

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Бојана Р. Глигоријевића, дипл. инж. мет., за израду докторске дисертације

Одлуком бр. 35/195 од 11.05.2015 године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Бојана Р. Глигоријевића, дипл. инж. мет., за израду докторске дисертације и научне заснованости теме "Хемијско-структурна својства и ин-витро перформансе хидроксиапатитних превлака нанесених на челичне субстрате применом високоенергетског ламинарног плазма спреј поступка".

Поред подобности теме и кандидата, Комисија је разматрала промену наслова теме докторске дисертације и предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду измењени наслов теме:

"Хемијско-структурна својства и биоминерализација хидроксиапатитних превлака добијених високоенергетским ламинарним плазма спреј поступком"

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Бојан Р. Глигоријевић, дипломирани инжењер металургије и металних материјала, је рођен 23.06.1979 године у Београду. Основну школу „Владимир Назор“ завршава у Железнику 1994 године, а средњу електротехничку школу „Никола Тесла“ у Београду 1998 године. Технолошко-металуршки факултет уписује 1998 године, а априла 2007 године, дипломира на Катедри за Металуршко Инжењерство Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду на теми „Испитивање дифузије кисеоника применом размене изотопа $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ на оксидованој аморфној ковалентној Si-C-N керамици” са оценом 10 и остварује просечан успех на основним студијама са оценом 8,92.

На истој катедри, под менторством проф. др Ненада Радовића, Бојан Р. Глигоријевић наставља даље усавршавање и уписује докторске студије школске 2008/09 године. Октобра 2008 године, кандидат такође започиње специјализацију у области заваривања и сродних поступака према критеријумима Међународног Института за заваривање (IIW), а јуна 2009 године стиче стручно звање „међународни инжењер заваривања“ (International Welding Engineer – IWE).

Од маја 2005. до фебруара 2006 године, Бојан Р. Глигоријевић заснива свој први радни однос у области истраживања у групи за физику материјала на Институту за металургију Техничког Универзитета Клаустал у Немачкој где је под руководством проф. др Harald Schmidt-а био ангажован на експериментима одређивања механизма дифузије кисеоника методом размене кисеоникових изотопа у термално формираним силика слојевима на аморфној ковалентној Si-C-N керамици.

Након дипломирања, од маја 2008 до августа 2013 године, ради на Институту Гоша у Центру за заваривање и сродне поступке као истраживач-сарадник. У овом периоду, поред ангажовања на истраживачким пројектима Министарства Просвете, Науке и технолошког развоја Републике Србије активно учествује у хемијско-структурно-механичким испитивањима материјала и изради елабората за привреду, изради технологија заваривања, теренском раду, писању пројеката и обучавању кадрова у области заваривања и сродних поступака.

Од септембра 2013 године до данас је запослен својству истраживача-сарадника у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

У периоду децембар 2013. – јануар 2014., борави у Сингапуру на NTU-SPMS-CBC – (Nanyang Technological University – School for Physical and Mathematical Sciences – Division of Chemistry and Biological Chemistry) где у својству гостујућег истраживача (visiting researcher) учествује у реализацији пилот пројекта везаног за прављење и тестирање раствора вештачке крви у коме је такође вршено пробно испитивање биоминерализације хидроксипатитних превлака добијених високоенергетским ламинарним плазма спреј поступком.

Од 2007. до данас, Бојан Р. Глигоријевић је учесник бројних интернационалних и националних конференција и скупова. Од маја 2013 је члан Програмског Комитета међународне конференције „Welding and Related Technologies“, коју организују Украјинска академија наука (Е.О. Paton Electric Welding Institute) и одељење Пољске академије наука у Кијеву, Украјина.

Учествовао је у писању два успешна интернационална пројекта, од којих је један био финансиран од стране Светске банке и био намењен за обучавање кадрова у заваривању у подручју источне Србије (Бор и Мајданпек), а други је био пројекат финансиран од стране Европске Уније кроз програм RSEDP 2 под акронимом „W-tech“.

1.2. Стечено научноистраживачко искуство

Бојан Р. Глигоријевић је школске 2008/09 уписао докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду на студијском програму Металуршко инжењерство. Положио је све испите предвиђене наставним планом и програмом докторских студија са просечном оценом 9,71, као и завршни испит под називом „Хемијско-структурна својства и *in-vitro* перформансе хидроксипатитних превлака нанешених високоенергетским ламинарним плазма спрејом“ са оценом 10. Изабран је у звање истраживач-сарадник марта 2010 године, а реизабран у исто звање маја 2013. године.

Положени испити на докторским студијама:

Предмет	Оцена	ЕСПБ
Одабрана поглавља математичке анализе	10	5
Термодинамика чврстог стања	10	5
Кинетика фазних трансформација	9	4
Структура и својства металних материјала	10	5
Физичка металургија заваривања	10	4
Физика лома	10	4
Физика чврстоће и пластичности-виши курс	9	4
Инжењерство површина	10	4
Металургија заваривања	10	4
Технологија заваривања и лемљења	9	4
Заварљивост и сигурност заварених спојева	9	4
Механичко понашање материјала	10	4
Енглески језик	10	-
Завршни испит	10	30
Просечна оцена: 9,71		Збир ЕСПБ поена: 81

Бојан Глигоријевић је био ангажован као сарадник на следећим научно-истраживачким националним и интернационалним пројектима:

2005-2006 – Oxidation of Amorphous SiCN ceramics – Интернационални пројекат под руководством проф. др Harald Schmidt-a, Група за физику материјала, Институт за металургију Технолошког Универзитета Clausthal, Немачка

2009-2010 – Диелектричне, оптичке и транспортне појаве протонских проводника – Национални пројекат основних истраживања 141030 Г, Министарство Науке и Технолошког Развоја, Републике Србије, под руководством др Милорада Давидовића.

2011-2014 – Дијамантске превлаке произведене из угљоводоника методом равног пламена - Национални пројекат технолошког развоја ТР 34022, Министарство Просвете, Науке и Технолошког Развоја Републике Србије, под руководством др Мирољуба Вилотијевића.

2013-2014 – Dissolution / precipitation behavior of hydroxyapatite coatings obtained by high power laminar plasma jet in modified Kokubo solutions – Интернационални пројекат реализован на Технолошком Универзитету Nanyang (School of Mathematical and Physical Sciences – Department of Chemistry and Biochemistry, Singapore) под супервизијом проф. др Драгослава Видовића.

2011-данас – Истраживање и оптимизација технолошких и функционалних перформанси вентилационог млина у Термоелектрани „Костолац Б“ – Национални пројекат технолошког развоја ТР 34028, Министарство Просвете, Науке и Технолошког Развоја Републике Србије, под руководством др Бориса Катавића.

2014-данас – Развој технологије производње и заваривања Al-Mg легура високе чврстоће за примену у конструкцијама друмских и железничких транспортних средстава – Национални пројекат технолошког развоја ТР 34018, Министарство Просвете, Науке и Технолошког Развоја Републике Србије, под руководством проф. др Ендреа Ромхањија.

