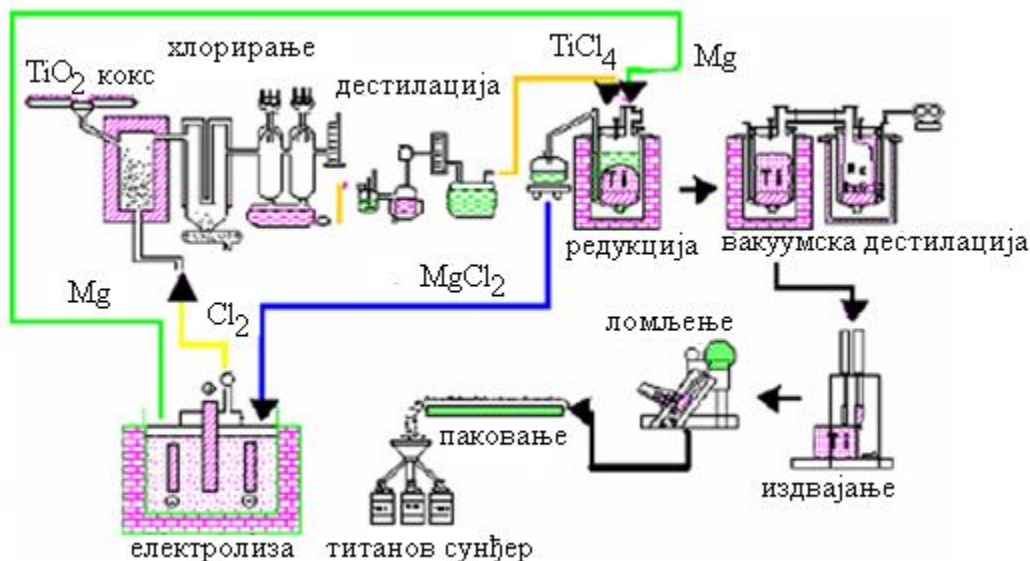
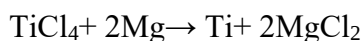
Чист титан се добија врло тешко јер је при високим температурама врло реактиван и лако ступа у контакт са угљеником, кисеоником и азотом. Најчешће се добија из руде рутила. Шематски приказ добијања титана који обухвата: загревање коксом, хлорисање, дестилацију, редукцију (смањење), дестилацију у вакуму, сечење и паковање титановог праха тј. сунђера у постројењима је дат на слици 4.9. Изглед титановог праха односно сунђера који се добија на крају поступка је дат на слици 4.10. Наредним једначинама је објашњен поступак добијања титана [27].

Рутил се загрева угљеником до температуре 900 °C у струји хлора, при чему се добије титан(IV)-хлорид (TiCl<sub>4</sub>).



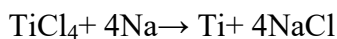
Титан-тетрахлорид се редукује металним магнезијумом или натријумом у атмосфери аргона на 700 °C. Дестилација у вакууму или испирање са 2% азотном киселином омогућава да се добије метал без магнезијума или натријума, али је он тада у облику финих гранула. Производња метала у блоковима или сличним облицима је тешка јер на високим температурама које су потребне за топљење (1665 °C) титан лако реагује са кисеоником и азотом из ваздуха и са облогом пећи. Блокови се праве топљењем у лучним електричним пећима под смањеним притиском у судовима од бакра које се хладе водом.

Гасовити  $\text{TiCl}_4$  се одваја од смесе  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  снагом хлађења и претварања. По потреби се прочишћава фракционом дестилацијом. Прочишћени  $\text{TiCl}_4$  се при температури  $800\text{ }^\circ\text{C}$  или атмосфери аргона редукује растопљеним магнезијумом у елементарни титан:

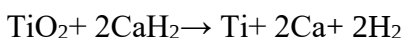


Слика 4.9 Шема добијања титана [27]

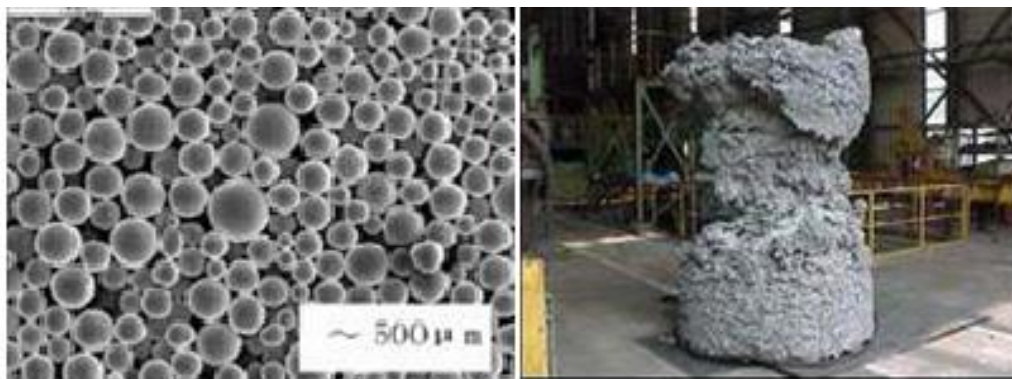
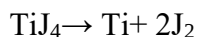
Охлађена смеша изводи се из реактора, а магнезијум и магнезијум (II)-хлорид одвоје се од титана отапањем у разблаженим киселинама или дестилацијом у вакууму. Редукција  $\text{TiCl}_4$  може се извршити и помоћу растопљеног натријума:



Такође је могуће добити метал у облику праха загревањем титан диоксида са калцијумовим хидридом :



Чист титан може се добити и термичким распадом пара титановог (IV) јодида:



Слика 4.10 Титанов прах или сунђер [28]

