

Karakterizacija strukture Ti-Mg kompozita

Jugovac, Tin

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:976052>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Tin Jugovac

Zagreb, 2019. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, dipl. ing.

Student:

Tin Jugovac

Zagreb, 2019. godina.

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

Zahvale:

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu koji mi je omogućio da obrađujem tematiku završnog rada koja me interesirala, te me usmjeravao svojim stručnim savjetima kroz temu rada. Također se želim zahvaliti prof. dr. sc. Gorani Baršić i prof. dr. sc. Vesni Alar koje su bile uvijek dostupne za pomoć kod mjerenja i analize podataka. Zahvaljujem i prof. dr. sc. Amiru Čatiću koji je omogućio sterilizaciju uzoraka na Stomatološkom fakultetu.

Hvala svim asistentima, laborantima i kolegama na pomoći i savjetima.

Posebno hvala mojoj obitelji koji su mi omogućili studiranje i pružili podršku tijekom studiranja.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Tin Jugovac**

Mat. br.: 0035200026

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija strukture Ti-Mg kompozita**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterisation of the structure of Ti-Mg composite**

Opis zadatka:

Ti-Mg kompoziti predstavljaju novu grupu materijala razvijenih specijalno za primjenu u biomedicini. Uz superiorna mehanička svojstva u odnosu na ostale metalne materijale u biomedicini, Ti-Mg kompozit pokazuje i bioaktivnost površine koja doprinosi bržoj oseintegraciji. Međutim taj materijal je tek nedavno razvijen i još postoji mnogo nepoznanica vezanih uz njegovo korozijsko ponašanje u raznim medijima.

U radu je potrebno opisati Ti-Mg kompozit, konkretno tehnologiju proizvodnje, dobivene strukture i svojstva. U praktičnom dijelu rada potrebno je provesti laboratorijska ispitivanja uzoraka Ti-Mg kompozita, koja uključuju analizu mikrostrukture, hrapavost površine te ispitivanja korozijskih svojstava površine uzoraka prije i nakon izlaganja medijima.

Na temelju dobivenih rezultata potrebno je donijeti zaključke vezane uz bioaktivnost površine te utjecaj medija kojem su uzorci bili izloženi na mikrostrukturu, hrapavost i korozijsko ponašanje površine.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

29. studenog 2018.

Rok predaje rada:

1. rok: 22. veljače 2019.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.

3. rok: 20. rujna 2019.

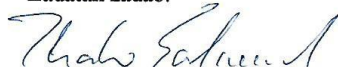
Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.


2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.

3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:


Prof.dr.sc. Zdravko Schauerl

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ZUBNI IMPLANTATI	3
2.1 Klasifikacija zubnih implantata.....	3
2.1.1 Transdentalni implantati.....	3
2.1.2 Endosealni implantati	3
2.1.3 Subperiostalni implantati.....	4
2.1.4 Intramukozni implantati	4
2.2 Primjena zubnih implantata.....	4
2.3 Prednosti zubnih implantata.....	4
2.4 Materijali zubnih implantata	5
2.4.1 Legure kobalt-krom-molibden	5
2.4.2 Nehrdajući čelik.....	5
2.4.3 Titan.....	5
2.4.4 Biokeramika	5
3. TITAN I TITANOVE LEGURE	7
3.1 Općenito o titanu i njegovim legurama.....	7
3.2 Svojstva titana i njegovih legura	7
3.3 Podjela titana i titanovih legura.....	8
3.3.1 Nelegirani titan.....	8
3.3.2 Alfa (α) i približno α legure	8
3.3.3 Alfa+beta ($\alpha+\beta$) legure.....	9
3.3.4 Beta (β) legure.....	9
3.4 Primjena titana titanovih legura u medicini	10
4. MAGNEZIJ I NJEGOVE LEGURE.....	11
4.1 Primjena magnezija u biomedicini	11
4.2 Biorazgradnja magnezija.....	12
4.3 Razvoj magnezija u biomedicinskim materijalima	14
5. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI	15

5.1 Tijek eksperimentalnog dijela istraživanja.....	15
5.2 Ispitivanje površine	16
5.2.1 Priprema uzoraka za ispitivanje	16
5.2.2 Mjerenje površine uzorka s uzdužnim presjekom.....	17
5.2.3 Mjerenje hrapavosti površine	18
5.2.3.1 Mjerenje hrapavosti prije sterilizacije.....	19
5.2.3.2 Mjerenje hrapavosti nakon sterilizacije	23
5.2.3.3 Analiza podataka dobivenih mjerenjem	27
5.3 Elektrokemijska ispitivanja	27
5.3.1 Elektrokemijska ispitivanja čistog magnezija	27
5.3.2 Elektrokemijska ispitivanja čistog titana.....	30
5.3.3 Elektrokemijsko ispitivanja titan-magnezij kompozita	31
5.3.3.1 Ispitivanja prije sterilizacije	32
5.3.3.2 Ispitivanja nakon sterilizacije.....	36
5.3.3.3 Usporedba rezultata prije i nakon sterilizacije	40
6. ZAKLJUČAK.....	41
7. LITERATURA	42

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Ugradnja implantata [5]	3
Slika 3.1 Alfa i beta titan [7]	7
Slika 3.2 Titanski implantati [8]	10
Slika 4.1 Spoj implantata i koštanog tkiva [12].....	12
Slika 4.2 Utjecajni parametri na biodegradaciju magnezija [13]	13
Slika 5.1 Uzorci uliveni u polimernu masu	16
Slika 5.2 Uređaji za: a) poliranje, b) brušenje	16
Slika 5.3 Parametri metalografske pripreme uzorka [10]	17
Slika 5.4 a) Svjetlosni mikroskop, b) površina nakon spajanja u software-u.....	18
Slika 5.5 Uređaj Perthometer S8P za mjerenje hrapavosti površine	19
Slika 5.6 Profil i parametri hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm.....	20
Slika 5.7 Parametri hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm i pripadajući profili hrapavosti: a) s ekstremnim dolovima, b) bez ekstremnih dolova.....	21
Slika 5.8 Parametri i profil hrapavosti uzdužnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm	22
Slika 5.9 Uzorci uliveni u novu masu sa žicom.....	23
Slika 5.10 Parametri i profil hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm.....	24
Slika 5.11 Profil i parametri hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm.....	25
Slika 5.12 Profil i parametri hrapavosti uzdužnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm	26
Slika 5.13 Ispitivanje čistog magnezija	28
Slika 5.14 Dijagram korozijskog potencijala čistog magnezija.....	28
Slika 5.15 Dijagram potenciodinamičke polarizacije čistog magnezija	29
Slika 5.16 Dijagram korozijskog potencijala titana	30
Slika 5.17 Dijagram potenciodinamičke polarizacije titana.....	31
Slika 5.18 Ispitivanje uzoraka prije sterilizacije	32
Slika 5.19 Dijagram korozijskog potencijala poprečnog presjeka.....	33
Slika 5.20 Dijagram potenciodinamičke polarizacije poprečnog presjeka	33
Slika 5.21 Dijagram korozijskog potencijala uzdužnog presjeka	34
Slika 5.22 Dijagram potenciodinamičke polarizacije uzdužnog presjeka	34
Slika 5.23 Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije uzdužnog i poprečnog presjeka	36
Slika 5.24 Dijagram korozijskog potencijala steriliziranog poprečnog presjeka.....	37
Slika 5.25 Dijagram potenciodinamičke polarizacije steriliziranog poprečnog presjeka	37
Slika 5.26 Dijagram korozijskog potencijala steriliziranog uzdužnog presjeka.....	38
Slika 5.27 Dijagram potenciodinamičke polarizacije steriliziranog uzdužnog presjeka.....	38

Slika 5.28 Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije steriliziranog uzdužnog i poprečnog presjeka	39
Slika 5.29 Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije prije i nakon sterilizacije	40

POPIS TABLICA

Tablica 4.1 Usporedba prirodnih i anorganskih materijala [11]	12
Tablica 5.1 Izmjerene površine uzoraka.....	18
Tablica 5.2 Parametri ispitivanja čistog magnezija	29
Tablica 5.3 Rezultati potenciodinamičke polarizacije magnezija	29
Tablica 5.4 Parametri ispitivanja čistog titana.....	31
Tablica 5.5 Rezultati potenciodinamičke polarizacije čistog titana	31
Tablica 5.6 Parametri ispitivanja uzoraka titan-magnezij kompozita	35
Tablica 5.7 Rezultati potenciodinamičke polarizacije titan-magnezij kompozita.....	35
Tablica 5.8 Rezultati potenciodinamičke polarizacije steriliziranog TiMg kompozita	39

POPIS OZNAKA

Oznaka	Opis oznake	Mjerna jedinica
A	površina	mm^2
E	modul elastičnosti	N/mm^2
E_{kor}	korozijski potencijal	V
$E_{kor}(I=0)$	potencijal otvorenog kruga	V
E_w	ekvivalentna masa	g
j_{kor}	gustoća korozijske struje	$\mu\text{A/cm}^2$
R_a	srednje aritmetičko odstupanje profila	μm
R_m	vlačna čvrstoća	N/mm^2
R_{max}	maksimalno odstupanje profila	μm
R_p	najveće odstupanje izbočine profila	μm
R_z	srednja visina neravnina	μm
T	temperatura	$^{\circ}\text{C}$
v_{kor}	brzina korozije	mm/god
w	maseni udio komponente	%

Grčka slova	Opis oznake	Mjerna jedinica
α	Faza titana s heksagonskom jediničnom rešetkom	
α'	Igličasti martenzit	
β	faza titana s kubičnom jediničnom rešetkom	

ρ	gustoća	kg/m ³
λ_c	granična vrijednost filtra	mm
λ_t	put ispitivanja	mm
λ_n	put ocjenjivanja	mm

Kratice**Opis oznake**

BCC	prostorno centrirana kubična rešetka
HCP	heksagonska gusta slagalina
ZKE	zasićena Kalomel elektroda

SAŽETAK

U okviru ovog rada istraživana je titan-magnezij kompozit s 12% magnezija u svrhu određivanja bioadhezijske kompatibilnosti i kemijske postojanosti. Poseban naglasak stavljen je na istraživanje utjecaja sterilizacije na svojstva kompozita za uzdužni i poprečni presjek. Ovaj materijal proizveden je metalurgijom praha s ciljem da se smanji modul elastičnosti, gustoća i poboljša oseointegracijski kapacitet. Takva svojstva ne mogu se postići klasičnim postupcima lijevanja. Sva ispitivanja su provedena u uvjetima karakterističnim za implantate i prema propisanim normama.

Ključne riječi: *titan, magnezij, implantat, sterilizacija, biokompatibilnost, kompozit*

1. UVOD

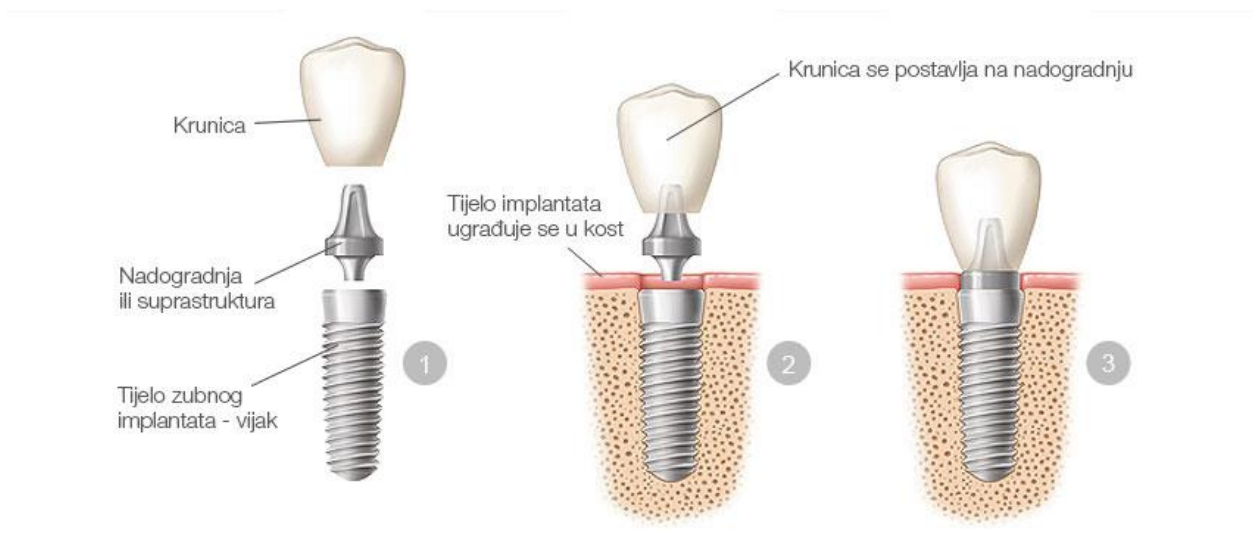
Početak razvoja materijala u stomatologiji i zubarstvu započeo je prije preko 2500 godina kada su Etrušćani i Feničani primjenjivali prve zlatne zubne nadomjeske. Jedan od najranijih primjera uspješnih implantata je takozvani Grenfildov implantatski sustav, koji se pojavio 1913. godine. Grenfild je proučavao zube dok je studirao, te je spoznao da kost može dobro prijanjati uz titan što je dovelo do pojma oseointegracije i razvoja modernih dentalnih implantata. Osnovni razlozi primjene zubnih nadomjestaka ostali su isti do danas, a mogu biti estetski i/ili funkcionalni. Napredak medicine donio je nove spoznaje o mehanizmima i procesima prisutnim u tjelesnim sustavima, čime se otvorilo široko područje za napredak i razvoj novih biomedicinskih materijala, među njima uostalom i materijala za izradu implantata. Iako je zabilježen značajan napredak u razvoju materijala od zlatnih zubi starih preko 2500 godina do današnjih materijala, i dalje postoji prostor za razvoj i istraživanje. Nemogućnost potpune simulacije živog biološkog tkiva i svih procesa koje ono podrazumijeva je jedan od ključnih razloga za daljnja istraživanja. Kod zubnih implantata traži se da zadovoljavaju dva aspekta kompatibilnosti koji se odnose na mehaničku kompatibilnost i bioadhezijsko ponašanje materijala. Također se u obzir moraju uzeti svi mogući uvjeti u kojima se materijal može naći. Tako, primjerice, temperatura u usnoj šupljini varira između 32°C do 37°C, u ovisnosti o vanjskoj temperaturi i otvaranju usta. Međutim, unošenjem različite hrane i pića, temperatura može doseći i raspon od 0°C do 70°C. Slina ima pH od 4 do 8,5. Kisela pića ili neki lijekovi mogu taj pH znatno promijeniti, pa su tako zabilježene vrijednosti pH sline u rasponu od 2 do 11. Implantati se najčešće izrađuju od legura kobalt-krom-molibden, nehrđajućih čelika i titana, također se primjenjuje i biokeramika (npr. aluminijev oksid, biouglik). [1,2]

S obzirom na navedene uvjete, titan i njegove legure pokazali su se kao najbolji izbor materijala kada se traže izvrsna mehanička svojstva i biokompatibilnost. Ipak njihova visoka bioinertnost i modul elastičnosti znatno viši nego onog od kosti potiču daljnja istraživanja i napredak. Visok modul elastičnosti titanovih legura nije poželjan zbog toga što imaju puno veću krutost u odnosu na kost, što može uzrokovati efekt prigušenja opterećenja prilikom funkcijskog opterećenja, te tako uzrokovati atrofiju koštanog tkiva na mjestu ugrađenog implantata. Bioinertnost je poželjna u vidu korozijske postojanosti i netoksičnosti, ali predstavlja problem tijekom procesa oseointegracije to jest bioadhezije na površinu koštanog tkiva. Također veliki nedostatak predstavlja tehnologija izrade implantata od titanovih legura. Prilikom lijevanja titan je podložan oksidaciji, pa je potrebna posebna zaštitna atmosfera. U takvim uvjetima proces izrade je znatno skuplji i

komplificiraniji. Nakon lijevanja slijedi završna obrada površine implantata s glavnom svrhom povećanja hrapavosti površine. To su najčešće mehanički, kemijski ili elektrokemijski postupci, te postupci prevlačenja površine implantata. Veća hrapavost povećava kontaktnu površinu i omogućuje bolje formiranje veze između kosti i implantata. Metalurgija praha relativno je nova tehnologija izrade titanovih legura za implantate, a omogućava miješanje materijala u omjerima koje nije moguće postići ranijim postupcima. Daljnji razvoj tehnologija usmjeren je na modifikaciju površine onim materijalima koji su pokazali izvrsnu biokompatibilnost, a ujedno mogu ostvariti dobru integraciju s kosti. Osim toga u budućnosti se očekuje i razvoj novih legura s kombinacijom fizičkih, mehaničkih i kemijskih svojstava koje je za sada nemoguće postići [3, 4].