До данас, из научно-истраживачког рада Бојана Р. Глигоријевића су проистекли следећи резултати:

M23 – Rad u međunarodnom časopisu

1. Veljko D. Milašinović, Radovan V. Radovanović, Mijat D. Milašinović, **Bojan R. Gligorijević**, *Effects of friction welding parameters on morphological appearance of Al/Cu bimetallic joint*, Materials and technology, Issue 50 (1) (2016) pp. xxx-xxx. **IF (2014) – 0.555; ISSN 1580-2949 (print), ISSN 1580-3414 (online), prihvaćen rad.**
2. Bore V. Jegdić, Ana B. Alil, Zlatan R. Milutinović, Zoran D. Odanović, **Bojan R. Gligorijević**, Boris T. Katavić, *Application of Electrochemical Methods for the Investigation of Intergranular Corrosion of Welded Joint of Austenitic Stainless Steel 19Cr-9Ni*, Hem.Ind. 65 (2) (2011) pp. 179-186. **IF (2011) – 0.205; ISSN 0367-598X (Print), ISSN 2217-7426 (Online).**
3. **B. Gligorijević**, H. Schmidt, N. Radović, M. Davidović, M. Kutin, and A. Janićijević, *Short-Circuit Oxygen Diffusion in Thermally Grown Silica Layer*, International Journal of Modern Physics B, Volume: 24, Issues: 6-7 (2010) pp. 682-694. **IF (2010) – 0,402; ISSN 0217-9792 (print); ISSN 1793-6578 (online).**

M24 Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom

4. Biljana Bobić, Bore Jegdić, **Bojan Gligorijević**, *Analysis of corrosion damage in a boiler made of AISI 304L stainless steel*, Zaštita materijala, Vol 55 No 1 (2014) pp. 33-37. **ISSN 0351-9465.**
5. Bore Jegdić, Biljana Bobić, **Bojan Gligorijević**, Vesna Mišković-Stanković, *Corrosion properties of an aluminium alloy 7000 series after a new two step precipitation hardening*, Zaštita materijala, Vol 55 No 4 (2014) pp. 387-394. **ISSN 0351-9465.**
6. Aleksandar Vencl, **Bojan Gligorijević**, Boris Katavić, Bogdan Nedić, Dragan Džunić, *Abrasive Wear Resistance of the Iron- and WC-based Hardfaced Coatings Evaluated with Scratch Test Method*, Tribology in Industry, Vol. 35, No. 2 (2013) pp. 123-127. **ISSN 0354-8996 (print); ISSN 2217-7965 (online).**

M33 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

7. Aleksandar Vencl, Boris Katavić, Danijela Marković, Marko Ristić, **Bojan Gligorijević**, *The tribological performance of hardfaced/thermal sprayed coatings for increase the wear resistance of ventilation mill working parts*, Proceedings of the 14th International Conference on Tribology, SERBIATRIB '15 (2015) pp. 159-169. **ISBN 978-86-86663-74-0.**
8. Aleksandar Vencl, **Bojan Gligorijević**, Boris Katavić, Bogdan Nedić, Dragan Džunić, *Abrasive Wear Resistance of the Iron- and WC-based Hardfaced Coatings Evaluated with Scratch Test Method*, Proceedings of the 13th International Conference on Tribology „SERBIATRIB '13“, Kragujevac, Serbia, 15 – 17 May 2013; pp. 75-79. **ISBN 978-86-86663-74-0.**
9. Boris Katavić, **Bojan Gligorijević**, Ana Alil, Zoran Odanović, Mile Đurđević, *Plastic deformation and heat treatment of thin walled centrifugally cast high strength CrMoNb steel tubes*, Proceedings of the 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy 2011, pp. 333-337, Edited by D. Marković, D Živković, and S. Nestorović, Kladovo, Serbia. **ISBN 978-86-80987-87-3.**
10. **B. Gligorijević**, B. Katavić, Ana Alil, B. Jegdić, M. Ristić, M. Prokolab, *Analysis of a floating-head heat exchanger bolts failure*, Proceedings of the 9th International Conference “Structural Integrity and Welded Structures” (2011), pp. 10 pages (CD print). **ISSN 1842-5518.**
11. **B. Gligorijević**, Z. Milutinović, D. Jovanović, M. Prokolab, M. Prvulović, B. Katavić, M. Kutin, *Macro- and micro-structure properties of steel welded joints produced by TIG and laser/arc hybrid welding process*, Proceedings of the 4th International Conference – Innovative

- Technologies for Joining Advanced Materials, 10.06.-11.06.2010., ISIM Timisoara, Romania, SUDURA Publishing House, pp. 201-206. **ISSN 1844-4938.**
12. S. Ristić, M. Kutin, **B. Gligorijević**, Z. Milutinović, *Microstructure of the steel welded joint surface in the as-welded state hit by a ruby laser beam*, Proceedings of the 4th International Conference – Innovative Technologies for Joining Advanced Materials, 10.06.-11.06.2010., ISIM Timisoara, Romania, SUDURA Publishing House, pp. 212-217. **ISSN 1844-4938.**
 13. B. Katavić, **B. Gligorijević**, Z. Odanović, Mile B. Djurdjević, *Properties of Heat Treated Centrifugally Cast High Strength Tubes*, Proceedings of the 4th International Conference – Processing and Structure of Materials (2010), pp. 97-104, Edited by Dr Endre Romhanji, Dr Milan T. Jovanović, and Dr Nenad Radović, 27.05.-29.05.2010., Palić, Serbia. **ISBN 978-86-87183-17-9.**
 14. **B. Gligorijević**, H. Schmidt, *18O-16O Isotope Exchange Experiments on Polymer-Derived Si-C-N Ceramics*, Proc. 10th International ECerS Conference in Berlin, Germany; Edited by J. G. Heinrich, C. Aneziris, (Göller,Baden-Baden, 2007), pp. 186-190. **ISBN 3-87264-022-4.**