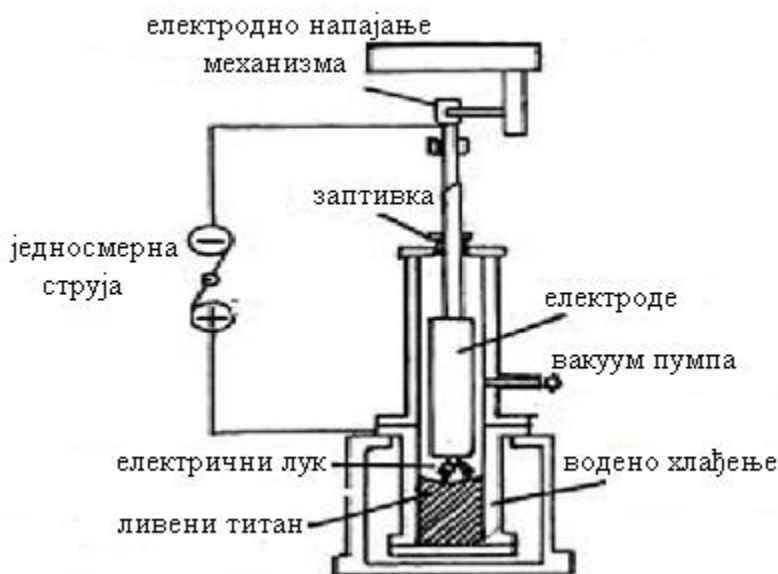
У ту сврху примењује се van Arkel - de Boer поступак. Смеса титановог праха и јода се загрева на  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  у вакумираној посуди сличној волфрамовој сијалици, при чему настаје титан (IV) јодид, који се распада на танкој волфрамовој жици у облику штапа. Ослобођени јод с титановим прахом надаље поново ствара титан (IV) јодид.

Поступак дифузијског титанирања зависи од састава гасне смесе, а може се постићи на површини челичних предмета зоне спојева од титанових карбида и титанових нитрида [27].

#### 4.4.3 Топљење титана

Топљење титана се данас изводи готово само у тигловима од бабра који се споља интензивно хладе водом. Само топљење се изводи у вакуумским електролучним пећима са тзв. потрошним електродама. Топљење под вакуумом омогућује добијање одливака титана са  $0,001\%-0,002\%$  водоника (при топљењу у атмосфери аргона овај садржај је десет пута већи), што знатно побољшава механичка својства метала. Потрошне електроде израђују се пресовањем титановог сунђера или праха на хидрауличним пресама у челичним калупима под притиском. Електрични лук, који се образује у вакууму настаје на малом растојању између растопа и потрошне електроде услед јонизације титанових пара, као и услед присуства малих количина примеса у титану (магнезијум, натријум) [27].

Вакуумске пећи (слика 4.11) могу да раде са наизменичном и једносмерном струјом, али преовлађују оне са једносмерном струјом код којих као катода служи потрошна електрода, а као анода растоп. При топљењу са једносмерном струјом од укупно утрошене електричне енергије око  $2/3$  се троши на само топљење метала, а ако се користи наизменична струја, онда само око  $1/2$  од укупне енергије се троши на само топљење. За рад пећи чије су потрошне електроде пречника  $350\text{ mm}$  користи се струја јачине  $8000-9000\text{ A}$  и напона  $25-30\text{ V}$ . Брзина топљења при овим условима износи  $3,7\text{ kg/min}$ . Потрошња енергије је  $4,5-4,8\text{ KWh/kg}$  титана.

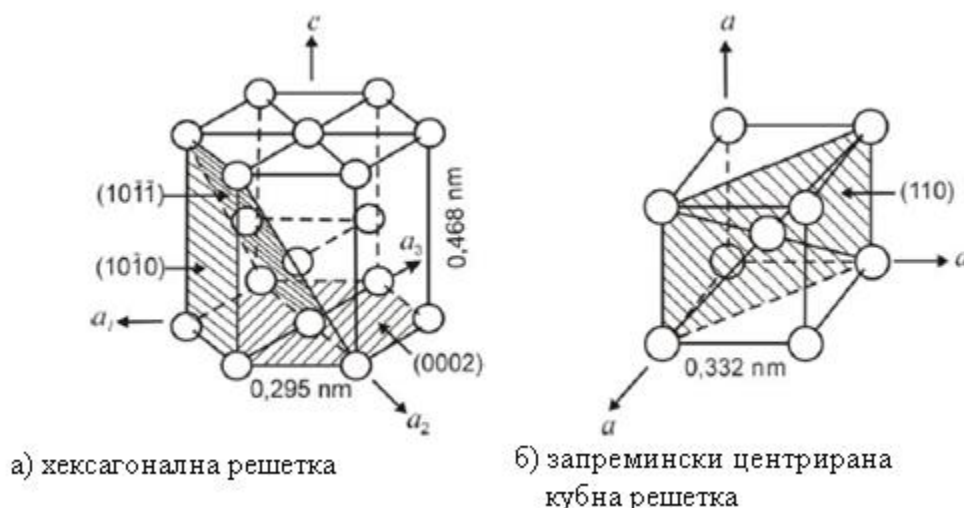


Слика 4.11 Вакуумска електропећ [27]

#### 4.4.4 Својства титана

Титан се у природи јавља у две кристалне модификације. Хексагонално густо пакована структура (слика 4.12-а) ( $c/a = 1,587$ ) карактеристична је за титан до  $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и та кристална модификација титана се назива  $\alpha$ -титан.

Изнад  $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , за титан је карактеристична запремински центрирана кубна структура (слика 4.12-б), која се означава као  $\beta$ -титан. Густина  $\alpha$ -титана износи  $4,505\text{ g/cm}^3$ , док је у случају  $\beta$ -титана вредност густине  $4,320\text{ g/cm}^3$ .



Слика 4.12 Алотропске модификације титана [27]

Као и код било које друге једнофазне легуре, микроструктура чистог титана зависи од тога да ли је добијена хладном деформацијом, као и од типа жарења. Микроструктура која настаје током хлађења из  $\beta$  области (изнад  $882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) зависи од самог процеса хлађења, који утиче на  $\beta \rightarrow \alpha$  трансформацију, а отуда и на величину и облик добијених зрна  $\alpha$  фазе. Како кинетика фазне трансформације  $\beta \rightarrow \alpha$  јако утиче на својства титана и његових легура, то при избору термичке обраде треба водити рачуна о ефекту који се постиже додавањем легирајућих елемената. Својства титана и његових легура изузетно су осетљива на присуство чак и малих количина интерстицијских елемената (водоник, кисеоник, азот и угљеник) [27].