2. ZUBNI IMPLANTATI

Zubni implantati su umjetni nadomjesci koji se ugrađuju u čeljusnu kost, kako bi zamijenili korijene zuba koji nedostaju. Implantat u obliku vijka ugrađuje se u čeljusnu kost na mjestu gdje nedostaje zub, a na njega se postavlja implantatska suprastruktura, na koju se zatim postavlja protetski rad. Zubni implantat je izrađen od biokompatibilnog materijala koji srasta s kosti jer ga organizam ne prepoznaje kao strano tijelo. Kada zubni implantati srastu s kosti, oni funkcioniraju jednako kao prirodni zubi, te u potpunosti zamjenjuju zube koji nedostaju [5]. Ugradnja implantata prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1 Ugradnja implantata [5]

2.1 Klasifikacija zubnih implantata

2.1.1 Transdentalni implantati

Ovi implantati su karakteristični po tome što se ne ugrađuju direktno u kost, već se postavljaju kroz kanal korijena zuba. Dužina implantata, koja je veća od dužine korijena, omogućava produženje osovine zuba i tako povećava njegovu stabilnost. Ovi implantati su najčešće igličastog oblika. Najznačajniji su kod prijeloma ili resorpcije korijena zuba, parodontopatije i cista koje zahvaćaju više od trećine korijena [6].

2.1.2 Endosealni implantati

Endosealni implantati se ugrađuju u koštano tkivo vilica primjenom posebne kirurške tehnike. Prema obliku, najčešći su oni u obliku vijaka i cilindra. Od svih vrsta implantata, endosealni se najčešće koriste i zastupljeni su u preko 95% svih radova sa implantatima [6].

2.1.3 Subperiostalni implantati

Ova vrsta implantata se koristi samo u slučajevima kada, zbog izraženijeg propadanja zubnog nastavka vilice, nije moguće primijeniti neki od endoosealnih implantata. Sam implantat, koji je mrežastog oblika, postavlja se neposredno ispod površine kosti. Sama izrada i ugradnja ovih implantata je dosta kompliciran postupak, tako da su oni zastupljeni u svega 5% ukupno primjenjivanih implantata. Osim toga, komplikacije mogu nastati u vidu infekcije koja se veoma brzo širi duž implantata i zahvaća viličnu kost. To je još jedan razlog njihove relativno rijetke primjene [6].

2.1.4 Intramukozni implantati

Intramukozni implantati se primjenjuju vrlo rijetko, jer se fiksiraju samo u mekom tkivu . Brojne komplikacije, loša stabilnost proteze, pojava bolova i rana u području mekog tkiva u velikoj mjeri ograničavaju njihovu upotrebu [6].

2.2 Primjena zubnih implantata

Implantati se ne koriste samo kod gubitka jednog zuba, nego i u kombinaciji s drugim zubima kako bi podupirali fiksne ili mobilne protetske radove. Osim toga, ugradnja zubnog implantata znatno je bolje rješenje kada nedostaje samo jedan zub, za razliku od sanacije nedostatka mostom. Iz jednostavnog razloga zato što nije potrebno brusiti susjedne zdrave zube koji bi bili nosači mosta [5].

2.3 Prednosti zubnih implantata

Za nadoknadu izgubljenog zuba, zubni implantati najbolje su rješenje. Jak i čvrst, dentalni implantat u potpunosti nadomješta izgubljeni zub, a osjet i funkcionalnost mogu se usporediti s prirodnim zubom. Ostala rješenja mogu dovesti do propadanja kosti te mogu smetati pri jelu, smijanju, govoru i ostalim svakodnevnim aktivnostima. Dentalni implantati su dugotrajno rješenje. Tradicionalni dentalni mostovi poduprti izbrušenim zubima traju između pet i sedam godina, uz ispravnu njegu i do 10 godina, no u određenom trenutku ih je potrebno zamijeniti. Zubni implantati mogu trajati cijeli život. Gubitkom zubi, lice gubi potporu i dobiva oronuli izgled. Zubni implantati omogućavaju održavanje prirodnog oblika lica i osmijeha. Prazan prostor koji u ustima nastaje gubitkom zuba može uzrokovati dodatne zdravstvene probleme, poput gubitka ili propadanja dijela čeljusti. Kada ne podupire prirodne zube, kost propada, gubi na snazi i čvrstoći. Zubni implantat je jedina opcija nadomještanja zubi koja održava kost zdravom na način da stimulira rast kosti i tako sprječava njeno propadanje. Prilagodbu zubnoj protezi često prati muka u izgovoru svakodnevnih riječi. To nije slučaj kod dentalnih implantata jer funkcioniraju kao prirodni zubi. Dentalni implantati postavljaju se u čeljust, na mjesto gdje je bio korijen

izgubljenog zuba, bez utjecaja na zdrave zube. Također, sprečavaju da se zdravi okolni zubi pomiču kao što je slučaj kad na mjestu izgubljenog zuba ostane prazan prostor [5].

2.4 Materijali zubnih implantata

Tri su glavna tipa legura za implantate, a to su legure kobalt-krom-molibden, nehrđajući čelici i titanove legure, a primjenjuju se i biokeramički materijali. Legure kobalt-krom-molibdena i nehrđajući čelik mogu se upotrebljavati za izradu individualnih implantata, endodontskih ili subperiostalnih, dok se titanove legure koriste za izradu tvorničkih standardiziranih endoosealnih implantata [1].

2.4.1 Legure kobalt-krom-molibden

Legure kobalt-krom-molibdena sastavljene su od približno 62% kobalta, 28% kroma i 6% molibdena. Koriste se prvenstveno za izradu implantata postupkom lijevanja. Otpornost na koroziju ovih legura u biološkoj sredini mnogo je bolja nego kod nehrđajućeg čelika [1].

2.4.2 Nehrđajući čelik

Nehrđajući čelik sadržava 18% kroma i 8-12% nikla. To je tzv. 18/8 nehrđajući čelik. Implantati se izrađuju postupkom lijevanja ili kovanja. Glavne prednosti nehrđajućeg čelika su u tome što ga ima u dovoljnim količinama. Troškovi izradbe implantata su niski jer ne zahtijeva složene postupke oblikovanja u različite oblike. Hladno obrađeni ima izvanredne karakteristike, pogotovo što se tiče zamora materijala. Glavni nedostatak mu je slaba otpornost na jamičastu koroziju [1].

2.4.3 Titan

Titan koji se upotrebljava za izradu implantata u stvari je legura titana koja ima znatno bolje mehaničke osobine od čistog titana. Testovi su pokazali da titan ima izvanrednu otpornost na koroziju u biološkoj sredini [1].

2.4.4 Biokeramika

Aluminijev oksid i biougljik su najzastupljeniji keramički materijali za izradu implantata. Keramički materijali obuhvaćaju veliku grupu materijala sličnih osobina ali različite strukture. Općenito govoreći, keramički materijali se sastoje od složenih kombinacija metalnih i nemetalnih elemenata. Njihova struktura sadrži ionske veze i može imati dugu ili kratku kristalnu strukturu. Keramički materijali su tvrdi i krhki. Ovi materijali mogu biti čisti kristalni oksidi, kao što je aluminij-oksidi, ili mješavine oksida kao što su staklo ili porculan. Usprkos lošim mehaničkim svojstvima i poteškoćama koje se javljaju kada treba proizvesti složene oblike, keramički materijali imaju velike mogućnosti kao implantatski

materijali zbog njihove glatke površine i zbog povoljne reakcije tkiva. Koristi se za izradu endoosealnih implantata. Pažljivo kontroliranom karbonizacijom mogu se proizvesti ugljikova vlakna slična staklu. Ovaj materijal ima veliku tvrdoću i otpornost na koroziju. Glavni nedostatak ovog materijala je njegova krutost. Teško ga je modelirati u željeni oblik nakon same proizvodnje. Koristi se kao tzv. monokristal za izradu transdentalnih implantata [1].

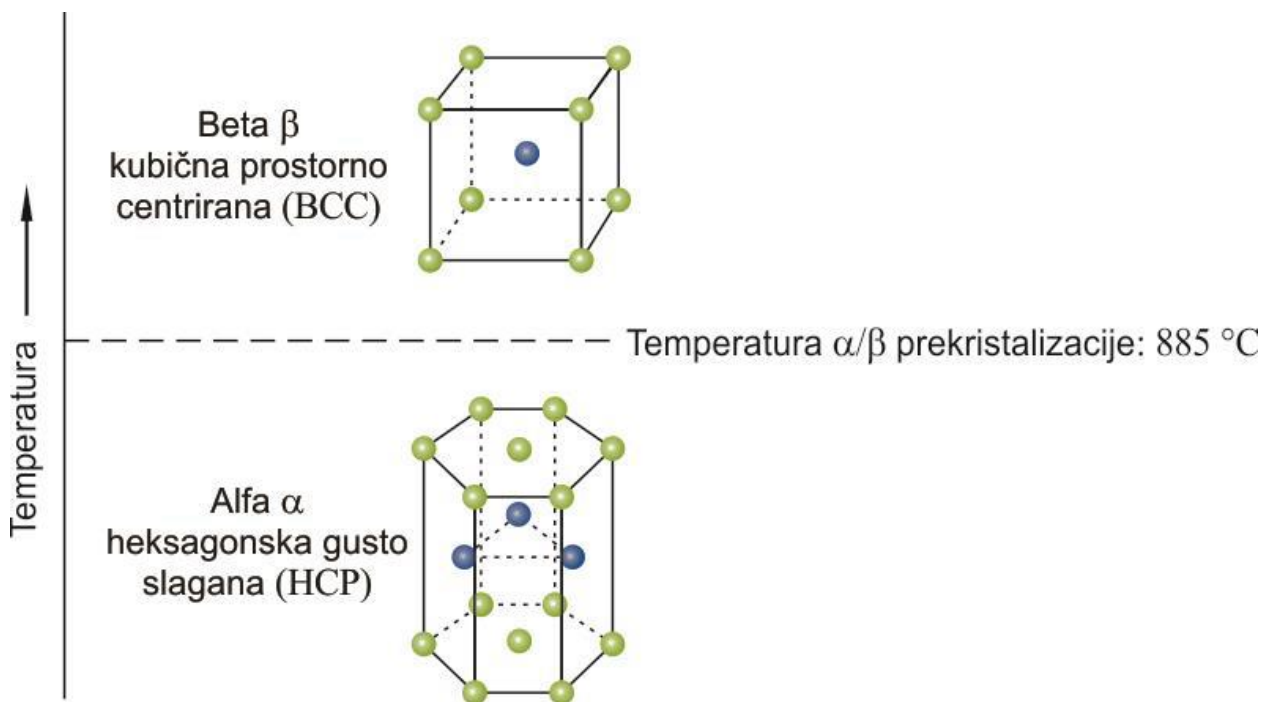
3. TITAN I TITANOVE LEGURE

3.1 Općenito o titanu i njegovim legurama

Titan (Ti) i njegove legure sve su zatupljeniji metalni materijali koji svoju primjenu mogu zahvaliti nizu odličnih svojstava. To su materijali koji se prvenstveno rabe gdje do izražaja dolaze njihove jedinstvene karakteristike, a to su prije svega visokočvrste strukture i primjene koje zahtijevaju otpornost na koroziju [7].

3.2 Svojstva titana i njegovih legura

Titan je polimorfan metal koji posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi ima heksagonsku gusto slaganu (HCP) rešetku, α -titan, koja na temperaturi 885 °C prelazi u kubičnu prostorno centriranu (BCC) rešetku, β -titan, koju zadržava do tališta kao što je prikazano na slici 3.1 [7].



Slika 3.1 Alfa i beta titan [7]

Osnovni razlozi primjene titana su visoka čvrstoća, relativno niska gustoća, visoka specifična čvrstoća, visoka dinamička izdržljivost, toplinska stabilnost, korozijska postojanost, odlična biokompatibilnost, dobra otpornost na puzanje. Vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja vrlo su visoke osobito kod toplinski obradivih precipitacijski očvrnutih legura. S gustoćom od oko 4500 kg/m³ titanove legure dvostruko su lakše od čelika i niklovi superlegura što im daje odličan omjer čvrstoće i gustoće. Visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje titanovim legurama da supstituiraju čelik u mnogim

primjenama gdje je odlučujuća čvrstoća i dobra lomna žilavost. Visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u širokom području temperatura. Legure titana postoje su do temperatura 315 °C odnosno 600 °C, ovisno o tipu legure. Korozijska otpornost titanovih materijala znatno je bolja od aluminijskih legura i čelika. Titanove legure visoko su postoje u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline. To zahvaljuju vrlo stabilnoj i postojanoj, čvrsto prionljivoj oksidnoj prevlaci koja nastaje na površini metala u oksidirajućoj okolini. Titan i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im daje značajnu prednost u medicini. Određene legure titana (α legure) posjeduju znatnu otpornost na puzanje. Titan je nemagnetičan i vrlo dobro provodi toplinu. Njegov koeficijent toplinske rastezljivosti niži je od onog za čelik i duplo manji od aluminijskog što jamči visoku dimenzijsku stabilnost dijelova od titana. Modul elastičnosti titanovih materijala kreće se u rasponu od 100 GPa do 120 GPa ovisno o sastavu i procesu preradbe i u većini konstrukcijskih primjena krutost je zadovoljavajuća. Titan je teško obradiv odvajanjem čestica jer je vrlo žilav pa se lijepi, a postoji opasnost i od zapaljenja strugotine. Sve vrste titanovih legura dobro su zavarljive u zaštitnoj atmosferi ili u vakuumu. Iako je titan četvrti najzastupljeniji element u zemljinoj kori, njegova cijena je visoka uslijed izrazite reaktivnosti i visoke temperature tališta. Proizvodni troškovi i troškovi prerade ovih legura danas su još uvijek vrlo visoki, što djelomično ograničava primjenu [7].

3.3 Podjela titana i titanovih legura

Titan i njegove legure možemo podijeliti na nelegirani (tehnički) titan, alfa i približno α legure, alfa+beta ($\alpha+\beta$) legure i beta (β) legure titana. Ovisno o vrsti legiranih elemenata koji se dodaju mijenjaju se udjeli α i β faze i temperatura α/β prekrystalizacije [7].

3.3.1 Nelegirani titan

Nelegirani titan je tvrd, sjajan metal, sivkasto bijele boje, otporan na koroziju zahvaljujući sloju oksida koji se stvara na površini. Tehnički titan je otporan na mnoge kiseline i lužine te se najčešće koristi u primjenama koje zahtijevaju antikorozivnost, posebno u slučajevima kada čvrstoća materijala nije presudna. Granica razvlačenja nelegiranog titana kreće se u rasponu od 170 MPa do 480 MPa kao rezultat varijacija intersticijskih elemenata među kojima važnu ulogu imaju kisik i željezo [7].

3.3.2 Alfa (α) i približno α legure

Alfa i približno α legure nisu toplinski očvrstljive, otežano su hladno oblikovljive i dobro zavarljive, osrednje su čvrstoće i dobre lomne žilavosti te vrlo dobro postoje prema puzanju u području temperatura 315 °C do 590 °C. Ove su legure prvenstveno

namijenjene uporabi pri povišenim temperaturama premda se dobro ponašaju i pri niskim temperaturama zahvaljujući heksagonskoj gusto slaganoj (HCP) strukturi koja jamči žilavost i čvrstoću pri sniženim temperaturama. Ova skupina legura sadrži aluminij kao glavni legirni element koji snažno djeluje na porast čvrstoće. Jedina prava komercijalno dostupna α legura je TiAl5Sn2,5. Ima vrlo dobru korozijsku i oksidacijsku postojanost, te odlična svojstva pri niskim temperaturama. Ostale komercijalno dostupne legure ove skupine su približno α legure koje sadrže 5-8 %Al, uz dodatak Zr i Sn te nekih β stabilizatora koji uzrokuju pojavu male količine β faze u α matrici. Ove su legure većinom α fazne tako da se više ponašaju kao α nego $\alpha+\beta$ legure. Približno α -legure zadržavaju mehaničku otpornost pri povišenim temperaturama i najbolje su otporne puzanju od svih titanovih legura te se najčešće rabe u visokotemperaturnim primjenama [7].

3.3.3 Alfa+beta ($\alpha+\beta$) legure

Ove legure predstavljaju glavni dio proizvodnje titanovih materijala. $\alpha+\beta$ legure posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i primjenjive su pri temperaturama 315 °C do 400 °C. Ove legure nemaju tako dobra svojstva pri povišenim temperaturama kao α i približno α legure tako da se mogu samo kratkotrajno izlagati povišenim temperaturama premda nisu otporne puzanju. $\alpha+\beta$ legure su općenito toplinski obradive, očvrstljive rastopnim žarenjem i dozrijevanjem, do umjereno visokih čvrstoća. Oblikovljivost legura ove skupine je bolja od α i približno α legura [7].