M34 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

15. **B.R. Gligorijevic**, *State-of-the-art requirements for in-vitro testing of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings*, Proceedings of the 8th Scientific and Technical Conference of Young Scientists “Welding and Related Technologies”, Vorzel, Kyiv Region, Organized by E. O. Paton Electric Welding Institute, Kyiv, Ukraine, 20 – 22. May 2015, p. 89.
16. **B.R. Gligorijevic**, A.D. Begović, M.M. Vuletić, *Some general aspects on the organization and programme of the new upcoming conference WELDCOME 2016 in Belgrade, Serbia*, Proceedings of the 8th Scientific and Technical Conference of Young Scientists “Welding and Related Technologies”, Vorzel, Kyiv Region, Organized by E. O. Paton Electric Welding Institute, Kyiv, Ukraine, 20 – 22. May 2015, p. 30.
17. B. T. Katavić, **B. R. Gligorijević**, A. B. Alil, Z. D. Odanović, *The Effects of Aging on the Precipitation of the W-rich phase in the Matrix of the 92.5W-5Ni-2.5Fe Powder metallurgy Heavy Alloy*, Book of abstracts, 1st MME SEE CONGRESS, Belgrade, Serbia (May 2013).
18. **B.R. Gligorijević**, A. Vencl, B.T. Katavić, „*Characterization and Comparison of the Carbides Morphologies in the Near-Surface Region of the Single- and Double-Layer Iron-Based Hardfaced Coatings*”, The XIVth INTERNATIONAL SYMPOSIUM “Young People and Multidisciplinary Research”, ACM-V, 15-16 November, 2012, p. 6.
19. M. Ristić, **B.R. Gligorijević**, A. Alil, B.T. Katavić, M. Kutin, D. Jovanović, S. Budimir, *Studies of the Properties of Different Hard Coatings Resistant to Wear*, The XIVth INTERNATIONAL SYMPOSIUM “Young People and Multidisciplinary Research”, ACM-V, 15-16 November 2012, p. 6.
20. Bojana Radojković, Marija Krmar, Miroljub Vilotijević, **Bojan Gligorijević**, Ana Alil, *Deposition of the DLC structures in the low-pressure oxy-acetylene flat flame*, Book of abstracts / Joint event of the 11th Young Researchers’ Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers’ Conference on Hydrogen Storage, Materials Research Society of Serbia, COST Action MP1103, University of Belgrade, Serbian Academy of Sciences and Arts, Italian Embassy, 3rd to 5th December, 2012, Belgrade, Serbia, p. 62. **ISBN 978-86-7306-122-1.**
21. Ana Alil, **Bojan Gligorijević**, Mirjana Prvulović, Stevan Budimir, Marko Ristić, Milan Prokolab, *Assessment of Safety Valve Springs Failure*, 10th Young Researchers Conference, International conference, ITN SANU, Belgrade, Serbia, 21. – 23. December 2011, p. 61. **ISBN 978-86-80321-27-1.**
22. **B. Gligorijević**, B. Katavić, Ana Alil, B. Jegdić, M. Ristić, M. Prokolab, *Analysis of a floating-head heat exchanger bolts failure*, The 9th International Conference “Structural Integrity and Welded Structures”, Organized by ISIM, Timisoara, Romania, 2011, Book of abstracts, CD print.

23. **B. Gligorijević**, *Amorphous Phase in the Hydroxiapatite Coatings Sprayed with High Power Plasma Jet*, 6th Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Welding and Related Technologies", Vorzel, Kyiv Region, Organized by E. O. Paton Electric Welding Institute, Kyiv, Ukraine, 25. – 27. May 2011, p. 179.
24. **B. Gligorijević**, H. Schmidt, M.Šćepanović, M. Kutin, and M. Davidović, *Strucural Characterization of Silica Micro Layers Thermally Grown on SiC and Si-C-N Bulk Ceramics*, (Abstract + Poster), YUCOMAT 2010, Twelfth Annual Conference, Herceg Novi, Montenegro, 06. – 10. September 2010, p.113. **ISBN 978-86-80321-25-7**.
25. **B. Gligorijević**, H. Schmidt, N. Radović, M. Davidović, M. Kutin, and A. Janićijević, *Short-Circuit Oxygen Diffusion in Thermally Grown Silica Layer*, The eleventh annual conference "YUCOMAT 2009", Herceg Novi, Montenegro, August 31 - September 4, 2009, p. 136. **ISBN 978-86-80321-18-9**.
26. M. Prvulović, **B. Gligorijević**, B. Jegdić, M. Prokolab, and D. Jovanović, *Organometallic Coumpounds and Corrosion on the Flue Gas Side of the Water Boiler System*, The eleventh annual conference "YUCOMAT 2009", Herceg Novi, Montenegro, August 31 - September 4, 2009, p. 149. **ISBN 978-86-80321-18-9**.

M51 – Rad u vodećem nacionalnom časopisu

27. Zlatan Milutinović, Ivana Vasović, Marko Ristić, Milan Prokolab, **Bojan Gligorijević**, *Analyzing Properties of New Hard Coating Technologies for Increasing the Wear Resistance*, Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Vol. 1029 (2014), pp. 112-117. **ISSN 1022-6680 (print), ISSN 1662-8985 (online)**.
28. KUTIN Marina, PROKOLAB Milan, RISTIC Marko, ALIL Ana, **GLIGORIJEVIC Bojan**, *Determination and analysis of the dynamic loaded screws by structural analysis, fractography and numerical simulation*, Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Vol. 814 (2013) pp. 87-98 (2013), Switzerland. **ISSN 1022-6680 (print), ISSN 1662-8985 (online)**.
29. **B.R. Gligorijević**, A. Vencl, B.T. Katavić, *Characterization and Comparison of the Carbides Morphologies in the Near-Surface Region of the Single- and Double-Layer Iron-Based Hardfaced Coatings*, Transactions on Mechanics, Vol. 57 (71), Special Issue S1, EDITURA POLITEHNICA, 2012, pp. 15-20. **ISSN 1224-6077**.
30. M. Ristić, **B.R. Gligorijević**, A. Alil, B.T. Katavić, M. Kutin, D. Jovanović, S. Budimir, *Studies of the Properties of Different Hard Coatings Resistant to Wear*, Transactions on Mechanics, Vol. 57 (71), Special Issue S1, EDITURA POLITEHNICA, 2012, pp. 53-58. **ISSN 1224-6077**.
31. B. Katavić, **B. Gligorijević**, Z. Odanović, Mile B. Djurdjević, *Properties of Heat Treated Centrifugally Cast High Strength Tubes*, Metalurgija-MJoM Vol 17 (4) 2011 pp. 221-230. **UDC: 621.746.2:621.643.23, ISSN 0354-6306**.
32. **B. Gligorijević**, B. Jegdić, M. Prvulović, M. Prokolab, B. Katavić, D. Jovanović, *Low Temperature Corrosion in Water Boiler System*, TERMOTEHNIKA, 2009, 35, 3-4, pp. 251–261. **ISSN 0350-218X, UDC: 621.1:620.193.46/47**.

M63 – Saopštenje sa skupa od nacionalnog značaja štampano u celini

33. **B. Gligorijević**, N. Radović, *Determination of Diffusion Coefficient by use of Isotope Exchange Experiments and SIMS depth profiling*, Proceedings from Congress of Metrologists 2007, Zlatibor, 26. – 28. Sept 2007., p. 77-86. **ISBN 978-86-7401-248-5**.