У литератури се категоризација легура титана најчешће врши према фазама присутним у микроструктури, па се на основу тог параметра легуре деле на  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  и  $\beta$  легуре. У табели 4.3 упоредно су приказана својства титана техничке чистоће и неких легура титана.

**Табела 4.3** Опишта својства титана техничке чистоће и легура титана различитих типова [27]

| Својства материјала               | Комерцијално чист Ti               | $\alpha$ легуре             | $\alpha+\beta$ легуре       | $\beta$ легуре            |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Напон течења при 20 °C (MPa)      | 300-700                            | 700-850                     | 850-1050                    | 900-1000                  |
| Чврстоћа на повишеној температури | ниска (до 300 °C)                  | добра (до 600 °C)           | добра (до 500 °C)           | добра (до 500 °C)         |
| Отпорност на пузање               | ниска (до 250 °C)                  | добра (до 450 °C)           | добра (до 450 °C)           | добра (до 480 °C)         |
| Топлотна стабилност               | добра                              | добра (до 500-600 °C)       | добра (до 300-500 °C)       | добра (до 300 °C)         |
| Способност повећања чврстоће      | не                                 | не, у већини случајева      | да                          | да, у већини случајева    |
| Деформабилност на 20 °C           | добра до умерена, при 300 °C добра | слаба, при 600-700 °C добра | слаба, при 500-650 °C добра | умерена, при 500 °C добра |
| Заварљивост                       | добра                              | добра                       | од добре до лоше            | добра                     |

**$\alpha$  легуре титана.** Основна фаза легура титана,  $\alpha$ , присутна је у микроструктури на температурама испод 800 °C. С обзиром да преовладава  $\alpha$  чврсти раствор титана (најмање 95% масе), својства ових легура се не могу значајно мењати термичком обрадом. Ојачавање  $\alpha$  легура титана се постиже хладном деформацијом, комбинацијом хладне деформације и жарења, чиме се контролише величина  $\alpha$  зрна, као и растварајућим ојачавањем. Највећи утицај растварајућег ојачавања код  $\alpha$  легура титана имају алуминијум, силицијум, ванадијум, цирконијум, ниобијум и калај, велике или средње растворљивости у титану, а њихова употреба је и економична [14].

Међутим, битно је истаћи да од свих наведених елемената једино алуминијум, калај и цирконијум стабилизују  $\alpha$  фазу. Због тога се при разматрању ефеката ојачавања чврстим раствором  $\alpha$  легура титана узимају у обзир само ова три елемента.

Тако се додавањем алуминијума и калаја постиже знатно ојачавање титана, док се чврстоћа само незнатно повећава додатком цирконијума. Отуда се овај елемент и не користи у те сврхе. С друге стране, додаток алуминијума и калаја може довести, поред већ поменутих ефеката, и до повећања кртости легуре [14].

У експлоатацији легура титана, посебна пажња се мора обратити на напонску корозију и на прслине напонске корозије. Корозивна средина, нпр. слана вода или влажан ваздух, може смањити висок ниво чврстоће материјала, постигнута термичком обрадом и материјал постаје подложен стварању и ширењу прслина. Садржај алуминијума у легири значајно утиче на појаву и развој напонске корозије, посебно код термички обрађених легура титана са мање од 7% масе Al. Дobar пример је жарење на 1200 °C у  $\beta$  области, а затим хлађење у води уз образовање  $\alpha$  мартензита, када ни брзим хлађењем није могуће

избећи стварање одређене количине  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  фазе. Образовање  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  фазе смањује могућност стварања прслина услед дејства напонске корозије у сланој води, а донекле и у ваздуху, али се стварањем двофазне  $\alpha + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  микроструктуре, дејство напонске корозије појачава [14].

Следећа битна карактеристика високочврстих легура, која се разматра при њиховој експлоатацији, је њихова осетљивост на зарезе, односно осетљивост на концентрацију напона. Осетљивост на концентрацију напона се дефинише као мера способности материјала да се у подручјима великих напона локално пластично деформише, уместо да дође до појаве прслине или лома. Осетљивост материјала на зарезе се одређује испитивањем затезањем епрувете, на којој је претходно направљен зарез ради концентрације напона, и упоређивањем добијене вредности са затезном чврстоћом, вредношћу која је добијена испитивањем затезањем глатке епрувете. Код Ti-Al легура, чак и за мали садржај Al у легури, осетљивост на зарез је изражена, а таложење крте  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  фазе, се показало као основни разлог томе. Да би се повећала чврстоћа легуре, а у исто време одржао одређен ниво жилавости, користе се тројне легуре. Најчешће коришћена  $\alpha$  легура титана садржи 5% масе Al и 2,5% масе Sn [14].

Присуство угљеника, кисеоника и азота у интерстицијским положајима доводи до промене механичких својства  $\alpha$  легура на сличан начин као и код чистог титана. Ови елементи повећавају чврстоћу, а смањују дуктилност  $\alpha$  легуре.

**$\beta$  легуре титана.** У групу  $\beta$  легура титана сврставају се легуре код којих у микроструктури преовладава чврст раствор на основи  $\beta$  модификације титана. Основни легирајући елементи  $\beta$  легура титана су ванадијум, молибден, волфрам, хром и ниобијум, који припадају групи такозваних  $\beta$  стабилизатора. У састав ових легура скоро увек улази и алуминијум који утиче на значајно повећање чврстоће. Захваљујући кубној решетки, карактеристичној за  $\beta$  фазу, лакше се подвргавају хладној деформацији од  $\alpha$  и  $\alpha + \beta$  легура. Термичком обрадом, тј. процесом каљења и старења, чврстоћа  $\beta$  легура се може повећати у великој мери, а једна од основних карактеристика ових легура је свакако и добра заварљивост. Иако се до 400 °C одликују високом чврстоћом, отпорност на пузање је мања него код  $\alpha$  легура титана [14].