3.3.4 Beta (β) legure

Beta legure sadrže visok udio β faze prostorno centrirane kubične rešetke. Time se znatno povećava njihova osjetljivost na toplinsku obradu, postiže bolja duktilnost i žilavost u žarenom stanju te znatno bolja oblikovljivost u odnosu na α i $\alpha+\beta$ legure. β legure su visoko prokaljive, dobro zavarljive, pokazuju visoku lomnu žilavost i dobru otpornost rastu napukline, ali su ograničeno primjenjive pri povišenim temperaturama (do 370 °C) zbog opasnosti od puzanja. β legure postižu visoku čvrstoću toplinskom obradom, naročito u hladno očvrstnutom stanju. Toplinsko očvrstnuće ostvaruje se kroz postupak rastopnog žarenja i dozrijevanja. Glavni nedostatak ovih legura je krhkost pri niskim temperaturama te povišena gustoća zbog sadržaja Cr, Mo, V i Nb koji se dodaju radi stabilizacije β faze [7].

3.4 Primjena titana titanovih legura u medicini

Titan i njegove legure visoke čvrstoće, relativno niskog modula elastičnosti te odlične biokompatibilnosti široko su primjenjive za izradu zubnih implantata, vijaka, operacijskog pribora i cijelog niza drugih medicinskih pomagala [8]. Primjeri implantata prikazani su na slici 3.2.



Slika 3.2 Titanski implantati [8]

4. MAGNEZIJ I NJEGOVE LEGURE

Magnezij je otkrio Sir Humphry Davy 1808. godine. Industrijski se proizvodi uglavnom elektrolizom taline bezvodnoga magnezijeva klorida, koji se dobiva iz magnezita, dolomita ili morske vode. Legure magnezija su najlakši materijali koji se upotrebljavaju u tehnici. Magnezij je vrlo rasprostranjen u prirodi i zauzima osmo mjesto po količini rasprostranjenosti elementa u sastavu Zemljine kore, s udjelom od 2% od ukupne količine tvari. Vrlo niska gustoća magnezija (1740 kg/m^3) je glavni razlog primjene kod lakih konstrukcija. Imaju razmjerno dobra mehanička i tehnička svojstva. Nedostatak im je slaba otpornost protiv korozije. Prerađuju se gnječenjem i lijevanjem, a obrađuju se rezanjem. Magnezij je najlakši element pa se zbog toga koristi kao konstrukcijski materijal u zrakoplovstvu, pirotehnici, fototehnici, medicini i ostalim granama kada se traži mala masa, prigušenje vibracija, biokompatibilnost, otpornost na dimaička opterećenja i niz drugih povoljnih svojstava koje donosi magnezij. Upotrebljavaju se također za malo opterećene dijelove koji su izloženi koroziji kao na primjer uljne i benzinske rezervoare [9].

4.1 Primjena magnezija u biomedicini

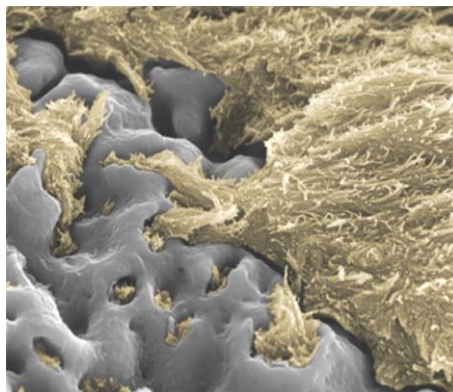
Modul elastičnosti i čvrstoća magnezija najsličniji su onima od kosti u odnosu na ostale materijale koji se primjenjuju u biomedicini. Magnezij je sastavni dio metaboličkih procesa u ljudskom organizmu. U prosjeku čovjek sadrži 24 grama magnezija od čega se pola sadržaja nalazi u kostima. Mnoga istraživanja pokazala su povoljan utjecaj magnezija na rast i obnovu koštanog tkiva. Iako magnezij nije korozijski postojan kada se ugradi u tijelo, nije opasan za organizam zato što tvori netoksične spojeve oksida koje tijelo izbacuje prirodnim putem. Glavne prednosti magnezija naspram drugih biomedicinskih materijala su najniža gustoća među konstrukcijskim metalima, biorazgradivost, netoksičnost, niski modul elastičnosti, visoka specifična čvrstoća, dobra livljivost i oblikovljivost, te izvrsna toplinska i električna vodljivost [10]. Usporedba magnezija s drugim biomedicinskim materijalima dana je u tablici 4.1.

Tablica 4.1 Usporedba prirodnih i anorganskih materijala [11]

	materijal	Vlačna čvrstoća, N/mm^2	Modul elastičnosti, N/mm^2	biorazgradivost
PRIRODNI MATERIJAL	kolagen	60	1000	DA
	kortikalna kost	100-200	10000-20000	DA
ANORGANSKI MATERIJAL	magnezij	185-232	73000-117000	DA
	nehrđajući čelici	480-834	193000	NE
	legure kobalta	655-1400	195000-200000	NE
	legure platine	152-485	147000	NE
	legure titana	550-985	100000-110000	NE
	hidroksiapatit	600	41000-45000	DA

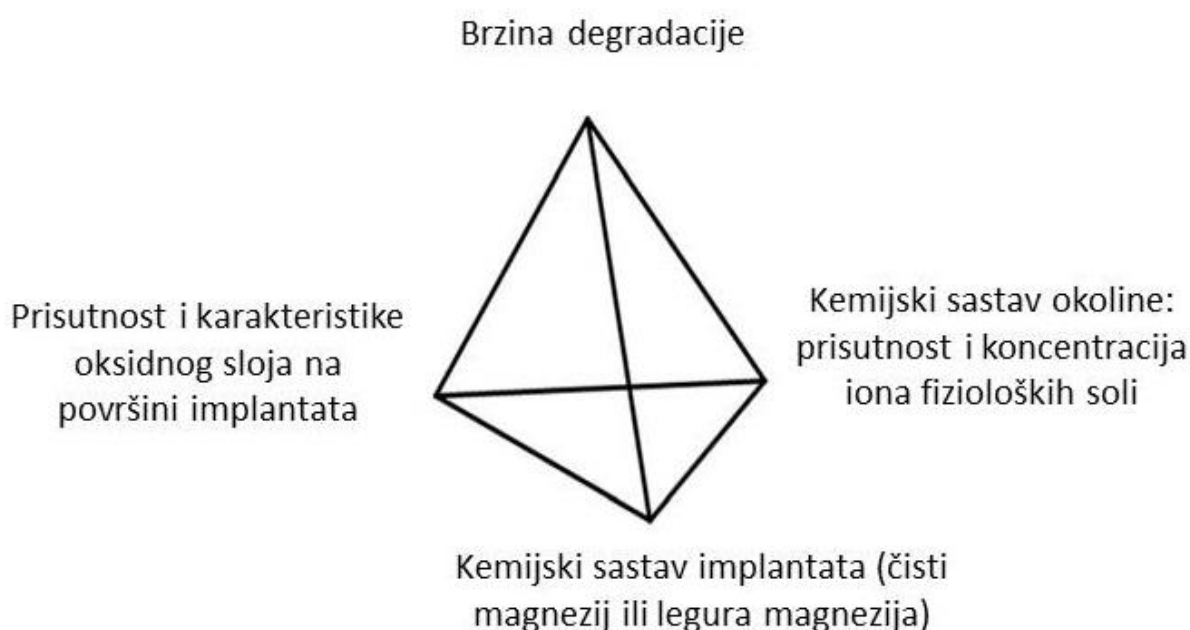
4.2 Biorazgradnja magnezija

Nakon ugradnje implantata nastupa proces fiziološkog obnavljanja tkiva. Da bi se olakšao taj proces primjenjuju se tzv. potporni materijali koji služe kao podloga za razvoj i regeneraciju oštećenog tkiva. U početku su se primjenjivali biokompatibilni polimeri koji služe kao potporanj i ostaju u tijelu bez negativnih reakcija. U današnje vrijeme razvijaju se materijali s funkcijom biorazgradnje, koji služe kao mehanička i biološka potpora tijekom obnove tkiva, nakon čega se počnu razgrađivati i izbacivati iz tijela u obliku netoksičnih spojeva. Magnezijeva sklonost biodegradaciji razlog je primjene kod izrade lakih, biorazgradivih implantata pri čemu magnezij ostaje prisutan u organizmu približno 12 do 18 tjedana [10]. Tijekom tog perioda tkivo zacjeljuje, nakon čega se magnezij prirodno razgrađuje i nadomješta koštanim tkivom, što prikazuje slika 4.1.



Slika 4.1 Spoj implantata i koštanog tkiva [12]

Brzina razgradnje magnezija vrlo je važan parametar kod procesa korozije u organizmu, a ona mora biti dovoljno spora da koštano tkivo potpuno zacijeli na mjestu ugradnje implantata. Prilikom razgradnje magnezija oslobađa se veća količina vodika na površini implantata u obliku mjehurića koji nepovoljno utječe na zacjeljivanje, a može dovesti i do odumiranja tkiva. Zbog toga unaprijed treba razmišljati o određivanju brzine njegove razgradnje. Kontroliranu razgradnju moguće je postići korištenjem magnezija u malim količinama ili primjenom postupka modifikacije i prevlačenja površine čime se usporavaju korozijski procesi [10]. Pritom niz parametara utječe na brzinu biodegradacije implantata na bazi magnezija koji su prikazani na slici 4.2.



Slika 4.2 Utjecajni parametri na biodegradaciju magnezija [13]

Cilj istraživanja biorazgradnje magnezija je utvrđivanje vijeka trajanja implantata u određenim područjima tijela pod utjecajem biomehaničkih uvjeta. U organizmu je magnezijev implantat izložen djelovanju različitih vrsta fizioloških soli koje potiču koroziju magnezija. Pri tim reakcijama formira se degradacijski sloj $Mg(OH)_2$ na površini implantata koji predstavlja kratkotrajnu barijeru za daljnju koroziju s obzirom da je porozan, te se brzo razara uslijed djelovanja kloridnih iona koji su prisutni u fiziološkoj otopini. Stoga se nerijetko koriste fosfatne i karbonatne prevlake kako bi se povećala gustoća i korozijska postojanost površinskog sloja implantata i time sačuvao osnovni materijal od daljne razgradnje [10].

4.3 Razvoj magnezija u biomedicinskim materijalima

Prvi implantati na bazi magnezija načinjeni su od čistog magnezija 1907. godine, a koristili su se za fiksiranje kostiju potkoljenice. Glavni problem primjene magnezija u biomedicini je njegovo prebrzo otapanje pri čemu nastaju nusprodukti koji uzrokuju slabljenje veze između implantata i tkiva. Stoga su istraživanja biomedicinskih materijala od magnezija usmjerena na usporavanje procesa razgradnje odnosno povećanju kemijske postojanosti materijala. U posljednje vrijeme razvijene se nove metode modifikacije i prevlačenja površine koje poboljšavaju biokompatibilnost magnezija. Neki od tih postupaka su anodizacija, plazma naštrecavanje, kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD) i taloženje sloja kalcij-fosfata. Relativno jednostavan i jeftin postupak nanošenja slojeva kalcij-fosfata najviše je istraživan u vidu unapređenja kemijske postojanosti magnezij implantata [14, 15].

5. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

Cilj ovog eksperimentalnog ispitivanja je utvrditi utjecaj sterilizacije na svojstva titan-magnezij kompozita u uvjetima približnim onima u ljudskom organizmu. Ispitivanja su posebno usmjerena na ponašanje materijala u uvjetima biorazgradnje odnosno korozije. Rezultati ispitivanja pokazat će mogućnost oseintegracije nakon ugradnje implantata s obzirom na proces površinske biorazgradnje magnezija prisutnog u materijalu.

5.1 Tijek eksperimentalnog dijela istraživanja

Istraživanje je provedeno na titan-magnezij kompozitu s poznatim masenim udjelima (88% titana i 12% magnezija). Materijal je proizveden postupkom metalurgije praha prethodno miješanjem i konsolidacijom titanovog i magnezijevog praha. U ovom istraživanju mjerena je hrapavost površine prethodno pripremljenog uzorka (brušenog i poliranog), te zatim brzina korozije u vidu utvrđivanja biorazgradnje materijala. Istraživanja su provedena prije i nakon sterilizacije materijala, te se promatrao uzdužni i poprečni presjek kako bi se utvrdile moguće razlike svojstava među njima. Ispitivana je korozijska postojanost čistog titana, čistog magnezija, te na kraju korozijska postojanost titan-magnezij kompozita u istim uvjetima kako bi se prikazala usporedba svojstava. Kemijska postojanost ispitivana je u fiziološkoj otopini koja ima približan pH kao ljudski organizam. Prije sterilizacije ponovno je proveden postupak pripreme površine identičan kao na početku ispitivanja. Uz laboratorijska ispitivanja rješavani su i problemi mjerenja malih površina pomoću računala. Sva ispitivanja provedena su u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

5.2 Ispitivanje površine

5.2.1 Priprema uzoraka za ispitivanje

Uzorci su uliveni u polimernu masu radi lakšeg rukovanja prilikom ispitivanja, slika 5.1.



Slika 5.1 Uzorci uliveni u polimernu masu

Pripremljeni su tako da su prvo brušeni 60 sekundi na rotacionom uređaju za brušenje, a zatim fino polirani uz primjenu odgovarajuće paste i diska na uređaju za poliranje. Navedeni uređaji prikazani su na slici 5.2.

















a)



b)

Slika 5.2 Uređaji za: a) poliranje, b) brušenje

Postupak je rađen po standardima za pripremu titanovih legura. Parametri pojedinih faza pripreme uzoraka prikazani su na slici 5.3.

BRUŠENJE				POLIRANJE		
Korak		PG 	FG 1 	Korak	PG 	
	Površina	SiC papir, #320	MD - Largo		Površina	MD - Chem
	Suspenzija		DiaPro Allegro / Largo		Suspenzija	OP - S
	Lubrikant	Voda			okretaji u minuti	150
	Okretaji u minuti	300	150		Sila [N]	35 po uzorku
	Sila [N]	25 po uzorku	30 po uzorku		Vrijeme	5 - 10 min
	Vrijeme	Po potrebi	5 min			

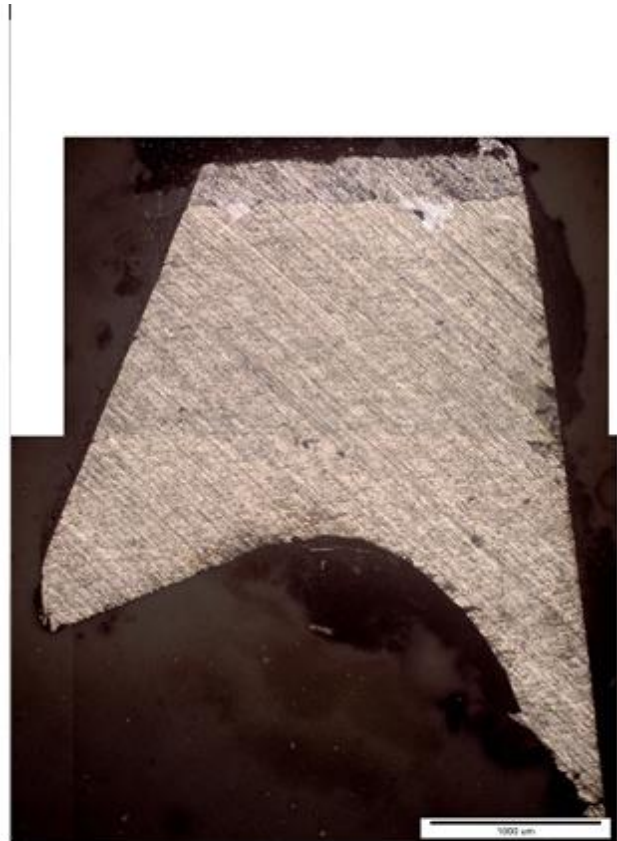
Slika 5.3 Parametri metalografske pripreme uzorka [10]

5.2.2 Mjerenje površine uzorka u uzdužnom presjeku

Poprečni presjek uzorka ima jednostavnu kružnu površinu, pa je površina lako izmjerena pomoću pomičnog mjerila, dok je kod uzdužnog presjeka nepravilna geometrija površine slikana na svjetlosnom mikroskopu na najmanjem mogućem povećanju u tri dijela, te zatim spajana i izmjerena pomoću računala. Svjetlosni mikroskop i površina uzorka prikazani su na slici 5.4. Rezultati izmjerenih površina uzoraka dani su u tablici 5.1.



a)



b)

Slika 5.4 a) Svjetlosni mikroskop, b) površina nakon spajanja u software-u

Tablica 5.1 Izmjerene površine uzoraka

Presjek	Poprečni	Uzdužni
Površina A, mm^2	44,830	6,757

5.2.3 Mjerenje hrapavosti površine

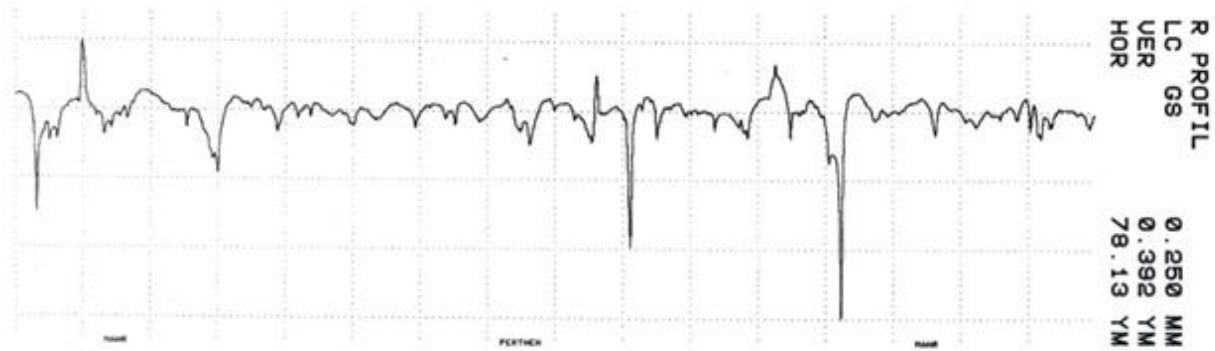
Mjerenje hrapavosti površine provedeno je prije i nakon sterilizacije uzoraka na uređaju Perthometer S8P za mjerenje hrapavosti koji prikazuje slika 5.5.