M64 – Saopštenje sa skupa od nacionalnog značaja štampano u izvodu

34. **B. Gligorijević**, B. Jegdić, I. Vasović, M. Prokolab, B. Katavić, *Hemijska i fazno-stukturna karakterizacija kotlovskog depozita*, (Abstract + Presentation), 8th Young Researchers Conference, National conference, ITN SANU, Belgrade, Serbia, 21. – 23. December 2009, p. 28. **ISBN 978-86-80321-22-6**.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

Бојан Р. Глигоријевић је, поред металних система, проучавао и поједине класе кермичких система (аморфни Si-C-N систем, шљаке, калцијум фосфатна керамика, SiO₂ и др.). С једне стране, поседује искуство у хемијско-структурној карактеризацији материјала, док, с друге стране, поседује знање и искуство везано за процесе заваривања и спајања материјала високотемпературним процесима. Као резултат, тема докторске дисертације обједињује његова стечена искуства – спајање метала и керамике високотемпературним процесом (плазма спреј) и структурну карактеризацију добијеног споја.

На основу искуства и приказаних резултата, Бојан Р. Глигоријевић је показао склоност и способност за бављење научно-истраживачким радом. Поред тога, Бојан Р. Глигоријевић је положио све испите на докторским студијама, као и завршни испит везан за тему докторске дисертације. На основу свега наведеног, Комисија закључује да кандидат испуњава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Предмет научног истраживања: Биоматеријали на бази метала, попут нерђајућег челика, легура на бази кобалта, титанијума и његових легура, често се примењују као вештачки кукови, зубни импланти итд [1]. Недостаци ових врста импланата су корозија у биолошким системима, слаба фиксација, инфекције везане за присуство бактерија [1] и др. Као последица ових недостатака, посебно везаних за фиксацију, често се дешава да се пацијенти опорављају дуго након уградње ових врста импланата. Један од начина превазилажења недостатака везаних за импланте на бази метала се састоји у модификацији њихове површине наношењем хидроксиапатитних (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) превлака [1]. С обзиром да хидроксиапатитне превлаке имају састав који је сличан саставу неорганског дела костију, њихова примена може значајно да унапреди биокомпатибилност металних импланата [1]. Велики недостатак хидроксиапатитних превлака је њихова кртост и слаба отпорност на хабање, због чега је њихова примена ограничена на фиксациони део импланата [1].

Хидроксиапатитне превлаке нанешене атмосферским плазма спреј поступком тренутно представљају најчешће примењивану врсту превлака код медицинских импланата [1]. Ова врста превлака представља уједно и највише изучавану групу хидроксиапатитних превлака до сада. Атмосферски плазма спреј поступак представља један од најјекономичнијих и најефикаснијих метода за наношење превлака [1]. Главни недостаци овог поступка су [1]:

1. термичко разлагање честица полазног хидроксиапатитног праха у високотемпературном плазма млазу
2. брзо хлађење истопљеног дела честица полазног хидроксиапатитног праха при контакту са површином субстрата
3. неуниформност дебљине хидроксиапатитних превлака
4. слаба контрола биодеградације хидроксиапатитних превлака

Термичка разградња честица хидроксиапатитног праха за последицу има стварање нечистоћа типа трикалцијум фосфата, тетракалцијум фосфата и, посебно штетног, калцијум оксида, који у контакту са воденом паром прелази у калцијум хидроксид што је праћено великом променом у запремини (око 50%), која даље може да изазове појаву прелина и нарушавање механичког интегритета хидроксиапатитних превлака [2,3]. Због тога, у многим претходним студијама је постојала тенденција смањења снаге плазма извора са циљем постизања што мањег степена термичког разлагања честица хидроксиапатитног праха [4]. Међутим, овакав приступ је унео нове недостатке, као што је повећање порозности хидроксиапатитних превлака и значајно смањење њихове кохезионе чврстоће [5].

Брзо хлађење истопљених честица хидроксиапатитног праха има за последицу формирање аморфног калцијум фосфата и микропрслина [5]. Најчешће, присуство крте аморфне фазе се бележи близу границе превлака/субстрат где се постижу и највеће брзине хлађења. Током процеса наношења, са порастом дебљине смањује се и брзина хлађења истопљених честица хидроксиапатитног праха па се смањује и удео аморфне фазе ка површини. Због тога се хидроксиапатитне превлаке у нанешеном стању се често карактеришу присуством градијента кристаличности у правцу дебљине [6-10].

С обзиром на градијент кристаличности, неуниформност дебљине хидроксиапатитних превлака може да има за последицу фазну хетерогеност површине [11]. Таква површина током примене долази у контакт са телесним течностима при чему се растворљивост на различитим локацијама површине разликује услед различитог фазног састава.

Поред хетерогености фаза на површини, разлози за слабу контролу биодеградације хидроксиапатитних превлака у телесним течностима могу бити храпавост површине [12-14], као и присуство заосталих напрезања услед разлике у термичкој експанзији металног субстрата и хидроксиапатитне превлаке [15-19] и др.

Присуство градијента кристаличности хидроксиапатитних превлака у правцу дебљине је неповољно са аспекта њихове примене као медицинских импланата. Кристална површина има слабу растворљивост, што је неповољно са аспекта иницијалне фиксације импланта, док крта аморфна база превлака деградира њихов структурни и механички интегритет јер смањује њихову адхезиону чврстоћу [20].

Претходне студије су показале да се кристаличност превлаке може повећати, а тиме и градијент кристаличности елиминисати, накнадном термичком обрадом [8]. Међутим, повећање кристаличности превлаке смањује њену растворљивост у телесним течностима, што негативно утиче на иницијалну фиксацију импланата [21,22]. Поред тога, што је још важније, непрописна термичка обрада може да смањи укупну чврстоћу хидроксиапатитних превлака јер може довести до појаве микро- и макро-прслина током термичког третмана [23,24]. Поред накнадне термичке обраде, повећање кристаличности превлака је вршено атмосферским плазма спреј поступком са додавањем водене паре истопљеним хидроксиапатитним честицама током процеса наношења [25]. Испитивања су показала да већ други слој нанешених хидроксиапатитних честица поседује кристаличност сличну оној на површини дебљих превлака. У овим испитивањима је забележено повећање кристаличности и укупне чврстоће хидроксиапатитних превлака. Као и у случају накнадне термичке обраде [21,22], повећање кристаличности се неповољно одражава на растворљивост хидроксиапатитних превлака.