Због велике симетрије и великог броја равни клизања коју омогућује њихова структура, ове легуре се одликују изузетном могућношћу пластичне деформације. Старењем је пак омогућено таложење  $\alpha$  фазе у  $\beta$  микроструктури, чиме се обезбеђује одлична чврстоћа.

**$\alpha + \beta$  легуре титана.** Двофазне легуре овог типа добијају се легирањем титана елементима који образују  $\alpha$  и  $\beta$  чврсте растворе. Термичком обрадом  $\alpha + \beta$  легура титана могуће је значајно повећати њихову чврстоћу уз релативно мало смањење пластичности. Заварљивост  $\alpha + \beta$  легура је ограничена.

Поред алуминијума,  $\alpha + \beta$  легуре титана садрже додатне легирајуће елементе који стабилизују  $\beta$  фазу. То су елементи са запремински центрираном кубном решетком, као што су молибден и ванадијум, који уједно представљају и најважније легирајуће елементе титанових  $\alpha + \beta$  легура.

У табели 4.4 приказана је класификација, хемијски састав, затезна чврстоћа и издужење титанових легура.

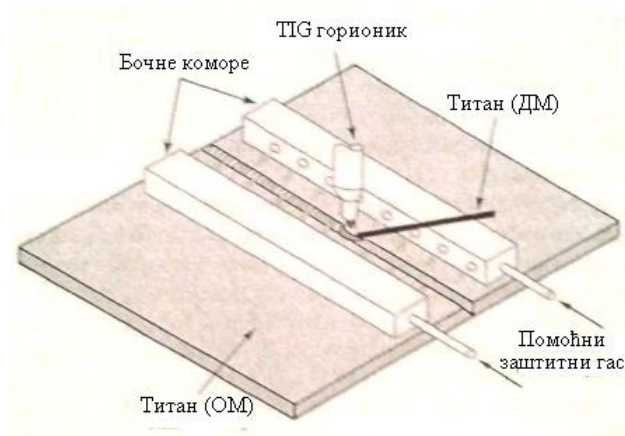
Табела 4.4 Својства титанових легура [14]

| Класификација легура |                   | Хемијски састав, %           | R <sub>m</sub> ,<br>N/mm <sup>2</sup> | A <sub>5</sub> , % |
|----------------------|-------------------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| По чврстоћи          | По структури      |                              |                                       |                    |
| Ниска                | α - легуре        | Нелегирани титан             | 300-500                               | 30                 |
|                      |                   | 0.8Al;0.8Mn                  | 500-650                               | 30                 |
|                      | Псеудо α - легуре | 1.5Al;1.0Mn                  | 600-750                               | 20                 |
|                      |                   | 2.0Zr;1.0Mo                  | 600-750                               | 20                 |
| Средња               | α - легуре        | 5Al                          | 750-900                               | 10                 |
|                      |                   | 5Al;2.5Sn                    | 750-900                               | 12                 |
|                      | Псеудо α - легуре | 3.5Al;1.5Mn                  | 700-900                               | 15                 |
|                      |                   | 6.0Al;1.5Mn                  | 1000-1200                             | 10                 |
|                      |                   | 5.0Al;1.5Mn                  | 800-1000                              | 12                 |
|                      |                   | 3.0Al;1.5(FeCr,Si,B)         | 750-900                               | 12                 |
|                      |                   | 4.0Al;1.5(FeCr,Si,B)         | 850-1050                              | 10                 |
|                      |                   | 2Al;2.0Zr;3.0Sn              | 950-1100                              | 8                  |
|                      |                   | 6Al;2.0Zr;1.0V               | 950-1150                              | 8                  |
|                      | α + β легуре      | 5.0Al;4.0V                   | 850-1000                              | 12                 |
|                      | β - легуре        | 33.0Mo                       | 800-850                               | 10                 |
| Висока               | α + β легуре      | 6.0Al;2.5Mo;2.0Cr            |                                       |                    |
|                      |                   | 0.3Si;0.5Fe                  | 1200                                  | 6                  |
|                      |                   | 6.0Al;4.5V                   | 1100                                  | 7                  |
|                      |                   | 4.5Al;3.0Mo;1.0V             | 1200                                  | 6                  |
|                      |                   | 2.5Al;5.0Mo;5.0V             | 1100-1250                             | 12                 |
|                      |                   | 6.0Al;1.0Mo;11Zr;1.0Nb       | 1050-1250                             | 9                  |
|                      |                   | 5.0Al;5.0Mo;5.0V;1.0Fe;1.0Zr | 1400-1550                             | 5                  |
|                      |                   | 4.5Al;2.0Mo;4.5V;6.0Fe;1.0Zr | 1400                                  | 5                  |
|                      | Псеудо β - легуре | 3.0Al;7.0Mo;11.0Zr           | 1350-1500                             | 4                  |
|                      |                   | 3.0Al;5.0Mo;11.0Zr;6.0V      | 1400-1500                             | 4                  |

#### 4.4.5 Припрема за заваривање и заваривање титана и његових легура

Најчешће тешкоће при заваривању титана и његових легура проистичу отуда што је титан реактиван метал који на повишеним температурама, раствара кисеоник, азот и водоник. Међутим, мале количине растворених кисеоника и азота, делују позитивно јер повећавају јачину и тврдоћу метала. Веће растварање ових елемената или пак нечистоћа као што су масти, уља и влага доводе до тога да титан постане веома крт. Стога је пре заваривања потребно чишћење радног предмета. Да се спречи контаминација при заваривању користи се инертни заштитни гас, који мора да буде веома чист, без примеса и влаге. Заштитни инертни гас доводи се са обе стране жлеба. Растопљени метал купке и зона под утицајем топлоте морају да буду прекривени инертним гасом све док се не охладе до 260 °C [20].