Slika 5.5 Uređaj Perthometer S8P za mjerenje hrapavosti površine

5.2.3.1 Mjerenje hrapavosti prije sterilizacije

Hrapavost se mjeri kretanjem igle po površini uzorka za određeni put igle koji je propisan normom. Normu određuje aritmetičko odstupanje profila, prema kojem se propisuje granična vrijednost filtra kojom se filtrira površinska hrapavost prilikom mjerenja. Granična vrijednost filtra (λ_c) za površinu poprečnog presjeka uzorka iznosi 0,250 mm prema normi. S obzirom da se na površini pojavljuju ekstremi u obliku dubokih brazda, prikazana je i površina mjerena s graničnom vrijednosti filtra od 0,800 mm pri kojoj se manje filtrira profil hrapavosti, te su točnije vrijednosti za karakteristične brazde. Igla prolazi nekoliko puta preko površine uzorka kako bi se ustanovio karakterističan profil površine. Put koji igla prijeđe preko površine uzorka prilikom mjerenja iznosi 1,75 mm za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm, odnosno 5,6 mm za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm, a naziva se put ispitivanja (λ_t). Dakle put koji igla prijeđe jednak je sedmerostrukoj vrijednosti granične vrijednosti filtra, a po normi se uzima peterostruka vrijednost granične vrijednosti filtra i ona se naziva put ocjenjivanja (λ_n). Za graničnu vrijednost filtra od 0,250 mm put ocjenjivanja iznosi 1,25 mm, dok za graničnu vrijednost filtra od 0,800 mm iznosi 4 mm. Kod mjerenja hrapavosti površine uzdužnog presjeka po normi je propisana granična vrijednost filtra od 0,800 mm. Odgovarajući profil hrapavosti za poprečni presjek i vrijednosti parametara hrapavosti za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm prikazane su na slici 5.6.

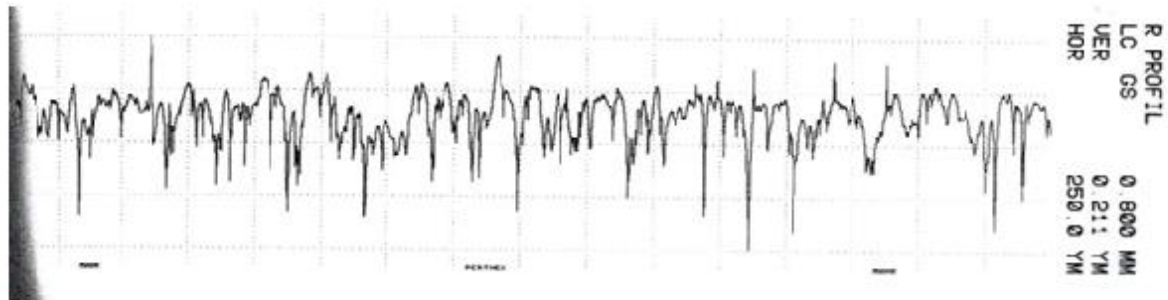
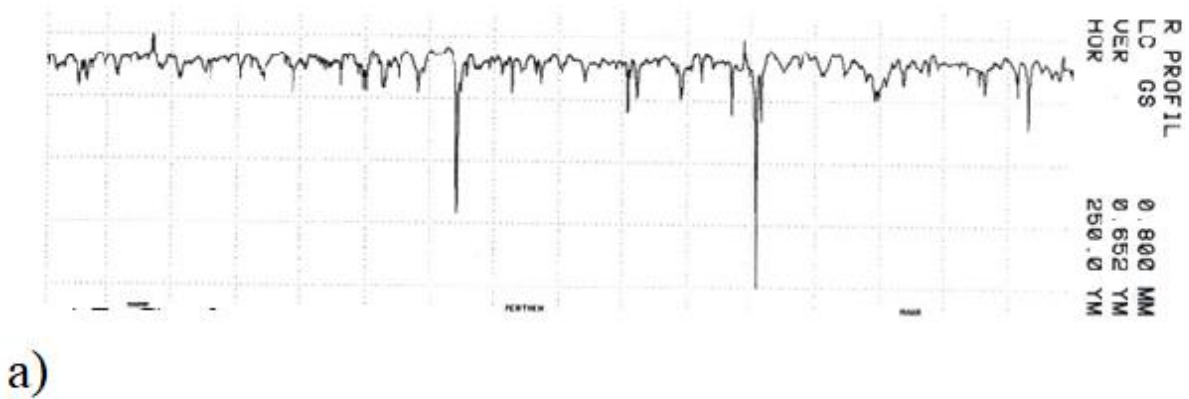


perthometer S8P 4.5

		LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB		OBJEKT: POPREČNI PRESJEK-PONOVLJENO NR.: 16.11.2018. NAME: G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6						
LT	1.750 MM									
LM	1.250 MM									
UB	12.50 YM									
KENNWERT			STATISTIK N = 6							
	LC	GS	Ø.250 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1										
2	RMAX		YM	0.811	0.319	0.843	1.450	0.607		
3	RZ		YM	0.492	0.147	0.389	0.764	0.375		
4	RA		YM	0.048	0.006	0.016	0.057	0.041		
5	RP		YM	0.208	0.136	0.301	0.401	0.099		
6	RPM		YM	0.128	0.054	0.132	0.214	0.082		
7	WT		YM	0.165	0.048	0.134	0.250	0.117		
8	RT		YM	0.869	0.347	0.938	1.569	0.630		
	PT		YM	0.926	0.351	0.906	1.634	0.729		

Slika 5.6 Profil i parametri hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm

S obzirom da normirana granična vrijednost filtra znatno utječe na izmjerene vrijednosti parametara hrapavosti, prikazani su i rezultati mjerenja za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm koji daju bolji prikaz na slici 5.7.

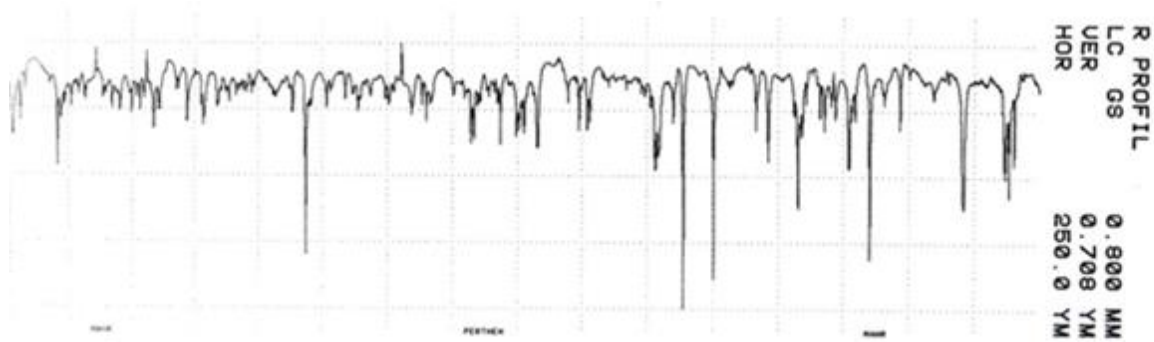


perthometer S8P 4.5


 LT 5.600 MM LM 4.000 MM UB 12.50 YM		LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB	OBJEKT: POPREČNI PRESJEK NR.: 16.11.2018. NAME: G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6							
KENNWERT			STATISTIK N = 6							
	LC	GS	0.800 MM	X	S	R	MAX	MIN	MM	TN
1			RMAX YM	1.755	0.762	1.825	2.578	0.753		
2			RZ YM	1.007	0.279	0.752	1.418	0.665		
3			RA YM	0.067	0.004	0.013	0.072	0.060		
4			RP YM	0.340	0.089	0.247	0.497	0.249		
5			RPM YM	0.228	0.060	0.162	0.340	0.179		
6			WT YM	0.393	0.100	0.261	0.529	0.268		
7			RT YM	1.894	0.800	1.941	2.786	0.845		
8			PT YM	1.990	0.785	1.756	2.820	1.064		

Slika 5.7 Parametri hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm i pripadajući profili hrapavosti: a) s ekstremnim dolovima, b) bez ekstremnih dolova

Hrapavost uzdužnog presjeka obrađena je prema normi za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm kao što prikazuje slika 5.8.



perthometer S8P 4.5

 Perthen		LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB	OBJEKT: UZDUZNI PRESJEK NR.: 16.11.2018. NAME: G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6
LT	5.600 MM		
LH	4.000 MM		
UB	12.50 YM		

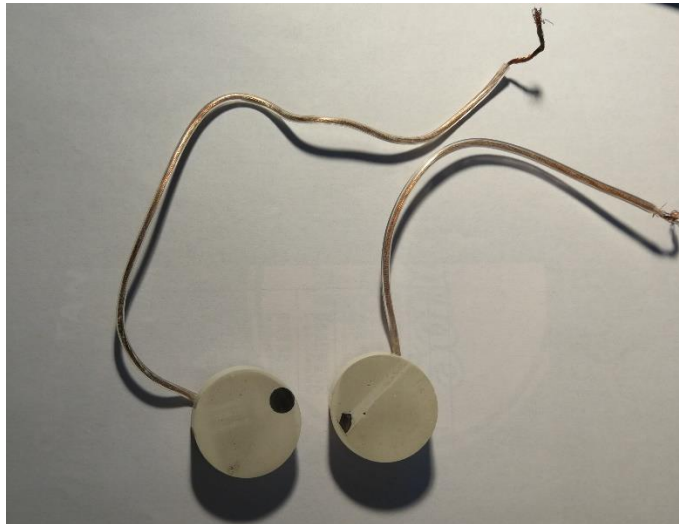
KENNWERT			STATISTIK N = 6							
	LC	GS	Ø. 800 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TH
1										
2	RMAX		YM	3.793	0.927	2.686	5.332	2.647		
3	RZ		YM	2.317	0.339	0.991	2.842	1.851		
4	RA		YM	0.152	0.017	0.049	0.182	0.134		
5	RP		YM	0.590	0.243	0.637	1.065	0.428		
6	RPH		YM	0.375	0.061	0.162	0.497	0.335		
7	WT		YM	0.687	0.142	0.368	0.917	0.557		
8	RT		YM	4.011	0.048	2.627	5.458	2.831		
	PT		YM	4.239	1.011	3.077	6.053	2.976		

Slika 5.8 Parametri i profil hrapavosti uzdužnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm

Analizom profila hrapavosti površine i rezultata mjerenja prije sterilizacije uočljivo je da uzdužni i poprečni presjek imaju različite profile hrapavosti s obzirom da se za njih primjenjuju različite granične vrijednosti filtra prema normi. Ispitivanje uzoraka prije sterilizacije pokazalo je značajne razlike vrijednosti parametara hrapavosti između uzdužnog i poprečnog presjeka, ali oba uzorka karakterizira ujednačen profil hrapavosti s ekstremnim dolovima. Prema rezultatima mjerenja za graničnu vrijednost filtra od 0,800 mm, poprečni presjek ima otprilike dvostruko manje vrijednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila (R_a) i srednje visine neravnina (R_z) u odnosu na uzdužni presjek, a kada se uzorci uspoređuju prema normi su te vrijednosti još dvostruko manje.

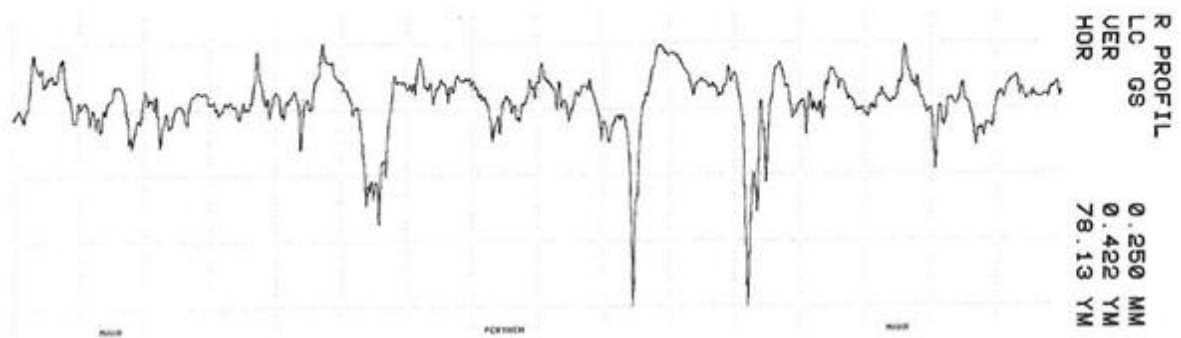
5.2.3.2 Mjerenje hrapavosti nakon sterilizacije

Uzorci su netom prije sterilizacije ponovno brušeni i polirani, te su nakon sterilizacije ispitivani bez naknadne pripreme površine kako bi se utvrdio utjecaj sterilizacije na ovaj titan-magnezij kompozit. Također je bitno naglasiti da su uzorci uliveni u drugu masu nakon prvog ispitivanja hrapavosti. Nova masa znatno je manje zaglađene površine od prijašnje i dio površine uzorka uzdužnog presjeka je prekriven njome. Uzorci uliveni u novu masu prikazani su na slici 5.9.




Slika 5.9 Uzorci uliveni u novu masu sa žicom

Smanjena površina tog uzorka i nezaglađena površina mase rezultirali su nemogućnošću mjerenja hrapavosti površine uzdužnog presjeka prema normi. Dakle umjesto granične vrijednosti filtra od 0,800 mm, korišten je granična vrijednost filtra od 0,250 mm. S takvim mjerenjem moramo uzeti u obzir uvećanje vrijednosti parametara hrapavosti za 10-20%. Poprečni presjek uzorka mjeren je kao i prvi put po normi za graničnu vrijednost filtra od 0,250 mm, ali i za graničnu vrijednost filtra od 0,800 mm radi boljeg prikaza ekstremnih dolova na slici profila površine. Slika 5.10 prikazuje vrijednosti parametara hrapavosti i profila hrapavosti za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm, a slika 5.11 za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm.