Поред ових третмана, најједноставнији и најекономичнији начин да се утиче на градијент кристаличности у правцу дебљине хидроксиапатитних превлака је преко примарних параметера наношења атмосферским плазма спреј поступком, као што су полазна величина честица хидроксиапатитног праха, растојање млазнице од субстрата (тзв. SOD – stand-off distance параметар), предгревање субстрата и др. Што се тиче утицаја полазне величине честица хидроксиапатитног праха, претходна испитивања су показала велики степен слагања око тога да мање честице хидроксиапатитног праха генерално смањују кристаличност хидроксиапатитних превлака [26] и значајније утичу на градијент кристаличности у правцу дебљине [27] и уопштено кристаличност [25]. Што се тиче утицаја SOD параметра, резултати претходних истраживања су показали постојање различитих резултата код одређених група аутора. Већи број студија је установио да смањење SOD утиче на повећање кристаличности хидроксиапатитног превлака [5,7,12,28,29], док је мањи број студија утврдио супротно [30,31]. Неслагања постоје у случајевима где се утицај овог параметра на структурне промене у хидроксиапатитним превлакама базирао на анализи површинске структуре превлака применом рентгенске дифрактометрије. Неколико студија је показало да SOD параметар значајно утиче на градијент кристаличности у правцу дебљине [7,12], што није узето у обзир у многим истраживањима. Штавише, нека истраживања не наводе ни податак о дебљини материјала [30], што значајно отежава поређење резултата. Што се тиче утицаја

предгревања субстрата, претходна истраживања су показала да повећање иницијалне температуре субстрата генерално повећава кристаличност хидроксиапатитних превлака. Међутим, утицај овог параметра на градијент кристаличности превлака није довољно испитан и описан у расположивој литератури. Постоје одређена неслагања око утицаја предгревања субстрата на чврстоћу хидроксиапатитних превлака. Чврстоћа хидроксиапатитних превлака је повезивана са кристаличношћу и појавом квашења истопљених честица хидроксиапатитног праха при њиховом удару о површину субстрата [5]. Радови у којима су објављени супротни резултати везани за утицај предгревања субстрата на чврстоћу хидроксиапатитних превлака нису испитивали утицај предгревања субстрата на градијент кристаличности у правцу дебљине хидроксиапатитних превлака [32]. Утицај предгревања субстрата на кристаличност је испитиван на хидроксиапатитним депозитима у облику капљице [33,34]. Такође, у литератури нису пронађени подаци везани за утицај величине честица полазног хидроксиапатитног праха, SOD параметра и предгревања субстрата на структурну хетерогеност површине хидроксиапатитних превлака.

Већина поменутих студија је разматрала утицаје величине честица полазног хидроксиапатитног праха, SOD параметра и предгревања субстрата на структурна својства хидроксиапатитних превлака добијених применом плазма извора снаге мање од 42 kW. Поред тога, плазма млаз у оваквим конвенционалним плазма инсталацијама најчешће не поседује својства ламинарности [4].

Бројна истраживања су показала да је биоактивност хидроксиапатитних превлака повезана са њиховом растворљивошћу и таложењем апатитних соли [35-37]. Осеоинтеграција (последњи стадијум формирања везе између коштаног ткива и импланта) је директан резултат површинских реакција хидроксиапатитне превлаке са околном телесном течностима [38]. Ове реакције укључују: 1) растварање хидроксиапатитних превлака, 2) таложење апатитних соли, 3) јонску размену која је праћена абсорпцијом и уградњом биолошких молекула, 4) адсорпцију коштаних ћелија (размножавање и деоба), 5) формирање ванћелијског окружења и минерализацију. Из претходног следи да су растворљивост хидроксиапатитних превлака и таложење апатитних соли на површину ових превлака почетни и кључни стадијуми, а тиме и неопходан услов за потпуну осеоинтеграцију медицинских импланата обложених овим типом превлака. Испитивање ова два својстава се сматра првим кораком у процени понашања и квалитета хидроксиапатитних превлака. Растворљивост и таложење апатита се најчешће врши у симулираним телесним течностима. Најпознатије и најчешће коришћене симулиране телесне течности су тзв. Кокубо раствори [39], који имају јонски састав приближан саставу неорганске крвне плазме људи.

Недостатак првих Кокубо раствора је био тај што њихов јонски састав није одражавао састав неорганског дела крвне плазме. Однос хлора и натријума није био тачан, као и садржај бикарбоната [40-43]. Касније је овај недостатак коригован у одређеној мери, али и даље није имао тачне вредности. Поред тога, повећани садржај бикарбоната је условљавао нестабилност pH ревидираних Кокубо раствора јер парцијални притисак угљен диоксида у растворима није био у равнотежи са парцијалним притиском угљен диоксида у амбијенталном ваздуху [39,41,43]. Због тога је „цурење“ угљен диоксида из раствора у околну атмосферу је утицало на повећање pH раствора, а тиме и на појаву њихове нестабилности.

Као мера за повећање pH стабилности раствора, али и за постизање коректнијег јонског састава симулираних телесних течности, коришћени су пуферски системи попут Tris/HCl, HEPES/NaOH [40,41] и др. Проблем примене оваквих пуферских система је тај што су то нефизиолошки системи. И поред њихове примене, стабилност pH је упитна због потенцијалног „цурења“ угљен диоксида у околни ваздух, поготову у случају извођења дуготрајних експеримената [42]. Као мера повећања pH стабилности раствора, одређени аутори су дизајнирали системе код којих се физиолошки ниво pH раствора одржавао убризгавањем смеше гасова азота (95 %) и угљен диоксида (5 %) при константном протоку

[40]. Овакав приступ даје могућност замене нефизиолошких пуферских система. Међутим, чак и након ових побољшања, симулиране телесне течности нису садржале протеине и/или тачан садржај протеина, који чине важан и неизоставан део комплексног пуферског система људског организма. У последњој деценији је порасло интересовање везано за испитивање утицаја протеина на процесе растварања и таложења апатита у симулираним телесним течностима. Недостаци великог броја испитивања се односе на садржај и врсту коришћених протеина у симулираним телесним течностима. Већ поменута испитивања су користила убризгавање смеше гасова 95% азота и 5% угљен диоксида при константном протоку, али десетоструко мању вредност протеина од оне у људској крвној плазми [43]. Друга истраживања су користила тачан садржај одређеног протеина, али нетачан садржај бикарбоната, а, поред тога, и присуство нефизиолошких пуфера [44]. Већина претходних истраживања је испитивала утицај албумина, који је најзаступљенији протеин у крвној плазми. Испитивања су показала да присуство албумина одлаже хомогено таложење апатита у маси раствора највероватније услед комплексације калцијума [44]. С друге стране, присуство биоминерализујућих површина утиче на појаву хетерогеног таложења апатита из раствора чиме се убрзава кинетика процеса [43]. Примећено је да протеини могу да буду адсорбовани на површини импланата и на тај начин да додатно утичу на кинетику процеса. Већина претходних испитивања је ретко [45] узимала у обзир чињеницу да калцијумови јони праве комплексне јоне са неорганским (карбонатним и фосфатним) [46] и органским (албумин) [47] врстама, које су присутне у симулираним телесним течностима.