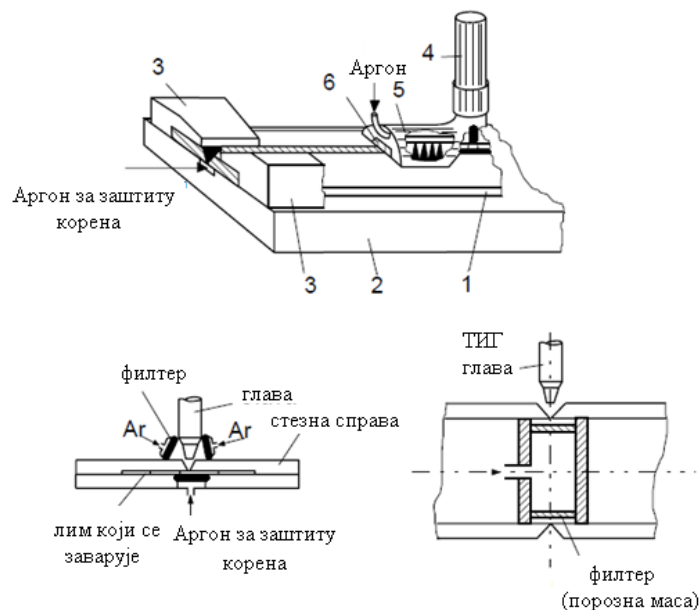
Један од начина обостране заштите приказан је на слици 4.13. Поред лица шава заштићеног аргонским гориоником, корен шава се штити помоћним гасом. Заваривачки горионик нормално доводи примарни заштитни гас око заваривачке купке. Гас који се посебно доводи да изолира растоп и ЗУТ при заваривању зове се секундарни заштитни гас.



**Слика 4.13** Начин довођења секундарног заштитног гаса [20]

Други начин заштите метала од контаминације јесте заваривање титана у атмосфери чистог инертног гаса, то јест у комори потпуно напуњеној тим гасом. У примени су две врсте комора:

- мала комора (слика 4.14), у којој су споља уграђене ручке за манипулацију држаком електроде и
- велика комора са гасом под кључем. Она је испуњена заштитним гасом, а заваривач у посебној одећи улази у комору. Он мора да носи апаратуру за дисање. У случају да радник уђе у комору без специјалне опреме за дисање, изгубиће свест, а за мање од 10 секунди наступа смрт [20].



**Слика 4.14** Практични начин извођења лица и корена завара приликом заваривања титана, где су: 1) Тi-лим који се заварује, 2) Си подложна плоча, 3) Си стезна справа, 4) ТИГ глава, 5) комора, 6) порозни филтер [26]

Додатни метали или електроде које се препоручују за заваривање титана су по хемијском саставу сличне основном металу. Стога је класификација додатних метала и електрода иста као за основни метал.

Веома битно код припреме за заваривање је чишћење површина које се загревају при заваривању. Влагу, масноће, боје и друге стране материје треба пажљиво одстранити на широј удаљености око завареног споја и са додатног материјала. Ацетон и етанол су погодни за чишћење. Трихлоретилен и тетрачлоругљеник могу бити узрочници касније корозије уз напрезање, ако заостану после заваривања [26].

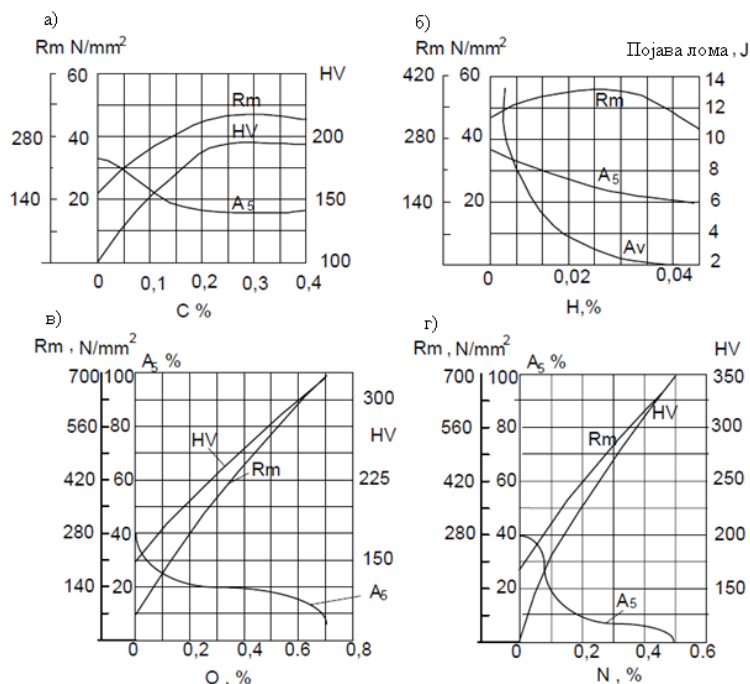
За механичко чишћење површина треба користити четке од Ti материјала или од нерђајућег CrNi челика, а не обичне челичне четке. Сав остали алат и машине треба одржавати у чистом стању. Заваривач треба да користи беле платнене рукавице, које не остављају нити и које свакодневно треба прати и мењати. Тако се лако уочавају нечистоће на ДМ и ОМ.

Код ТИГ методе користи се једносмерна струја, а бира се торирана електрода везана за минус пол извора напајања. Лук се увек успоставља на посебном помоћном предмету од титана који се поставља близу подужне осе заваривања.

Код МИГ-а, такође је битно да се зона заваривања потпуно заштити од кисеоника, водоника и азота. Заштитни гас мора да буде изузетно чист. Помоћни заштитни гас доводи се са стране слично као код ТИГ-а, као и са коренске стране шав. Шав и ЗУТ, морају да остану заштићени инертним гасом све док се спој не охлади до испод 260 °C. Такође је потребно да електродна жица буде потпуно чиста, без уља, масти и прашине на њој. Поклопац на калему за жицу у току рада се затвара да се спречи продирање прашине. Када се не користи, калем титанске жице треба склонити са машине и спаковати га у пластичну врећу и одложити у посебну комору [20].