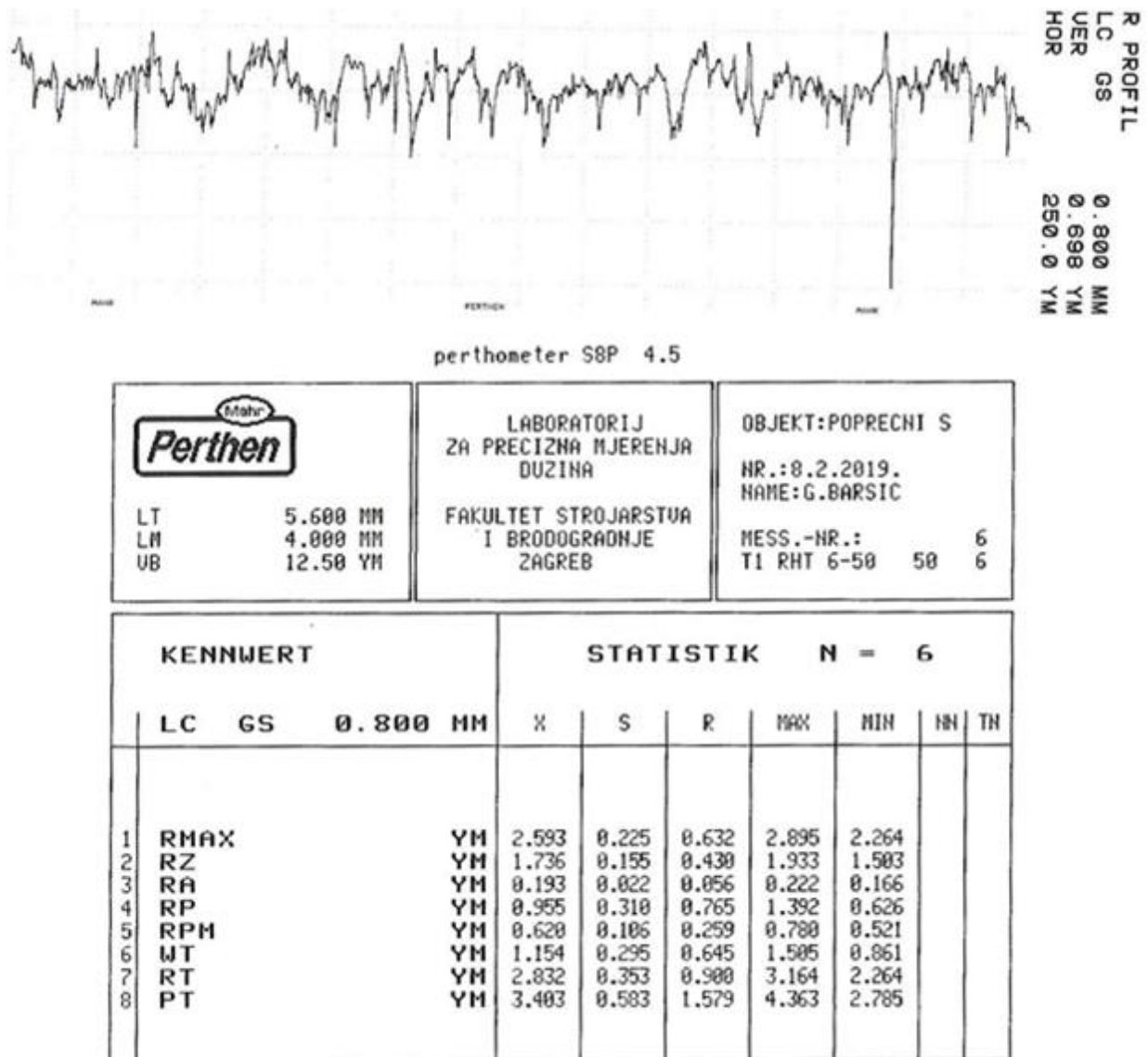


perthometer S8P 4.5

 LT 1.750 MM LM 1.250 MM UB 12.50 YM	LABORATORIJ ZA PRECIZNA MJERENJA DUZINA FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE ZAGREB		OBJEKT: POPREČNI S NR.: 8.2.2019. NAME: G.BARSIC MESS.-NR.: 6 T1 RHT 6-50 50 6	
--	---	--	--	--

KENNWERT			STATISTIK N = 6							
	LC	GS	Ø.250 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX		YM	1.569	0.426	1.232	2.209	0.977		
2	RZ		YM	1.023	0.159	0.435	1.210	0.775		
3	RA		YM	0.122	0.007	0.015	0.129	0.114		
4	RP		YM	0.418	0.071	0.213	0.543	0.330		
5	RPM		YM	0.303	0.030	0.102	0.357	0.255		
6	WT		YM	1.093	0.530	1.415	1.948	0.533		
7	RT		YM	1.673	0.453	1.393	2.306	0.993		
8	PT		YM	2.237	0.522	1.374	3.147	1.773		

Slika 5.10 Parametri i profil hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm



Slika 5.11 Profil i parametri hrapavosti poprečnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,800 mm

Vrijednosti parametara hrapavosti uzdužnog presjeka bez uvećanja i odgovarajući profil hrapavosti za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm prikazani su na slici 5.12.



perthometer S8P 4.5

KENNWERT		STATISTIK N = 6							
	LC GS 0.250 MM	X	S	R	MAX	MIN	NN	TN	
1	RMAX	YH	3.094	1.221	3.474	4.701	1.227		
2	RZ	YH	1.546	0.360	1.073	1.904	0.911		
3	RA	YH	0.117	0.021	0.063	0.145	0.082		
4	RP	YH	0.624	0.135	0.372	0.810	0.438		
5	RPM	YH	0.416	0.075	0.185	0.510	0.324		
6	WT	YH	0.592	0.376	1.001	1.328	0.327		
7	RT	YH	3.226	1.183	3.442	4.701	1.260		
8	PT	YH	3.395	1.294	3.696	4.903	1.207		

Slika 5.12 Profil i parametri hrapavosti uzdužnog presjeka za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm

Analizom profila hrapavosti površine i rezultata mjerenja nakon sterilizacije vidljive su razlike izmjerenih vrijednosti parametara hrapavosti površine između uzoraka. Uzdužni presjek ima neznatno veće vrijednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila (R_a) i srednje visine neravnina (R_z) za graničnu vrijednost filtra 0,250 mm, ali te vrijednosti nisu prema normi kao što je ranije navedeno i trebaju biti uvećane za 20%. Kada se to uzme u obzir više nisu neznatne razlike izmjerenih parametara hrapavosti između uzdužnog i poprečnog presjeka, ali ih i dalje karakterizira ujednačen profil hrapavosti s karakterističnim ekstremnim dolovima.

5.2.3.3 Analiza podataka dobivenih mjerenjem

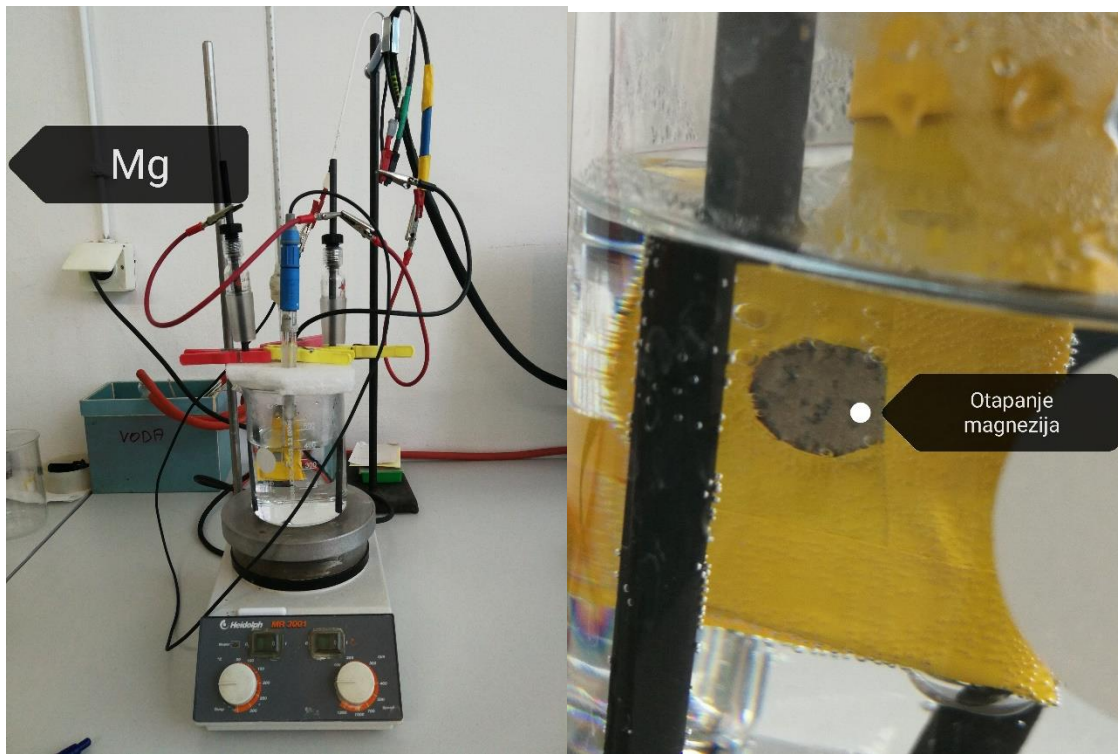
Uspoređujući rezultate mjerenja prije i nakon sterilizacije, vrijednosti parametara za uzdužni presjek uzorka zabilježen je neznatni pad srednjeg aritmetičkog odstupanja profila (R_a) i srednje visine neravnina (R_z) uz navedena uvećanja od 20% za uzorak ispitivan nakon sterilizacije. Poprečni presjek nasuprot tome ima dvostruko veće vrijednosti parametara hrapavosti nakon sterilizacije što je poželjno kod implantata u smislu povećanja bioadhezijske kompatibilnosti. Profil hrapavosti u svim mjerenjima je ujednačen uz pojavu karakterističnih ekstremnih dolova koji su poželjni kada se traži mogućnost formiranja spoja implantat-koštano tkivo, pri čemu će koštano tkivo popuniti te dolove i učvrstit vezu s implantatom.

5.3 Elektrokemijska ispitivanja

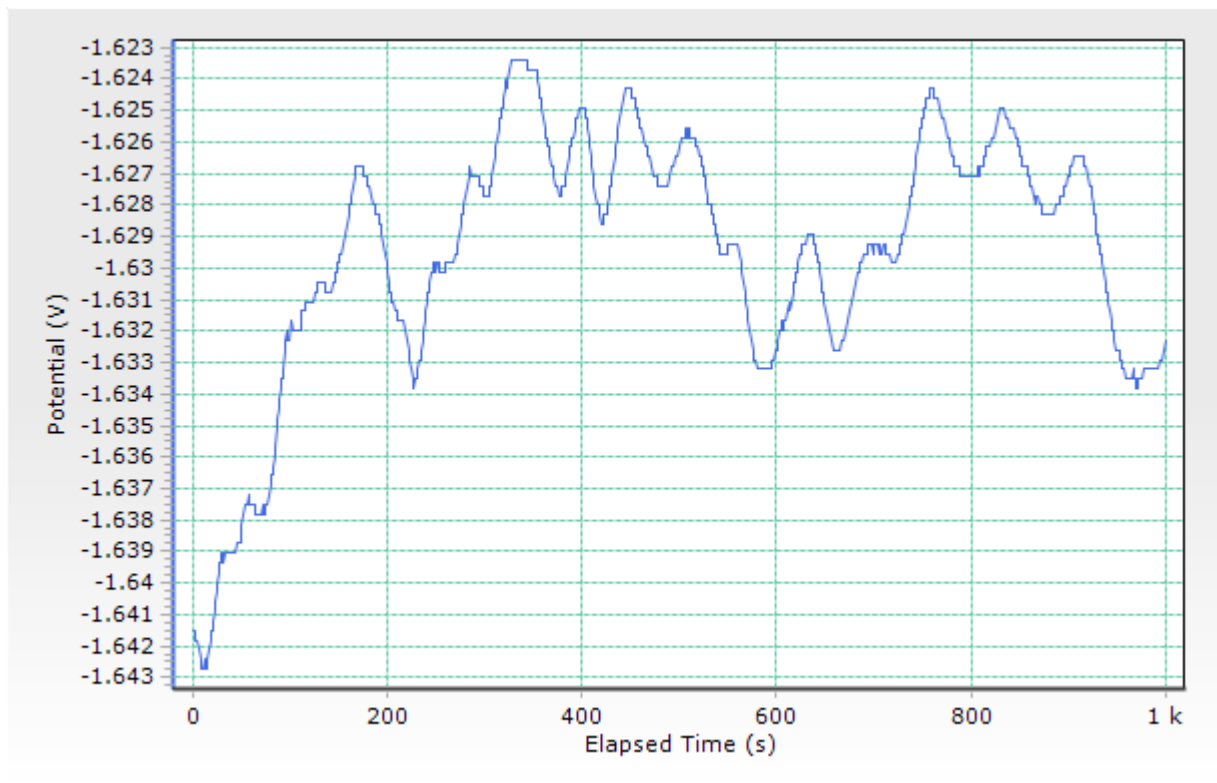
U svrhu određivanja biokorozijskog ponašanja titan-magnezij kompozita provedena su ispitivanja elektropotencijala otvorenog kruga (1600 sekundi) i potenciodinamička polarizacija materijala za određivanje brzine korozije. Prije početka ispitivanja samih uzoraka titan-magnezij kompozita provedena su ista ispitivanja na čistom titanu i čistom magneziju. Sva ispitivanja provedena su u hanks (fiziološkoj) otopini koja ima približan pH kao ljudski organizam, na temperaturi 36°C. Uzorci se ispituju uranjanjem u zagrijanu otopinu, a referentne vrijednosti su mjerene na zasićenoj kalomel elektrodi (ZKE) poznatog potencijala +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Temperatura je ručno kontrolirana pomoću električnog grijača, te mjerena termometrom. Ispitivanja su provedena na novom uređaju (Versastudio7) i starom uređaju (Potentiostat/galvanostat model 273A) uz primjenu programskog paketa, zbog nemogućnosti polarizacije čistog titana i titan-magnezij kompozita na novom uređaju.

5.3.1 Elektrokemijska ispitivanja čistog magnezija

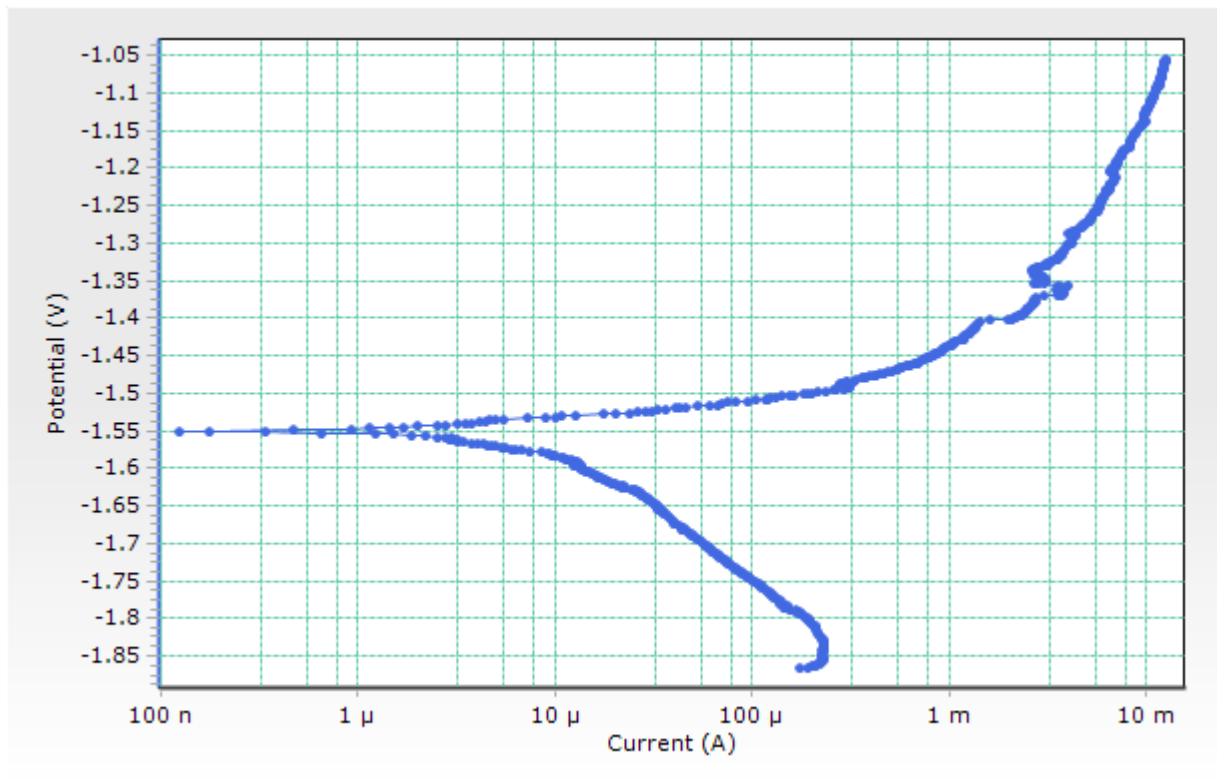
Pločica od magnezija izolirana je tako da je samo površina od 1 cm² u kontaktu s otopinom. Prvo je izmjeren elektropotencijal (E_{kor}) magnezija, a zatim ostali parametri ispitivanja primjenom potenciodinamičke polarizacije na novom uređaju. Ispitivanje magnezija prikazano je na slici 5.13. Na slikama 5.14 i 5.15 prikazani su dijagrami korozijskog potencijala i potenciodinamičke polarizacije čistog magnezija.



Slika 5.13 Ispitivanje čistog magnezija



Slika 5.14 Dijagram korozivnog potencijala čistog magnezija



Slika 5.15 Dijagram potenciodinamičke polarizacije čistog magnezija

Parametri ispitivanja dani su u tablici 5.2, a rezultati potenciodinamičke polarizacije u tablici 5.3.