У литератури је примећено да састав већине коришћених симулираних телесних течности одговара у најбољем случају саставу крвне плазме људског организма са кисело-базним поремећајем. У просеку, здрава људска особа има тачно одређене интервале садржаја јона и интервале јонских односа [48,49]. На пример, однос хлора и натријума у крвној плазми здраве особе је у границама између 0.75 и 0.79, ниво бикарбоната је између 24 и 27 mmol/l, ниво албумина око 44 g/l, гама глобулина око 33 g/l, док је рН око 7.40 ± 0.05 . Све што је ван ових граница се може сматрати кисело-базним поремећајем. Досадашња испитивања растворљивости хидроксияпатитних превлака у симулираним телесним течностима практично нису узимала у обзир контекст кисело-базних поремећаја. Поред тога, нису пронађена испитивања растворљивости хидроксияпатитних превлака у растворима који симулирају одређени кисело-базни поремећај.

На основу прегледа литературе је утврђено да постоје различити ставови у вези утицаја примарних параметара наношења хидроксияпатитних превлака атмосферским плазма поступком. Поред тога, постоје бројне недоумице у вези испитивања биоминерализације хидроксияпатитних превлака у симулираним телесним течностима које су посебно везане за састав и рН стабилност симулираних телесних течности, као и процес формирања апатитног талоба. Стога, у најширем смислу, овај рад ће у свом првом делу разматрати утицај одабраних примарних параметара наношења атмосферског плазма спреј поступка на структурна својства хидроксияпатитних превлака са посебним акцентом на кристаличност превлака и то за случај примене атмосферског плазма спреј поступка високих енергија (при снази плазма извора од 52 kW) чији плазма млаз поседује својства ламинарности протока плазме. У другом делу, овај рад ће разматрати процес биоминерализације (растворљивост и таложење) добијених хидроксияпатитних превлака у симулираним телесним течностима чији је састав приближан саставу неорганског дела људске крвне плазме. Симулиране телесне течности ће се користити у комбинацијама са и без присуства људских протеина и у потпуном одсуству нефизиолошких пуфера.

Циљеви научног истраживања

1. Испитивање утицаја величине честица полазног хидроксияпатитног праха на хетерогеност структуре хидроксияпатитних превлака у случају примене атмосферског плазма спреј поступка високих енергија (52 kW).

2. Испитивање утицаја SOD параметра на хетерогеност структуре хидроксиапатитних превлака у случају примене атмосферског плазма спреј поступка високих енергија (52 kW).
3. Испитивање утицаја предгревања субстрата на хетерогеност структуре хидроксиапатитних превлака у случају примене атмосферског плазма спреј поступка високих енергија (52 kW).
4. Тестирање рН стабилности и таложења апатитних соли симулираних телесних течности чији јонски састав опонаша 1) просечни састав здравог људског организма и 2) просечни састав људског организма у стању хиперхлоремичне метаболичке ацидозе са и без присуства протеина.
5. Испитивање биоминерализације добијених хидроксиапатитних превлака у симулираним телесним течностима (под 4) у којима се константна вредност рН одржава без примене нефизиолошких пуфера.
6. Упоредивање ефекта присуства и одсуства људских протеина (албумин и гама глобулин) у симулираним телесним течностима (под 4) на растворљивост хидроксиапатитних превлака и процес таложења апатитних соли на површини ових превлака.

Литература:

- [1] R.A. Surmenev, A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2035–2056.
- [2] S. Dyshlovenko, B. Pateyron, L. Pawlowski, D. Murano, *Surf. Coat. Technol.* 179 (2004) 110–117.
- [3] I. Demnati, M. Parco, D. Grossin, I. Fagoaga, C. Drouet, G. Barykin, C. Combes, I. Braceras, S. Goncalves, C. Rey, Hydroxyapatite coating on titanium by a low energy plasma spraying mini-gun, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2346–2353.
- [4] M. Vilotijević, P. Marković, S. Zec, S. Marinković, V. Jokanović, Hydroxyapatite coatings prepared by a high power laminar plasma jet, *J. Mater. Process. Tech.* 211 (2011) 996–1004.
- [5] M.F. Morks, A. Kobayashi, Influence of spray parameters on the microstructure and mechanical properties of gas-tunnel plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Mater. Sci. Eng. B* 139 (2007) 209–215.
- [6] W. Tong, J. Chen, X. Zhang, Amorphization and recrystallization during plasma spraying of hydroxyapatite, *Biomaterials* 16 (1995) 829–832.
- [7] L. Sun, C.C. Berndt, C.P. Grey, Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Mater. Sci. Eng. A* 360 (2003) 70–84.
- [8] L. Yan, Y. Leng, L.-T. Weng, Characterization of chemical inhomogeneity in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Biomaterials* 24 (2003) 2585–2592.
- [9] G.L. Darimont, B. Gilbert, R. Cloots, Non-destructive evaluation of crystallinity and chemical composition by Raman spectroscopy in hydroxyapatite-coated implants, *Mater. Lett.* 58 (2003) 71–73.
- [10] J. Wen, Y. Leng, J. Chen, C. Zhang, Chemical gradient in plasma-sprayed HA coatings, *Biomaterials* 21 (2000) 1339–1343.
- [11] I. Demnati, M. Parco, D. Grossin, I. Fagoaga, C. Drouet, G. Barykin, C. Combes, I. Braceras, S. Goncalves, C. Rey, Plasma-sprayed apatite coatings: Review of physical-chemical characteristics and their biological consequences, *J. Med. Biol. Eng.* 34 (1) (2014) 1–7.
- [12] K.A. Gross, C.C. Berndt, H. Herman, Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *J. Biomed. Mater. Res.*, 39 (1998) 407–414.
- [13] K.A. Gross, D. Muller, H. Lucas, D.R. Haynes, Osteoclast resorption of thermal spray hydroxyapatite coatings is influenced by surface topography, *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 1948–1956.