Грешке у спојевима:

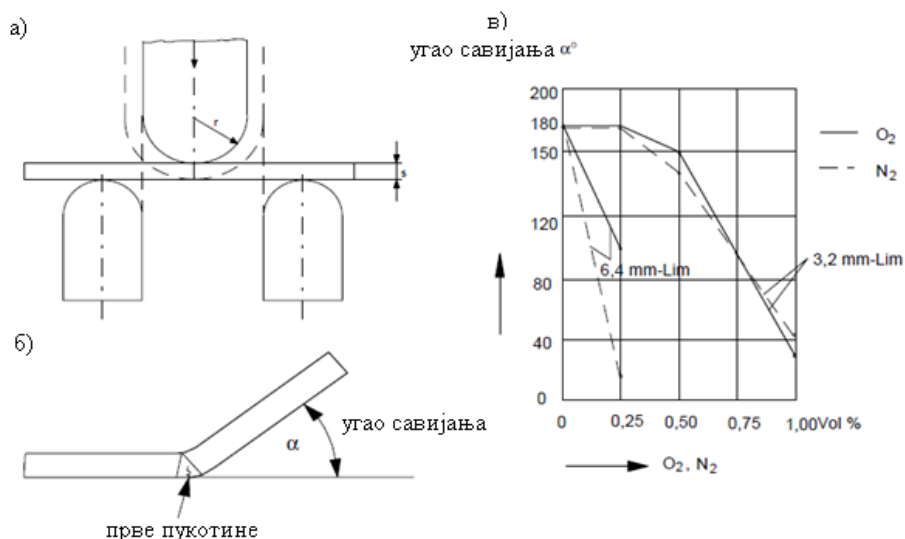
1. Упијање гасова у растопљеном и крутом загрејаном стању има за последицу смањење чврстоће (деловање Н)-(слика 4.15-б) и пластичности (О)-(слика 4.15-в). Понекад чврстоћа расте, а кртост се повећава и жилавост пада. Нпр. незнатне количине водоника 0.01 - 0.005% знатно повећавају кртост, а смањују жилавост.
2. Осетљивост на повећање зрна на високим температурама и смањење пластичности. Правило је заваривати с малим уношењем топлоте.
3. Порозност због уласка водоника (влага) или присуства угљеника из ОМ или из нечистоћа (угљоводоници)-(слика 4.15-а). Нечистоће могу бити: честице тканине од крпа на површини, отисци прста, честице од брушења, влага, кондензована влага, масноће и многи други извори.
4. Склоност стварању хладних прслина као последица заосталих напона уз присутне неповољне крте структуре настале упијањем гасова-(слика 4.15-г). Смањењем садржаја водоника < 0.01% и у ДМ < 0.002% могу се хладне прслине избећи. Такође, препоручује се смањење заосталих напона [26].



Слика 4.15 Утицаји угљеника-а), водоника-б), кисеоника-в) и азота-г) на механичка својства чистог Ti [26]

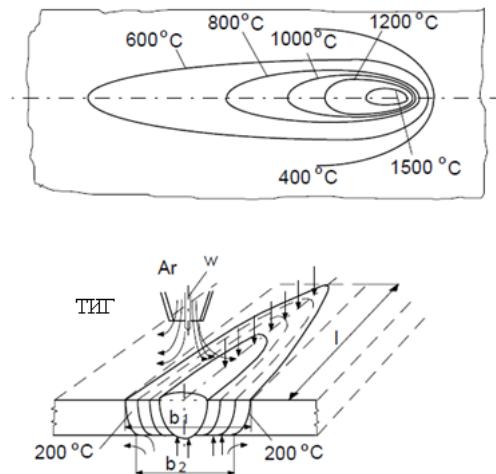
Ако се нечистоће попут  $O_2$  и  $N_2$  нађу у заштитном гасу приликом заваривања могу неповољно утицати на шав. Већ мале количине упијеног гаса доводе до велике кртости. Провера шав се врши:

- испитивањем угла савијања на кидалици ( $180^\circ$ ) - (слика 4.16-а)
- угао савијања  $\alpha$  се мери при појави прве пукотине – (слика 4.16-б)
- резултати испитивања утицаја нечистоће на угао савијања, приказани су на слици 4.16-в.



Слика 4.16 Утицај  $O_2$  и  $N_2$  у нечистом заштитном гасу He на угао савијања завареног споја добијеног спајањем титана [26]

Код заваривања титана и његових легура РЕЛ заваривање се не примењује, јер није решен проблем заштите. Заваривање заштитним гасовима се највише користи. За тање лимове се користи ТИГ (слика 4.17), за дебље МИГ. Други начини су плазмено лучно заваривање, електронски сноп, ласерско заваривање, фрикционо, електроотпорско и тврдо лемљење.

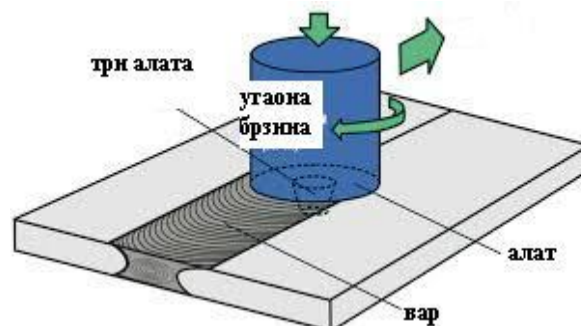


**Слика 4.17** ТИГ поступак заваривања титана са приказом температурног поља у току самог процеса [26]

Термичка резања су могућа плазмом и кисеоником. Код резања кисеоником долази до повећања тврдоће због апсорпције кисеоника.