Tablica 5.2 Parametri ispitivanja čistog magnezija

E_w, g	$\rho, g/cm^3$	A, cm^2
12,01	1,738	1,000

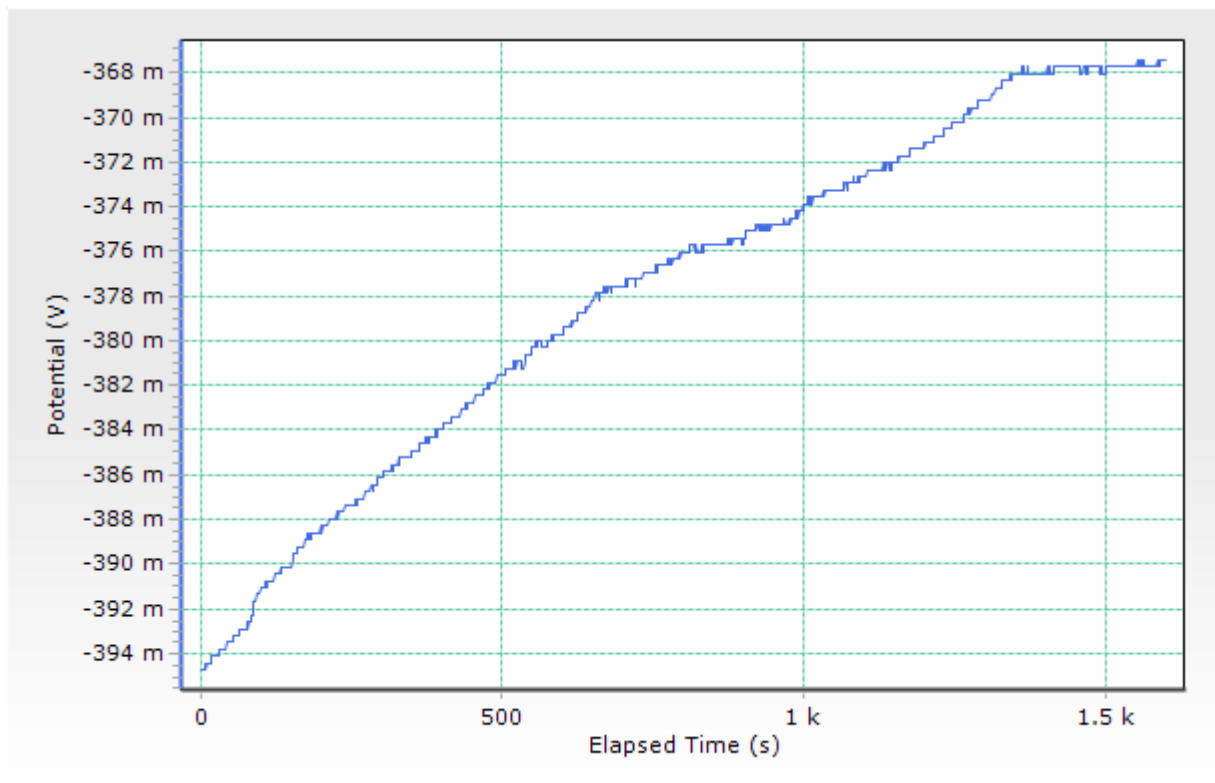
Tablica 5.3 Rezultati potenciodinamičke polarizacije magnezija

$E_{kor} \text{ vs. ZKE, mV}$	$i_{kor}, \mu A$	$E(I=0), mV$	$v_{kor}, mm/g$	$\beta_A, mV/dec$	$\beta_K, mV/dec$
-1626	5,748	-1548	0,128	38,160	160,560

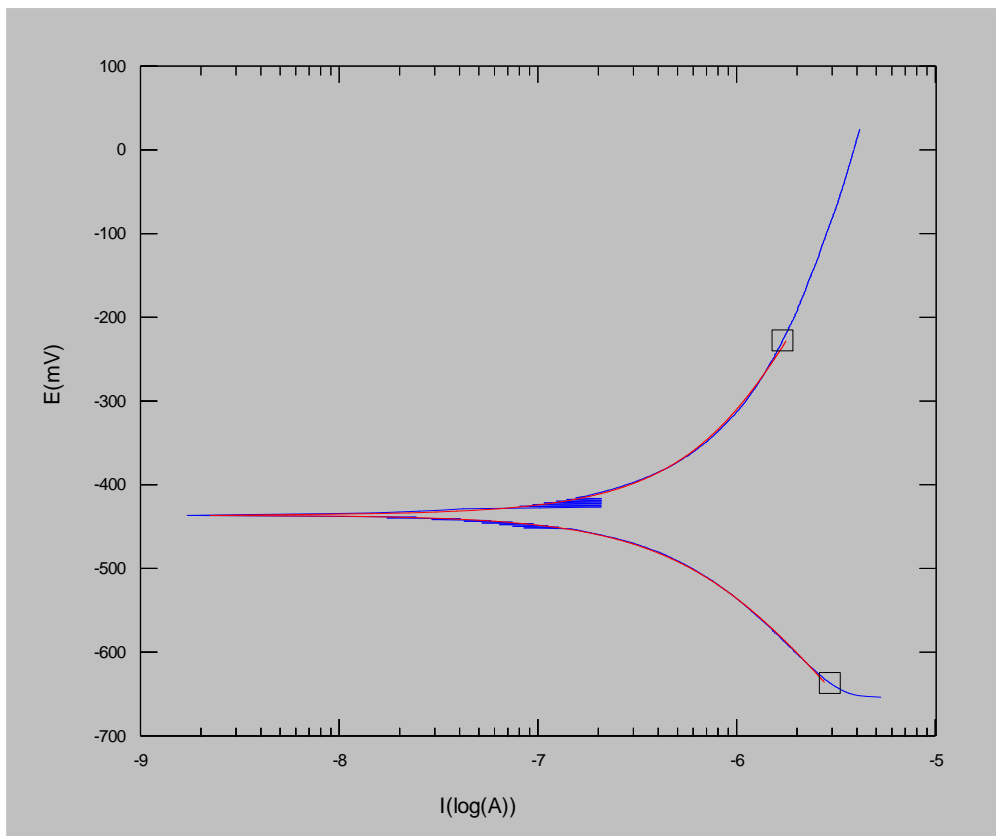
Čisti magnezij pokazao je vrlo lošu korozivnu postojanost u fiziološkoj otopini. Već se prilikom mjerenja elektrokemijskog potencijala počeo otapati kao što je vidljivo na slici, a na kraju potenciodinamičke polarizacije materijala potpuno je rastopljena mjerena površina materijala. Rezultati pokazuju da je elektropotencijal čistog magnezija vrlo negativan, a brzine korozije velika.

5.3.2 Elektrokemijska ispitivanja čistog titana

Čisti titan u obliku pločice izoliran je kao i prethodno magnezij, te ispitivan prema zadanim parametrim prikazanim u tablici 5.4. Uronjen je u zagrijanu fiziološku otopinu i spojen na novi uređaj za mjerenje elektropotencijala. Nakon izmjerene elektropotencijala mjerenja su prebačena na stari uređaj zbog vrlo malih struja pri kojima nije bilo moguće nastaviti ispitivanja potenciodinamičke polarizacije na istom uređaju. Radi usporedbe i mogućih odstupanja dva uređaja provedeno je ponovno ispitivanje potencijala otvorenog kruga na starom uređaju koje je pokazalo da nema odstupanja među njima. Kao vrijednost korozijskog potencijala uzima se zadnja izmjerena vrijednost nakon 1600 sekundi kao i za ostale uzorke. Dijagram korozijskog potencijala titana prikazan je na slici 5.16, a dijagram potenciodinamičke polarizacije na slici 5.17.



Slika 5.16 Dijagram korozijskog potencijala titana



Slika 5.17 Dijagram potenciodinamičke polarizacije titana

Tablica 5.4 Parametri ispitivanja čistog titana

E_w, g	$\rho, g/cm^3$	A, cm^2
23,9335	4,500	1,000

Tablica 5.5 Rezultati potenciodinamičke polarizacije čistog titana

E_{kor} vs. ZKE, mV	$i_{kor}, \mu A$	$E(I=0), mV$	$v_{kor}, mm/g$	$\beta_A, mV/dec$	$\beta_K, mV/dec$
-368	0,631	-435,7	0,010	440	298

Rezultati elektrokemijskog ispitivanja titana ukazuju na izrazitu korozivnu otpornost titana u fiziološkoj otopini. Dokaz tome je područje korozivnog potencijala koje je daleko pozitivnije u usporedbi s magnezijem. Također isto potvrđuje i brzina korozije (v_{kor}) od 0,01 mm/g. Svi rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 5.5.

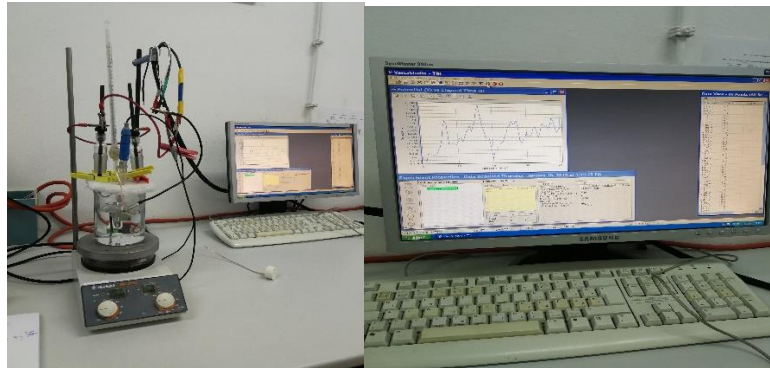
5.3.3 Elektrokemijsko ispitivanja titan-magnezij kompozita

Uzorci su prethodno uliveni u masu s izoliranom bakrenom žicom u kontaktu kako bi se omogućilo jednostavnije spajanje uzoraka na uređaj za elektrokemijska ispitivanja, a ujedno i izolirao uzorak tako da je samo mjerena površina u kontaktu s otopinom.

Uspoređivana su elektrokemijska svojstva uzdužnog i poprečnog presjeka uzorka prije i nakon sterilizacije. Elektrokemijska svojstva kompozita također su uspoređena sa svojstvima čistog titana i čistog magnezija. Područje ispitivanja potenciodinamičke polarizacije kreće se od -0.25 V do 1 V.

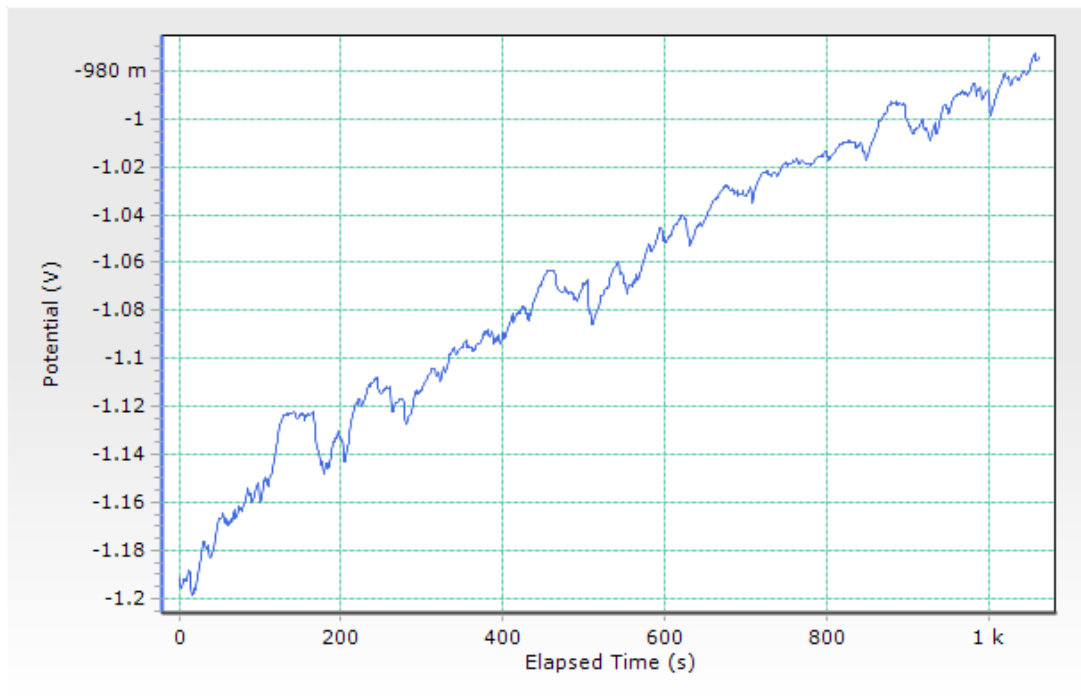
5.3.3.1 Ispitivanja prije sterilizacije

Uzdužni i poprečni presjek uzorka spojeni su na uređaj preko bakrene žice, te zatim uronjeni u fiziološku otopinu zagrijanu na 36°C prema slici 5.18.

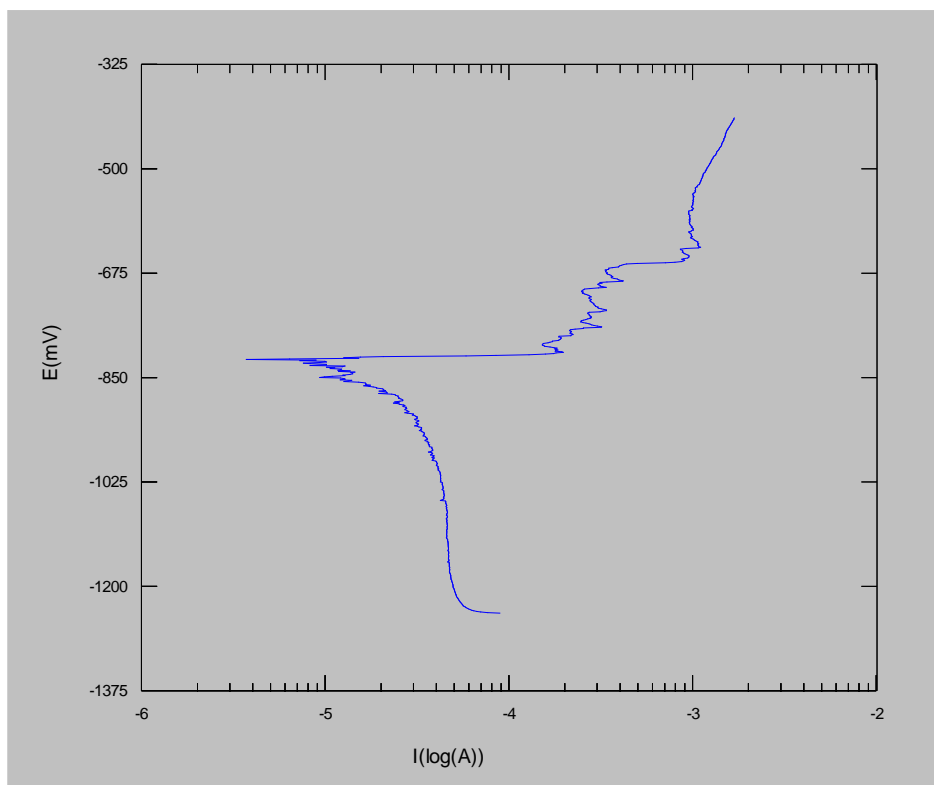


Slika 5.18 Ispitivanje uzorka prije sterilizacije

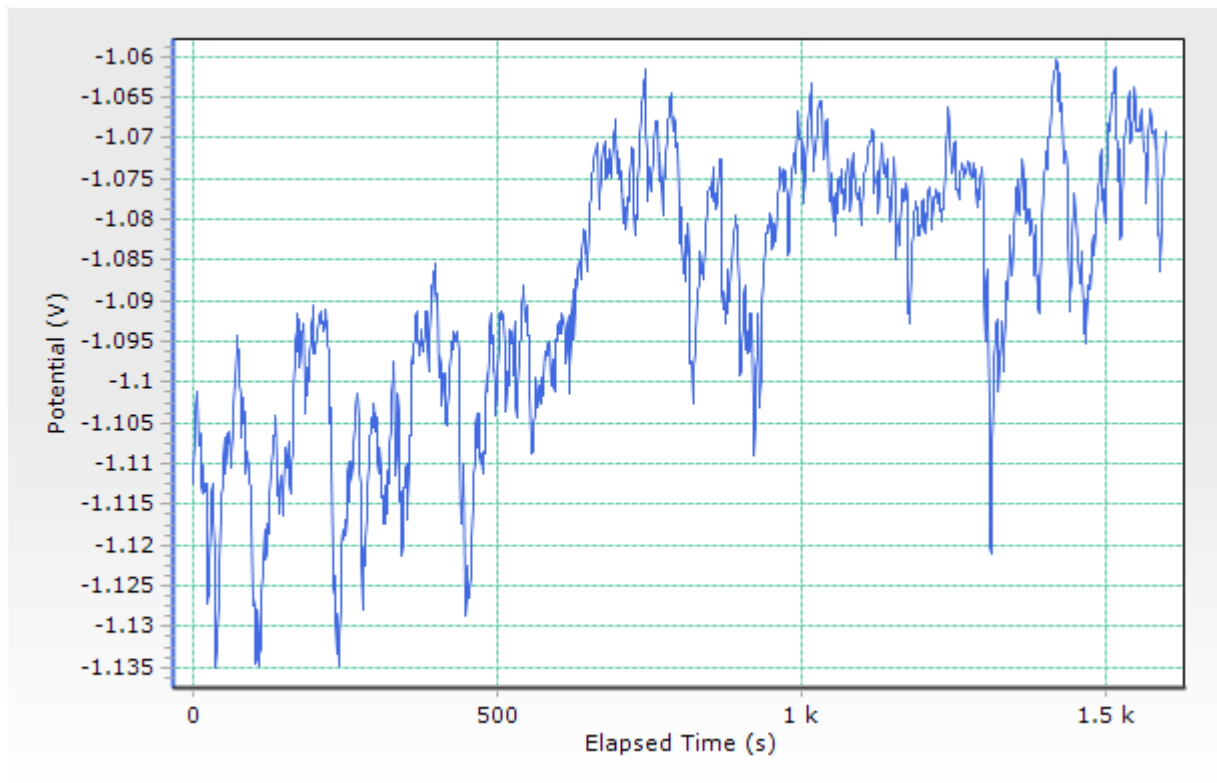
Prvo je izmjerena korozijski potencijal poprečnog presjeka uzorka prema dijagramu na slici 5.19, te je zatim provedena potenciodinamička polarizacija prikazana na slici 5.20. Identičan postupak ponovljen je za uzdužni presjek čiji su dijagrami prikazani na slikama 5.21 i 5.22, te je napravljena dijagramska i tablična usporedba vrijednosti parametara za ta dva presjeka. Tablica 5.6 prikazuje parametre ispitivanja titan-magnezij kompozita, a rezultati elektrokemijskih ispitivanja prikazani su u tablici 5.7.