- [14] B.-D. Hahn et. al, Preparation and in vitro characterization of aerosol-deposited hydroxyapatite coatings with different surface roughnesses, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7792–7799.
- [15] A.R.Nimkerdphol, Y. Otsuka, Y. Mutoh, Effect of dissolution/precipitation on the residual stress redistribution of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrate in simulated body fluid (SBF), *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 36 (2014) 98–108.
- [16] V. Sergo, O. Sbaizero, D.R. Clarke, Mechanical and chemical consequences of the residual stresses in plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Biomaterials* 18 (1997) 477–482.
- [17] Y.C.Y ang, E.Chang, The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress, *Thin Solid Films* 444 (2003) 260–275.
- [18] Y.-C. Yang, Investigation of residual stress generation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings with various spraying programs, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5165–5171.
- [19] K.A. Khor, H. Li, P. Cheang, S.Y. Boey, In vitro behavior of HVOF sprayed calcium phosphate splats and coatings, *Biomaterials* 24 (2003) 723–735.
- [20] D.E. MacDonald, F. Betts, M. Stranick, S. Doty, A.L. Boskey, Physicochemical study of plasma-sprayed hydroxyapatite-coated implants in humans, *J. Biomed. Mater. Res.* 54: 480–490, 2001.
- [21] Y.-P. Lee, C.-K. Wang, T.-H. Huang, C.-C. Chen, C.-T. Kao, S.-J. Ding, In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 197 (2005) 367– 374.
- [22] E.M. Burke, J.D. Haman, J.J. Weimer, A.B. Cheney, J.M. Rigsbee, L.C. Lucas, Influence of coating strain on calcium phosphate thin-film dissolution, *J. Biomed. Mater. Res.* 57 (2001) 41–47.
- [23] F. Brossa, A. Cigada, R. Chiesa, L. Parachini, C. Consoninni, Post-deposition treatment effects on hydroxyapatite vacuum plasma spray coatings, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 5 (1994) 855-857.
- [24] C.-W. Yang, T.-M. Lee, T.-S. Lui, E. Chang, Effect of post vacuum heating on the microstructural feature and bonding strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 1395 – 1400.
- [25] H. Li, K.A. Khor, and P. Cheang, Effect of Steam Treatment During Plasma Spraying on the Microstructure of Hydroxyapatite Splats and Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 15 (4) (2009) 610-616.
- [26] K.A. Khor, P. Cheang, *Journal of Thermal Spray Technology*, Characterization of Thermal Sprayed Hydroxyapatite Powders and Coatings Volume 3(1) March 1994 45-50.
- [27] C. Hesse, M. Hengst, R. Kleeberg, J. Gotze, Influence of experimental parameters on spatial phase distribution in as-sprayed and incubated hydroxyapatite coatings, *J Mater Sci Mater Med* (2008) 19: 3235–3241.
- [28] ZHAO Guo-liang, WEN Guang-wu, WU Kun, Influence of processing parameters and heat treatment on phase composition and microstructure of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) s463-469.
- [29] J.-L. Sui, W. Bo, Z. Hai, N. Cao, M.-S. Li, Effects of stand-off distance on structure and mechanical properties of hydroxyapatite coatings plasma-sprayed onto carbon/carbon composites, *Surface Review and Letters*, Vol. 14, No. 3 (2007) 371–376.
- [30] Y.P. Lu, S.T. Li, R.F. Zhu, M.S. Li, Further studies on the effect of stand-off distance on characteristics of plasma sprayed hydroxyapatite coating *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 221–225.
- [31] J. Weng, M. Wang, J. Chen, Plasma-sprayed calcium phosphate particles with high bioactivity and their use in bioactive scaffolds, *Biomaterials* 23 (2002) 2623–2629.
- [32] B.-Y. Chou and E. Chang, Influence of deposition temperature on mechanical properties of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO₂ intermediate layer, *J. Therm. Spray Technol.*, 12 (2) (2009) 199-207.

- [33] S. Saber-Samandari, K. Alamara, S. Saber-Samandari, K. A. Gross, Micro-Raman spectroscopy shows how the coating process affects the characteristics of hydroxylapatite, *Acta Biomater.* 9 (2013) 9538–9546.
- [34] S. Saber-Samandari, K. Alamara, S. Saber-Samandari, Calcium phosphate coatings: morphology, micro-structure and mechanical properties, *Ceram. Int.* 40 (2014) 563–572.
- [35] H. Cao and X. Liu, Plasma-Sprayed Ceramic Coatings for Osseointegration, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1–10 (2012).
- [36] G. Dadsı, O. Laboux, R. Le Geros, Outcome and perspectives in bioactive coatings: What's new, what's coming, *TBM-RBM* 2002; 23, 317–325.
- [37] L. Floroian, B. Savu, G. Stanciu, A.C. Popescu, F. Sima, I.N. Mihailescu, R. Mustata, L.E. Sima, S.M. Petrescu, D. Tanaskovic, Dj. Janackovic, *Applied Surface Science* 255 (2008) 3056–3062.
- [38] R. Narayanan, S. K. Seshadri, T. Y. Kwon, K. H. Kim, Review: Calcium Phosphate-Based Coatings on Titanium and Its Alloys, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 85B: 279–299, 2008.
- [39] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity, *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915.
- [40] P.A.A.P. Marques, M.C.F. Magalh, R.N. Correia, Inorganic plasma with physiological $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ buffer, *Biomaterials* 24 (2003) 1541–1548.
- [41] S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas, Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions, *J. Mater. Sci Mater. Med.* (2006) 17:697–707.
- [42] L. Muller, F.A. Muller, Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites, *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 181–189.
- [43] P.A.A.P. Marques, S.C.P. Cachinho, M.C.F. Magalhaes, R.N. Correia, M.H.V. Fernandes, Mineralisation of bioceramics in simulated plasma with physiological $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ buffer and albumin, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1861–1866.
- [44] Y. Wang, S. Zhang, X. Zeng, K. Cheng, M. Qian, W. Weng, In vitro behavior of fluoridated hydroxyapatite coatings in organic-containing simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C* 27 (2007) 244–250.
- [45] K. Wang, Y. Leng, X. Lu, F. Ren, X. Ge, and Y. Ding, Theoretical analysis of protein effects on calcium phosphate precipitation in simulated body fluid, *CrystEngComm*, 2012, 14, 5870–5878.
- [46] H. Pan, B.W. Darvell, Effect of Carbonate on Hydroxyapatite Solubility, *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 2, 2010.
- [47] U. Kragh-Hansen and H. Vorum, Quantitative Analyses of the Interaction between Calcium Ions and Human Serum Albumin, *Clin. Chem.* 39/2, 202–208 (1993)
- [48] A. Durward, I. Murdoch, Understanding acid–base balance, *Current Paediatrics* (2003) 13, 513–519.
- [49] S. Matousek, J. Handy, S. E. Rees, Acid-base chemistry of plasma: Consolidation of traditional and modern approaches from a mathematical and clinical perspective, *Journal of Clinical Monitoring and Computing* (2011) 25:57–70.

3. Полазне хипотезе

- Применом високоенергетског ламинарног атмосферског плазма спреј постука (52 kW) очекује се постизање високог степена структурне хомогености хидроксиапатитних превлака.
- Кристаличност превлака у случају примене атмосферског плазма спреј постука високих енергија (52 kW) доминантно зависи од процеса рекристализације аморфне калцијум фосфатне фазе током процеса формирања превлаке.
- Утицај растојања млазнице од субстрата (SOD) и предгревања субстрата на хемијско-структурну хетерогеност хидроксиапатитних превлака је највероватније значајнији и

комплекснији у случају превлака добијених из хидроксиапатитних прахова са честицама мањих димензија.

- Присуство хемијско-структурне хетерогености на површини, као и разлике у кристаличности хидроксиапатитних превлака могу да утичу на процес биоминерализације превлака.
- С обзиром на разлике у саставу и рН вредности симулираних телесних течности које опонашају стање здравог људског организма и организма са хиперхлоричном метаболичком ацидозом, могу се очекивати разлике у процесу биоминерализације код ова два система.
- Присуство протеина може да има утицај на процес биоминерализације хидроксиапатитних превлака.