#### 4.4.6 Заваривање титана и његових легура FSW поступком

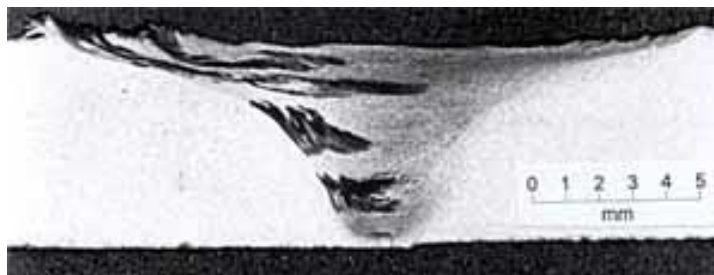
Заваривање трењем са мешањем (FSW) или заваривање трењем помоћу алата (слика 4.18) је специфичан поступак фрикционог заваривања који се користи за спајање плочастих материјала. Проналазак овог поступка омогућио је заваривање трењем плочастих материјала већих дебљина, од различитих материјала. Заваривање је изводљиво у свим могућим међусобним положајима. Такође је могуће остварити различите облике завареног споја. FSW има изузетне карактеристике: рад је једноставан и лако може да се аутоматизује, енергетски је убедљиво најефикаснији, еколошки је апсолутно чист, заварени спојеви имају врло висок квалитет, итд.



**Слика 4.18** Шематски приказ FSW [26]

Иако се већина титанових легура углавном заварује конвенционалним поступцима, могу се појавити проблеми са дисторзијом делова и лошим квалитетом заваривања. Осим тога, неке напредне титанове легуре (као што су Ti-6246 и Ti-17) тешко се заварују топљењем. Развојем FSW-а добија се поступак за производњу висококвалитетних заварених спојева.

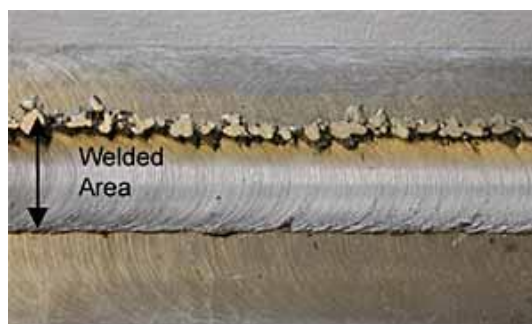
Први покушаји заваривања титана поступком FSW спроведена су још 1995. године, у склопу интерног истраживачког програма TWI института. Ови иницијални завари (слика 4.19) су спроведени на комерцијално чистом титану и доказали су да се поступак FSW може примењивати за заваривање титана и његових легура [26].



**Слика 4.19** Изглед завара чистог титана [26]

Тамније површине у овом делу показују где је материјал загрејан око 900 °C. Утврђено је да су светлији делови завара нетрансформисани, али и значајно рафинисани.

Успех ових испитивања довео је до формирања TWI групе 1996. године, у оквиру које су се бројне компаније удружиле да заједнички финансирају истраживачки програм заваривања титана и његових легура FSW поступком. Пројекат је трајао од 1996. до 2002. године. Већина практичних проби изведена је заваривањем плоче од титанове легуре Ti-6Al-4V. Дебљина плоче је 6.35 mm. Након идентификације одговарајућег материјала алата, изведен је обиман програм испитивања заваривања како би се развио ефикасан дизајн алата и услови обраде. Ово је довело до стварања потпуно обликованих, висококвалитетних заварених спојева титанове легуре Ti-6Al-4V, као што је приказано на слици 4.20 [26].



**Слика 4.20** Површински изглед завареног споја добијен заваривањем титанове легуре Ti-6Al-4V поступком FSW [26]

Даљим развојем и истраживањем дошло се до закључака да поступком FSW се успешно заварују легуре Ti-6Al-4V и Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn, где се добија вар доброг квалитета и да је алат за заваривање титана овим поступком веома скуп, па заваривање титана FSW поступком нема комерцијалну примену [26].

## 5. ЗАКЉУЧАК

У овом раду презентовани су биоматеријали као и њихова широка примена у медицини и стоматологији. Посебан акценат стављен је на металне биоматеријале и њихову заварљивост.

На основу свега презентованог закључује се да су биокомпатибилни материјали они материјали који се примењују у контакту са ћелијама, ткивима или телесним течностима људског организма. Најчешће се користе за замену или надоградњу структурних компоненти људског организма како би се надоместила оштећења до којих долази због старења, болести или несрећних случајева.

Материјали који се користе за израду медицинских имплантата морају да задовоље одређене критеријуме и имају следећа својства:

- биокомпатибилност – материјали који се имплантирају у живи организам морају се одликовати изразитом биокомпатибилношћу, односно, изразитим афинитетом ћелија према површини имплантата.
- нетоксичност – ово је изузетно важна карактеристика биомедицинских материјала с обзиром на то да ослобађање металних јона и других продуката може утицати на појаву рака, деформитета, алергија, некроза, калцификација и запаљењских процеса;
- отпорност према корозији – у идеалном случају биокомпатибилни метални материјали не би требало уопште да кородирају када се налазе у додиру са живим ткивима;
- издржљивост – материјали усађени у људски организам у виду имплантата током целог свог радног века требало би да функционишу без икаквих оштећења, што подразумева њихову високу заморну чврстоћу при корозији и заморну чврстоћу при трењу и корозији, али и минимално ослобађање честица приликом појаве трења и хабања;
- чврстоћу и жилавост – димензије имплантата ограничене су и морају тежити што мањим вредностима због ограниченог простора у људском организму, а вредности чврстоће и жилавости морају бити довољно високе;
- ниске вредности модула еластичности – Јангови модули биокомпатибилних материјала, који се данас користе у ортопедској хирургији, пет до десет пута виши су од Јанговог модула кости, што је изузетно неповољна карактеристика ових материјала с обзиром на то да разлика модула еластичности металног материјала и кости, који се налазе у контакту, условљава значајно оптерећење кости и као резултат има смањење густине костију.

Метали и легуре се веома успешно користе у биомедицини. Поред својих добрих својстава, која се огледају у великој чврстоћи, жилавости и отпорности на хабање, метални биоматеријали имају и своје недостатке: низак степен биокомпатибилности, подложност корозији, велику густину и ослобађање металних јона. Оно што је такође евидентно јесте и чињеница да исувише велика чврстоћа метала (у поређењу са живим ткивом) може довести до појаве тзв. атрофије костију. У сваком случају, добро изведена операција мора да обезбеди жељено биомеханичко понашање са једне стране, али не сме да доведе до додатне трауме ткива нити отежаног крвотока у пределу апликације.