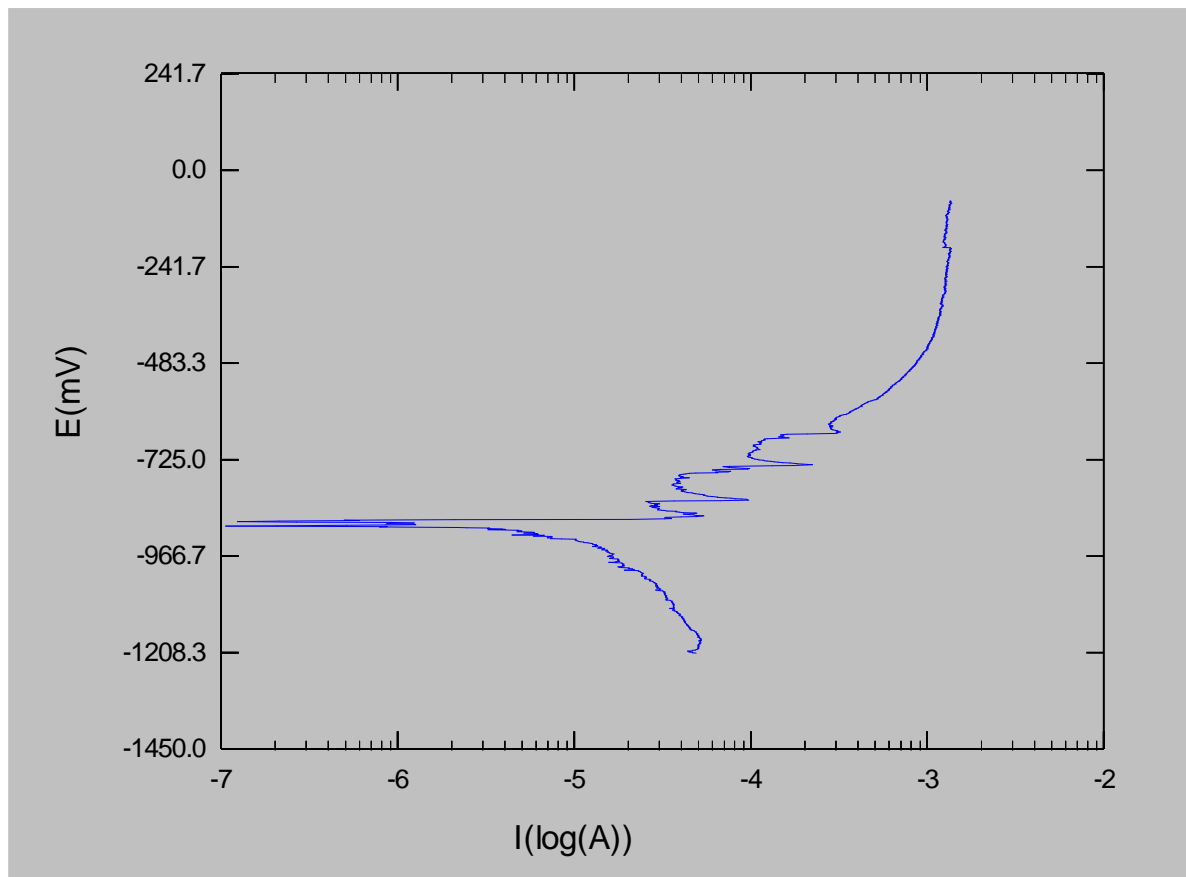
Slika 5.19 Dijagram korozivnog potencijala poprečnog presjeka



Slika 5.20 Dijagram potenciodinamičke polarizacije poprečnog presjeka



Slika 5.21 Dijagram korozivnog potencijala uzdužnog presjeka



Slika 5.22 Dijagram potenciodinamičke polarizacije uzdužnog presjeka

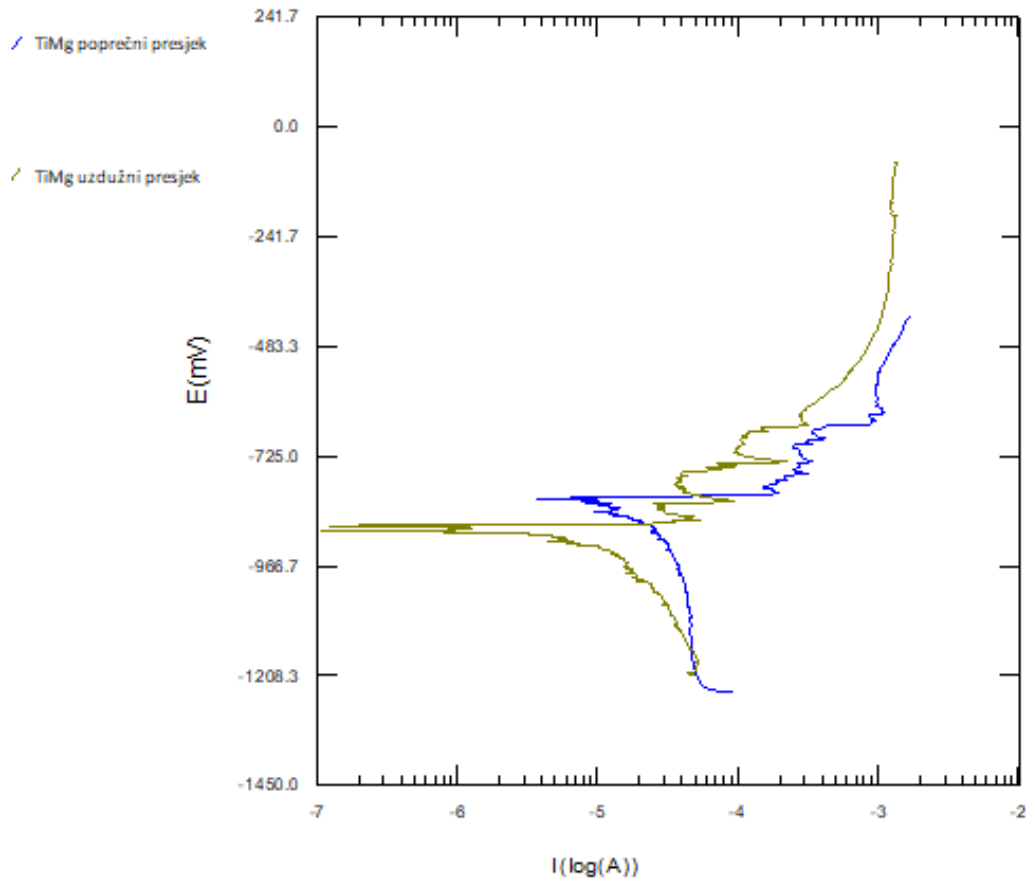
Tablica 5.6 Parametri ispitivanja uzoraka titan-magnezij kompozita

Presjek	E_w, g	$\rho, g/cm^3$	A, cm^2
Poprečni	22,520	3,800	0.448
Uzdužni	22,520	3,800	0.068

Tablica 5.7 Rezultati potenciodinamičke polarizacije titan-magnezij kompozita

Presjek	$E_{kor} \text{ vs. ZKE}, mV$	$i_{kor}, \mu A$	$E(I=0), mV$	$v_{kor}, mm/g$	$\beta_A, mV/dec$	$\beta_K, mV/dec$
Poprečni	-980,000	24,300	-823.600	1,050	68,580	842,200
Uzdužni	-1085,000	2,595	-883,2	0,739	115,700	162,700

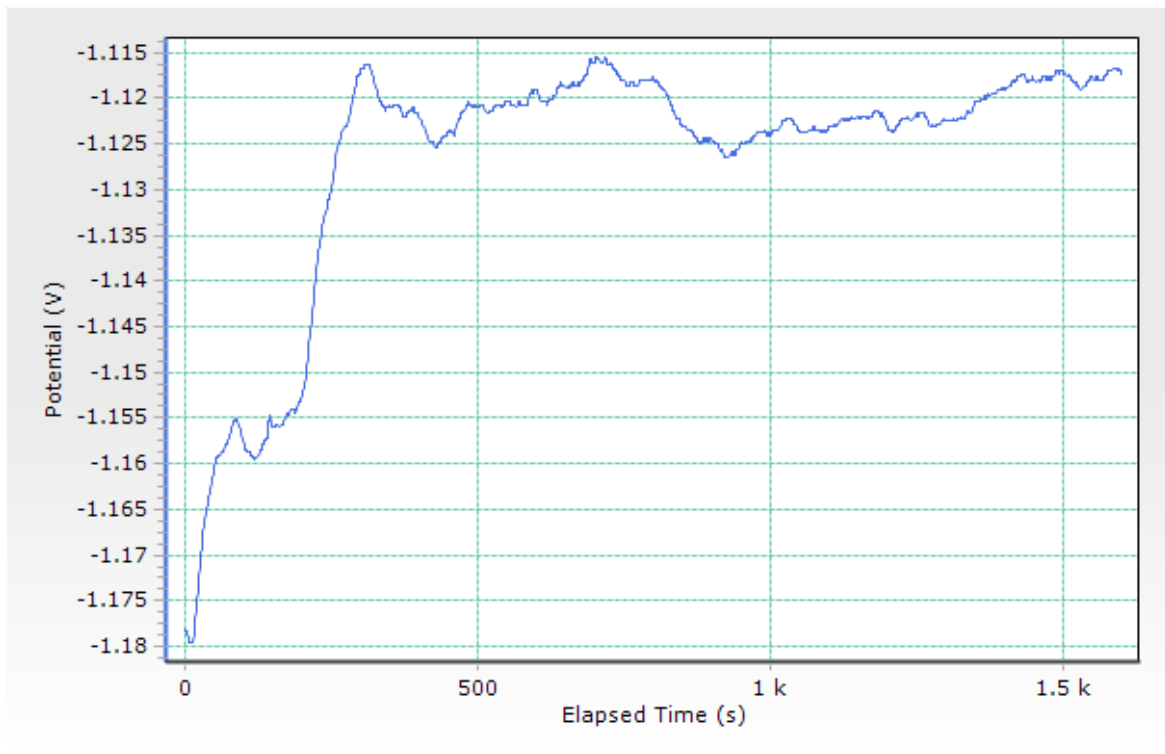
Na temelju rezultata potenciodinamičke polarizacije može se zaključiti da nema značajnih razlika korozijske postojanosti između uzdužnog i poprečnog presjeka. Dokaz tome su približne vrijednosti korozijskog potencijala i brzine korozije. U usporedbi s čistim titanom i čistim magnezijem može se primijetiti znatno veća brzina korozije titan-magnezij kompozita. Razlog tome je galvanska korozija titan-magnezij kompozita. Zbog razlike potencijala titana i magnezija nastaje galvanski članak, te se titan (plemenitiji metal) ponaša kao katoda galvanskog članka, a magnezij (neplemenitiji metal) kao anoda. Pri tome se magnezij ubrzano otapa u kontaktu s titanom i fiziološkom otopinom kao što je zabilježeno u rezultatima ispitivanja. Dijagramska usporedba dva presjeka prikazan je na slici 5.23.



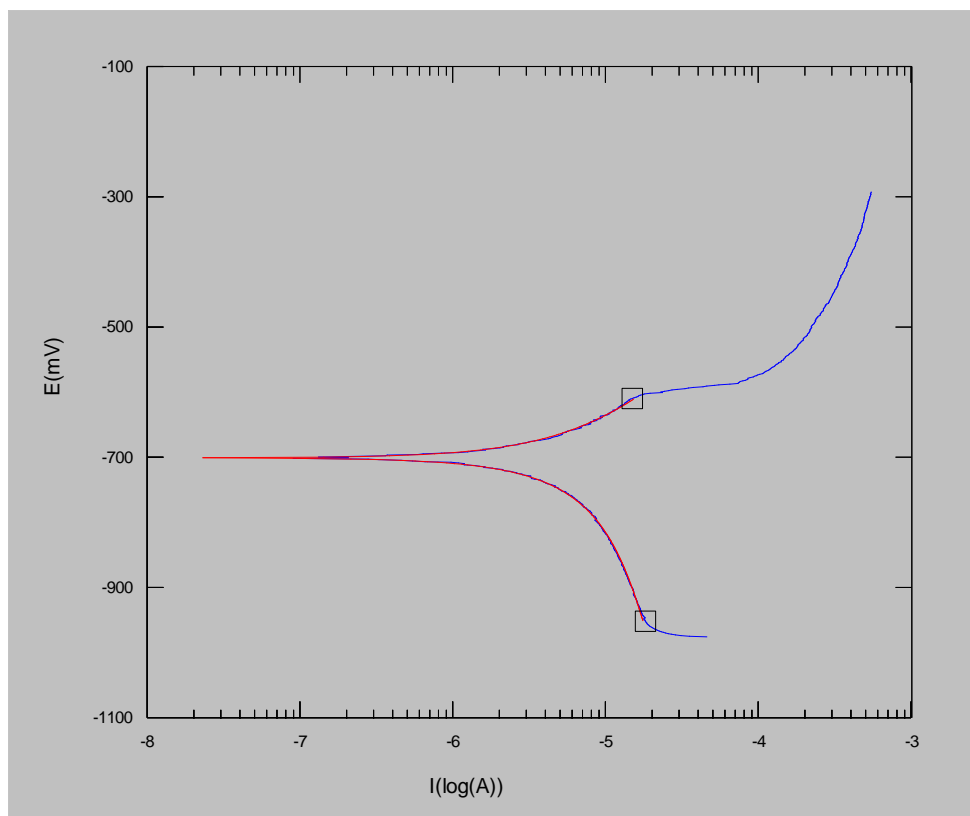
Slika 5.23 Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije uzdužnog i poprečnog presjeka

5.3.3.2 Ispitivanja nakon sterilizacije

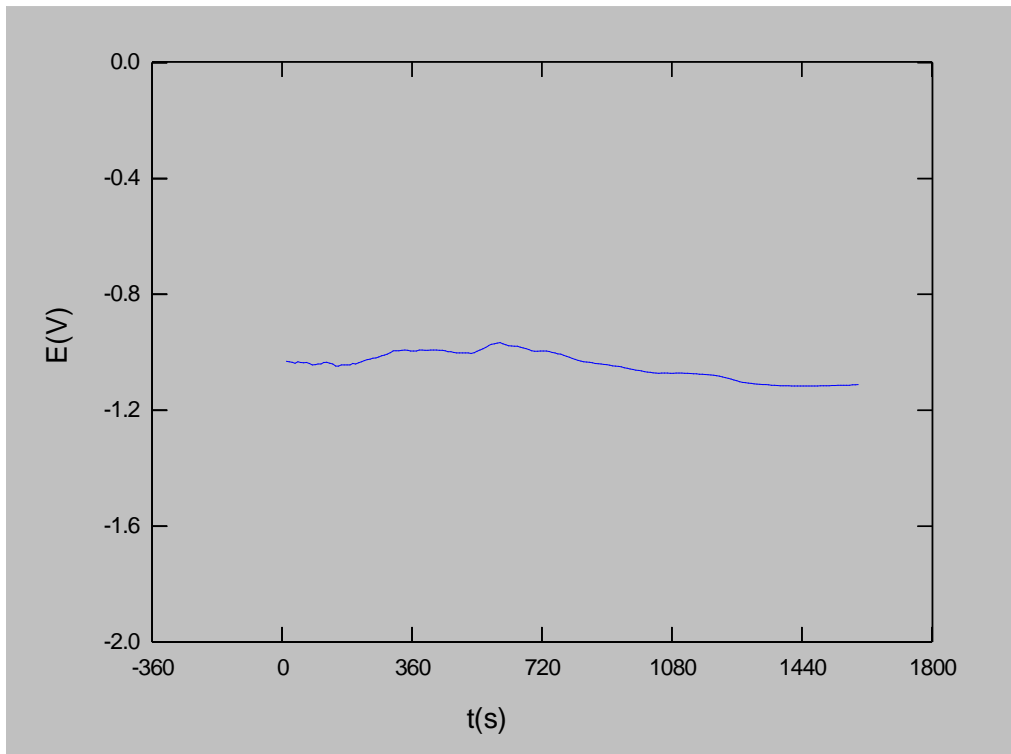
Nakon sterilizacije uzoraka na Stomatološkom fakultetu u Zagrebu, ponovljena su elektrokemijska ispitivanja u istim uvjetima kao prije sterilizacije. Za svaki uzorak pripremljeno je 400 mL fiziološke otopine kako bi se izbjegao utjecaj otopljenih iona na uzorke između mjerenja. Vrijednosti dobivene elektrokemijskim ispitivanjima prikazane su dijagramima i tablično, te su uspoređene za sterilizirani poprečni i uzdužni presjek uzorka. Parametri ispitivanja uzoraka jednaki su kao u tablici 5.6, a rezultati elektrokemijskih ispitivanja nakon sterilizacije dani su u tablici 5.8. Dijagram korozijskog potencijala poprečnog presjeka prikazan je na slici 5.24, a dijagram potenciodinamičke polarizacije na slici 5.25. Na slici 5.26 prikazan je dijagram korozijskog potencijala uzdužnog presjeka, a na slici 5.27 dijagram potenciodinamičke polarizacije uzdužnog presjeka.