4. Научне методе истраживања

Да би се испитала структурна хетерогеност хидроксиапатитних превлака, у овом раду ће бити примењена микро-Раман спектроскопија (MRS). Као потпора MRS анализи, за испитивање структуре превлака ће се користити светлосна микроскопија (SM) и скенинг електронска микроскопија (SEM) са енерго-дисерзивном спектрометријом (EDS). Поред ових метода, структура хидроксиапатитних превлака ће бити испитана применом традиционалних метода рентгенске дифракције (X-ray diffraction, XRD) и Фурије-трансформ инфрацрвене (Fourier-transform infrared, FTIR) спектрометрије, превасходно са циљем даље потврде резултата MRS мерења. Такође, биће извршена мерења дебљине превлака применом микрометра са конусним чељустима, која ће бити потврђена са попречних пресека превлака применом SM и SEM.

За потребе испитивања процеса биоминерализације биће направљена два типа симулираних телесних течности чији састави приближно одговарају саставима крвне плазме здравог људског организма и организма у стању хиперхлоремичне метаболичке ацидозе. Комплетан поступак прављења ових раствора ће бити разрађен, а промене током прављења раствора ће бити праћене мерењем рН раствора, као и применом ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared) спектрометрије. Стабилност ових раствора ће бити тестирана на основу кинетике отпуштања угљен диоксида из раствора у околну атмосферу, а експерименти ће бити изведени у присуству и одсуству протеинских врста. Структура површинских талога са хидроксиапатитних превлака ће бити испитана применом FTIR спектрометрије.

Процес биоминерализације ће се испитати константним праћењем концентрације слободних калцијумових јона у симулираним телесним течностима, као и мерењем укупне концентрације калцијумових јона у одређеним временским интервалима. Концентрација слободних калцијумових јона ће бити мерена применом комбиноване калцијум јон-селективне електроде, док ће се укупна концентрација калцијумових јона мерити оптичком емисионом спектрометријом са индуктивно куплованом плазмом (ICP-OES) и/или атомском апсорпционом спектрометријом (AAS). Хемијско-структурна својства апатитних талога оформљених након имерзије у симулираним телесним течностима биће окарактерисана применом MRS и FTIR метода, док ће морфолошка својства површина хидроксиапатитних превлака бити испитана применом SEM. Пре имерзије хидроксиапатитних превлака биће тестирана склоност комплексације калцијумових јона са карбонатним, фосфатним и протеинским врстама.

5. Очекивани научни допринос

- Унапређење разумевања утицаја величине честица полазног праха на структурну хетерогеност и механизам формирања хидроксиапатитних превлака у случају примене атмосферског плазма спреј поступка високих енергија (52 kW).
- Унапређење разумевања утицаја SOD параметра и предгревања субстрата на структурну хетерогеност и механизам формирања хидроксиапатитних превлака у случају примене атмосферског плазма спреј поступка високих енергија (52 kW)
- Утицај кисело-базног поремећаја на процес биоминерализације хидроксиапатитних превлака. До данас, испитивања биоминерализације хидроксиапатитних превлака у симулираним телесним течностима нису посматрана у контексту кисело-базних поремећаја људског организма.
- Унапређење разумевања ефекта људских протеина на процес биоминерализације хидроксиапатитних превлака у симулираним телесним течностима. До данас, албумин је протеин чији је утицај најчешће разматран. Међутим, утицај албумина је разматран у системима који садрже нефизиолошке пуфере и/или у системима који садрже нетачан износ концентрације овог протеина. У овом раду се, поред присуства коректне концентрације албумина и одсуства нефизиолошких пуфера, разматра и утицај протеина гама глобулин.

6. План истраживања и структура рада

У првом делу овог рада биће извршена депозиција хидроксиапатитних превлака високоенергетским (52 kW) ламинарним плазма спреј поступком при различитим примарним параметрима наношења (величина полазног праха, температура субстрата и растојање млазнице од субстрата). Након тога ће бити извршена детаљна хемијско-структурна карактеризација добијених хидроксиапатитних превлака.

У другом делу рада, биће тестирана својства биоминерализације хидроксиапатитних превлака (растворљивост и таложење апатитних соли) у симулираним телесним течностима са и без присуства људских протеина и без употребе нефизиолошких пуферских једињења. Растворљивост хидроксиапатитних превлака и таложење апатитних соли биће проучавано у строго контролисаним и стерилним условима средине.

Предвиђено је да докторска дисертација садржи следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература.*

У *Уводном делу* биће дат осврт на достигнућа и тенденције везане за наношење хидроксиапатитних превлака применом атмосферског плазма спреј поступка у последњих 20 до 30 година. Посебна пажња ће бити посвећена утицају примарних параметара наношења на структурна својства превлака. Поред тога, биће дат осврт на достигнућа и тенденције везане за испитивање процеса биоминерализације хидроксиапатитних превлака у симулираним телесним течностима. У *Теоријском делу* биће детаљно описани тренутно актуелни механизми формирања хидроксиапатитних превлака, као и механизми одвијања процеса биоминерализације ових превлака у симулираним телесним течностима. У *Експерименталном делу* биће детаљно описани услови под којима је извршен процес наношења хидроксиапатитних превлака атмосферским плазма спреј поступком високих енергија, као и све методе и услови под којима су вршена хемијско-структурна испитивања превлака. Поред тога, биће детаљно описани поступци прављења и тестирања симулираних телесних течности, као и услови под којима су текли експерименти испитивања биоминерализације хидроксиапатитних превлака, укључујући и методе испитивања. У *Резултатима и дискусији* биће дати резултати, анализа резултата и поређења резултата са литературним подацима. *Закључак* рада ће сумирати најважније резултате добијене помоћу хемијско-структурних испитивања хидроксиапатитних превлака и испитивања процеса

биоминерализације ових превлака. Поглавље *Литература* ће садржати детаљну листу релевантне литературе везане за тематику овог рада.

7. Закључак и предлог

На основу изнетих података о досадашњем раду и постигнутим резултатима, Комисија сматра да кандидат Бојан Р. Глигоријевић, дипл. инж. мет., испуњава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације. Поред тога, Комисија сматра да су предмет, циљеви, методе, актуелност и значај теме предложене докторске дисертације под насловом **„Хемијско-структурна својства и биоминерализација хидроксиапатитних превлака добијених високоенергетским ламинарним плазма спреј поступком“** јасно дефинисани и научно засновани и стога предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да је прихвати и одобри кандидату Бојану Р. Глигоријевићу израду докторске дисертације под поменутиим називом, а након тога извештај проследи Стручном већу Универзитета у Београду на коначно усвајање.

Истраживања у оквиру ове дисертације припадају научној области Металуршко инжењерство за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. За ментора се предлаже Др Ненад Радовић, ванредни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

У Београду
19.06.2015.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Др Ненад Радовић, ван.проф.
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Ђорђе Јанаћковић, ред.проф.
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Жељко Камберовић, ред.проф.
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Маја Шћепановић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за физику

Др Мирољуб Вилотијевић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке Винча