Што се тиче заварљивости металних биоматеријала квалитет завареног споја зависи од састава материјала, поступка заваривања и термичке обраде. Заваривањем се уопштено повећава тврдоћа и чврстоћа, а смањује жилавост. Жилавост завареног споја накнадно се може побољшати термичком обрадом, жарењем при високој температури и спорим хлађењем.

За заваривање нерђајућих челика користи се електролучно заваривање, заваривање електронским снопом, дифузионо заваривање, заваривање плазмом и други поступци заваривања. Челици велике дебљине изводе се заваривањем под троском. Гасно заваривање и заваривање угљеном електродом се не препоручује.

Препоручене методе за заваривање кобалта и његових легура су МИГ и ТИГ, које омогућавају висок квалитет завареног споја.

Титан и његове легуре могу се заваривати ТИГ поступком који се користи за делове мање дебљине, МИГ поступком за дебље делове. Осим тога заварљиве су електронским снопом, ласером и FSW поступком. Заваривање мора бити строго контролисано да би се избегло укључивање кисеоника, водоника и азота, које могу довести до стварања кртих фаза. Стога се заштита спроводи инертним гасовима, аргоном или хелијумом, односно у вакууму, код заваривања електронским снопом. Завар мора остати под заштитом све до потпуног хлађења. Квалитет завара једноставно се контролише мерењем тврдоће, јер свако повећање удела кисеоника или азота узрокује пораст тврдоће.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Габрић И., Шитић С., Материјали 1, Свеучилиште у Сплиту, 2012.
- [2] [https://www.google.rs/search?q=ajfelov+toranj&rlz=1C1AVNG\\_enRS770RS773&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwilye33ruzbaAhXQEVAKHY5aC7gQ\\_AUICigB#imgdii=wAH9OtLtu69VeM:&imgsrc=iKIsYYA6JzcCzM:](https://www.google.rs/search?q=ajfelov+toranj&rlz=1C1AVNG_enRS770RS773&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwilye33ruzbaAhXQEVAKHY5aC7gQ_AUICigB#imgdii=wAH9OtLtu69VeM:&imgsrc=iKIsYYA6JzcCzM:), приступљено 20.06.2018.
- [3] Јовановић М., Ратковић Н., и други: Машински материјали, Машински факултет Крагујевац, 2003.
- [4] Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., Leong, K., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*, Composites Science and Technology, 2001.
- [5] Black, J., *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*, New York, 1992.
- [6] Black, J., Hastings, G., *Handbook of Biomaterial Properties*, London UK: Chapman and Hall, 1998.
- [7] Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K., Lüscher, P., Mathey, M., *Tissue engineering scaffolds using superstructures*, Biomaterials, 1996.
- [8] Hench, L., *Bioceramics: From Concept to Clinic*, Journal of the American Ceramic Society, 1991.
- [9] Раковић Д., Основи биофизике (Гроскњига, Београд, 1994 / 1995; IASC&IEFPG, Београд, 2008).
- [10] Раковић Д., Физичке основе и карактеристике електротехничких материјала (Електротехнички факултет / Академска мисао, Београд, 1995 / 1997; 2000).
- [11] Раковић Д., Крстић С., Турковић Љ., Савремени материјали и технологије (Гроскњига, Београд, 1997).
- [12] Којић М., Филиповић Н., и други, Биоматеријали, Институт техничких наука Српске Академије Наука и Уметности, Друштво за истраживање материјала, Београд, 2010.
- [13] Ribeiro, C., Severino, N., Cury, R., Oliveira, V., Avakian, R., Ayhara, T., Camargo, O., *A new fixation material for open-wedge tibial osteotomy for genu varum*, The Knee, 2009.
- [14] Цвијовић-Алагић И., Ракин М., *Integrity of biomedical implants of titanium alloys (first part)*, Structural integrity and life, 2008.
- [15] Geringer, J., Forest, B., Combrade, P., *Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants*, Wear, 2005.
- [16] Moroni, A., Hoang-Kim, A., Lio, V., Giannini, S., *Current Augmentation Fixation Techniques for the Osteoporotic Patient*, Scandinavian Journal of Surgery, 2005.
- [17] Таникић Д., Манић М., Ђенадић Д., Ранђеловић С., Миловановић Ј., Ђекић П., Метали и легуре у функцији биоматеријала, Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду, Машински факултет, Универзитет у Нишу, 2012.
- [18] [http://doctorspiller.com/Crowns/crowns\\_3.htm](http://doctorspiller.com/Crowns/crowns_3.htm), приступљено 05.06.2018.
- [19] [www.mojstomatolog.com.hr/fiksni-nadomjesci](http://www.mojstomatolog.com.hr/fiksni-nadomjesci), приступљено 05.06.2018.

- [20] Јовановић М., Лазић В.: Технологија ливења и заваривања, Факултет инжењерских наука Крагујевац, 2015.
- [21] Младеновић С.: Корозија материјала, ТМФ Београд, 1978
- [22] Упјанин Е. А.: Коррозионностојке стали и сплави, Металургия, Москва, 1984
- [23] Пејовић Б., и други: Специфичности заваривања челика отпорних на корозију, Заштита материјала, Београд, 2009.
- [24] Јовановић М., Лазић В., Адамовић Д.: Технологија заваривања - приручник, Машински факултет Крагујевац, 2011.
- [25] Балош С., и други: Унапређење процеса наваривања легура кобалта применом нано честица, Заваривање 2016, Сребрно језеро 2016.
- [26] <https://www.twi-global.com/>, приступљено 07.06.2018.
- [27] Ђурковић Б. и Ђурковић Д., Металургија ретких метала, Грађевинска књига, Београд, 1976.
- [28] [www.Titanium.com](http://www.Titanium.com), приступљено 05.09.2018.