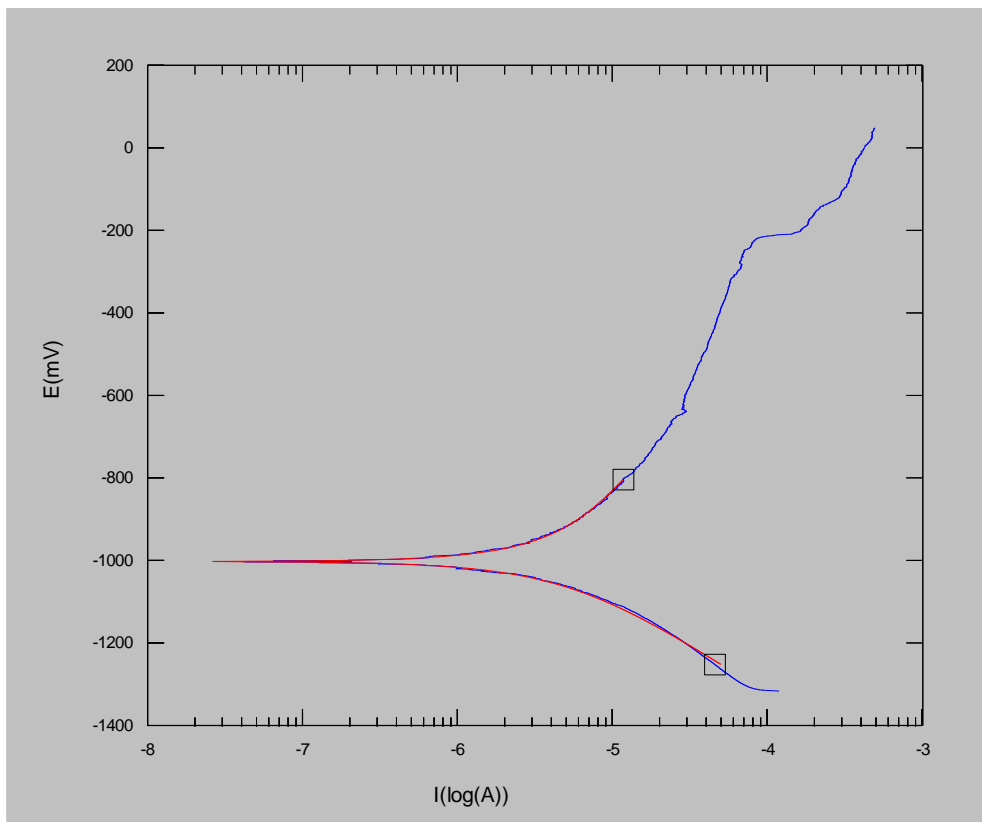
Slika 5.24 Dijagram korozivnog potencijala steriliziranog poprečnog presjeka



Slika 5.25 Dijagram potenciodinamičke polarizacije steriliziranog poprečnog presjeka



Slika 5.26 Dijagram korozivskog potencijala steriliziranog uzdužnog presjeka

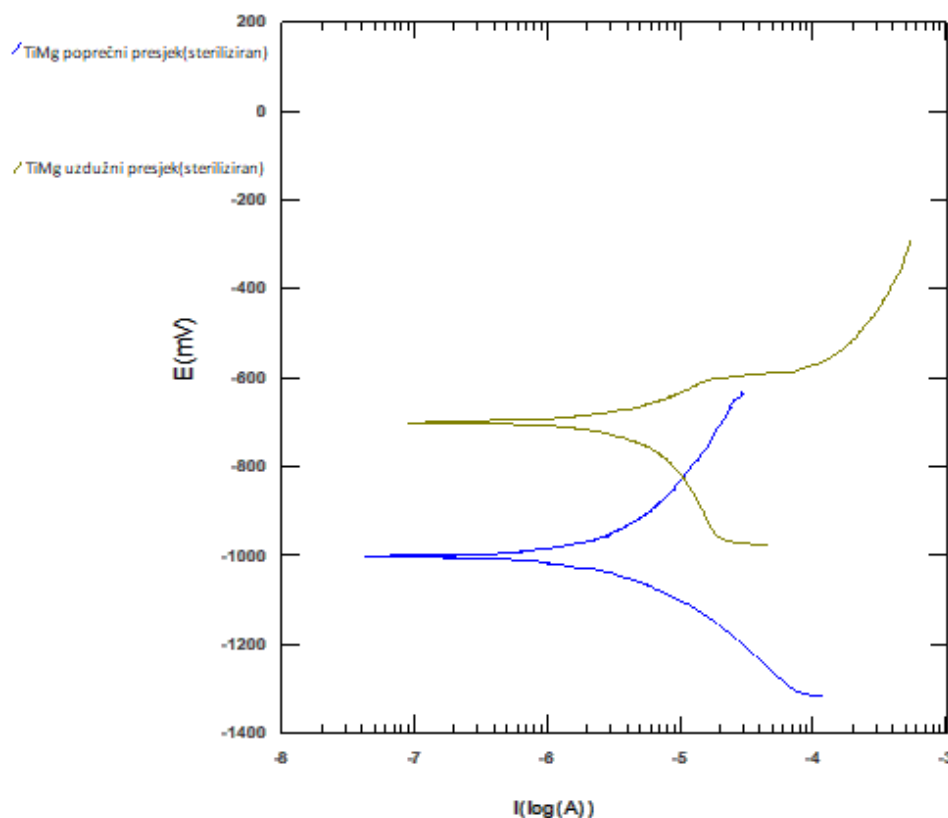


Slika 5.27 Dijagram potenciodinamičke polarizacije steriliziranog uzdužnog presjeka

Tablica 5.8 Rezultati potenciodinamičke polarizacije steriliziranog TiMg kompozita

Presjek	E_{kor} vs. ZKE, mV	i_{kor} , μA	$E(I=0)$, mV	v_{kor} , mm/g	β_A , mV/dec	β_K , mV/dec
Poprečni	-1120,000	10,670	-700,200	0,461	259,400	1059,200
Uzdužni	-1085,000	4,647	-1001,000	1,286	473,800	240,300

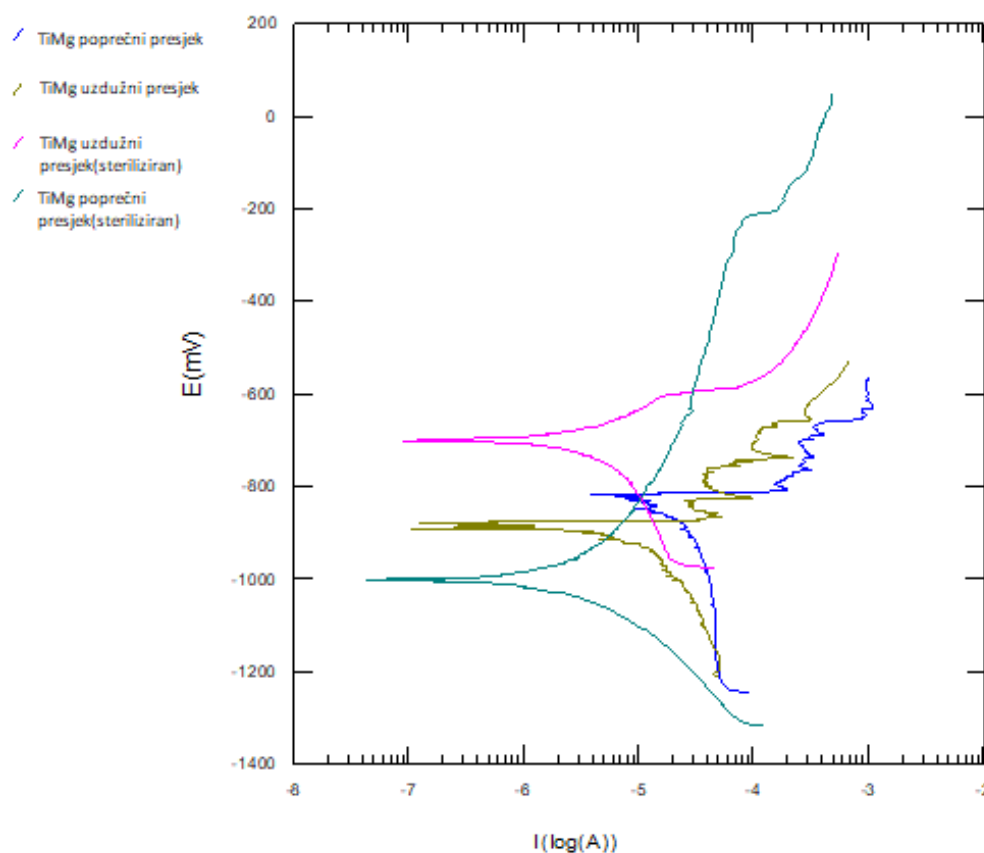
Rezultati elektrokemijskih ispitivanja nakon sterilizacije pokazuju neznatne razlike korozijskog potencijala uzdužnog i poprečnog presjeka, ali je zato brzina korozije gotovo trostruko veća kod uzdužnog presjeka. To znači da je utjecaj sterilizacije značajniji na uzdužni presjek titan-magnezij kompozita, odnosno da se magnezij brže otapa na površini uzdužnog presjeka. Brzine korozije oba uzorka su vrlo velike u usporedbi s čistim magnezijem, a korozijski potencijal značajno je negativniji nego kod čistog titana. Velika brzina korozije ponovno je posljedica galvanske korozije kao što je opisano za uzorke prije sterilizacije. Usporedba grafova potenciodinamičke polarizacije prikazana je na slici 5.28.



Slika 5.28 Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije steriliziranog uzdužnog i poprečnog presjeka

5.3.3.3 Usporedba rezultata prije i nakon sterilizacije

Razlike korozijskih potencijala su neznatne za sve uzorke i prije i nakon sterilizacije što znači da se otpornost na opću koroziju ne mijenja pod utjecajem sterilizacije. Korozijske struje nakon sterilizacije otprilike su dvostruko smanjene uz činjenicu da su vrijednosti struje znatno veće kod poprečnog presjeka uzorka. Brzina korozije prije sterilizacije bila je gotovo dvostruko veća nego nakon sterilizacije, a obrnuta pojava se dogodila kod uzdužnog presjeka pri čemu se brzina korozije znatno povećala nakon sterilizacije. Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije uzoraka prije i poslije sterilizacije prikazana je na slici 5.29.



Slika 5.29 Usporedba dijagrama potenciodinamičke polarizacije prije i nakon sterilizacije

Pri usporedbi rezultata moraju se uzeti u obzir moguća odstupanja parametara prilikom mjerenja. Utjecajni parametri mogu biti temperatura s obzirom da je ručno regulirana, pH otopine koja je također ručno pripremljena, te sama priprema površine uzorka kod koje dolazi do naljepljivanja polimerne mase prilikom brušenja i poliranja. Također je ovim ispitivanjem pokazana važnost primjene postupaka modificiranja i prevlačenja površine

kojim bi se regulirale brzine korozije, te smanjile razlike između uzdužnog i poprečnog presjeka prije i nakon sterilizacije.

6. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem površine i elektrokemijskih svojstava titan-magnezij kompozita može se zaključiti da se radi o anizotropnom materijalu. To potvrđuju razlike rezultata mjerenja uzdužnog i poprečnog presjeka. Veće povećanje parametara hrapavosti dogodilo se kod sterilizacije poprečnog presjeka, pa se on smatra povoljnijim u vidu bioadhezijske kompatibilnosti kod implantata. Oba presjeka karakterizira ujednačen profil hrapavosti s ekstremnim dolovima. Vrlo je važno da materijal implantata ima kontinuirani profil hrapavosti kako bi se ostvarilo podjednako sidrenje i spoj implantata s koštanim tkivom u cijelom području spoja implantat/koštano tkivo. Elektrokemijskim ispitivanjima zaključeno je da dolazi do pojave galvanske korozije titan-magnezij kompozita u fiziološkoj otopini, što je uzrok velikih brzina korozije. Brzine korozije se značajno razlikuju po presjecima, pa je prema rezultatima poprečni presjek pokazao bolju korozijsku postojanost. Dakle može se zaključiti da je prema svim ispitivanjima poprečni presjek pokazao bolja svojstva za potrebe implantata. Velike brzine korozije znače brzo otapanje magnezija iz spoja što može biti povoljno jer će mjesto otopljenog magnezija zamijeniti uraslo koštano tkivo. Također, otopljeni magnezij povećat će hrapavost površine, a to se i traži kod materijala implantata. Istraživanjem ovog titan-magnezij kompozita pokazano je da će njegova površina pružiti kontinuirani profil hrapavosti za formiranje spoja s koštanim tkivom duž cijelog implantata, ali površina mora biti dodatno modificirana ili prevučena određenim postupkom kako bi se postigla kontrolirana brzina korozije uz uvjet da je prevučeni odnosno modificirani površinski sloj biokompatibilan.

7. LITERATURA

- [1] Vjekoslav Jerolimov i suradnici , Osnove stomatoloških materijala, Zagreb 2005.
- [2] Zubni implantat- https://hr.wikipedia.org/wiki/Zubni_implantat (8.2.2019)
- [3] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [4] G.S. Hanumanth, G.A. Irons: *Particle incorporation by melt stirring for the production of metal-matrix composites*, Journal of material science, Vol. 28, 2459-2465, 1993.
- [5] Općenito o implantatima - <https://www.poliklinikabagatin.hr/Stomatologija/Zubni-implantati#> (8.2.2019)
- [6] Klasifikacija implantata - https://sr.wikipedia.org/sr-el/%D0%94%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BD%D0%B8_%D0%B8%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B0%D1%82%D0%B8 (9.2.2018)
- [7] Danko Čorić, Posebni metalni materijali III. dio, Zagreb 2017.
- [8] Primjena titana - <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14935> (8.2.2019)
- [9] Magnezij - <https://hr.wikipedia.org/wiki/Magnezij>
- [10] Mateja Šnajder Musa, Razvoj titan-magnezij kompozita za biomedicinsku primjenu(doktorski rad), Zagreb 2015.
- [11] H.S. Brar, M.O. Platt, M. Sarntinoranont, P.I. Martin, M.V. Manuel: *Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants*, Journal of materials, Vol. 61, 31-34, 2009.
- [12] Spoj koštano tkivo/implantat - <http://www.bocindia.org/osseointegration/> ,(9.2.2019)
- [13] I. Johnson, H. Liu: *A study on factors affecting the degradation of magnesium and a magnesium-yttrium alloy for biomedical applications*, PLoS ONE, Vol. 8, 2013
- [14] M. P. Staigera, A. M. Pietaka, J. Huadmaia, G. Diasb: *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials - A review*, Biomaterials, Vol. 27, 1728–1734, 2006

[15] M. P. Staigera, A. M. Pietaka, J. Huadmaia, G. Diasb: *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials - A review*, Biomaterials, Vol. 27, 1728–1734, 2006