

# Utjecaj pH-vrijednosti na koroziju nehrđajućeg čelika za ortopedske pločice

---

**Kordić, Nikola**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:129741>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-10**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Nikola Kordić**

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Vera Rede, dipl. ing.

Student:

Nikola Kordić

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem se profesorici i mentorici dr. sc. Veri Rede, na utrošenom vremenu i trudu te pruženoj stručnoj pomoći tijekom pisanja završnog rada.

Posebno bih se zahvalio svojoj obitelji koja mi je pružala bezuvjetnu podršku tijekom cijelog studija.

Nikola Kordić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne i diplomske 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: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Nikola Kordić** JMBAG: **0035214546**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj pH-vrijednosti na koroziju nehrđajućeg čelika za ortopedske pločice**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The effect of pH value on stainless steel corrosion for orthopaedic plates**

Opis zadatka:

Nehrđajući austenitni čelici često se koriste za izradu različitih oblika ortopedskih pločica i drugih dijelova koji se ugrađuju kao privremeni ili trajni ortopedski implantati. Zbog svog kemijskog sastava, prije svega sadržaja nikla i kroma, ovi čelici mogu kod pacijenata izazvati različite alergijske reakcije. Reakcija preosjetljivosti je posljedica otpuštanja metalnih iona iz implantata zbog fiziokemijske korozije koja nastaje pri kontaktu čelika s biološkim tekućinama.

U radu je potrebno navesti i opisati materijale koji se koriste za ortopedske implantate. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti analizu kemijskog sastava i analizu mikrostrukture ortopedske pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika te ispitati utjecaj pH-vrijednosti na korozijsku postojanost analiziranog čelika. Dobivene rezultate potrebno je analizirati i na temelju analize donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

6. svibnja 2021.

Datum predaje rada:

**2. rok (izvanredni):** 5. srpnja 2021.  
**3. rok:** 23. rujna 2021.

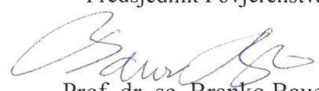
Predvideni datumi obrane:

**2. rok (izvanredni):** 9.7.2021.  
**3. rok:** 27.9. – 1.10.2021.

Zadatak zadala:

  
Prof. dr. sc. Vera Rede

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA .....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
SAŽETAK .....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD .....	1
1.1. Povijest biomaterijala.....	1
2. BIOMATERIJALI U PRIMJENI .....	3
3. IMPLANTATI .....	4
3.1. Zahtjevi na implantate.....	5
3.1.1. Biokompatibilnost.....	5
3.1.2. Funkcionalnost.....	5
3.1.3. Trajnost (eksploatabilnost) .....	6
4. MATERIJALI ZA ORTOPEDSKE IMPLANTATE .....	7
4.1. Metali .....	7
4.1.1. Nehrđajući čelici.....	8
4.1.1.1. Čelik oznake X2CrNiMo17-12-2.....	10
4.1.1.2. Čelik oznake X2CrNiMo18-15-3.....	12
4.1.1.3. Austenitni nehrđajući čelici bez nikla .....	13
4.2. Titanijeve legure .....	14
4.2.1. Alotropske modifikacije .....	15
4.2.2. Komercijalno čisti titanij.....	16
4.2.3. Titanijeva legura oznake Ti6Al4V.....	18
4.3. Kobaltove legure.....	19
4.3.1.1. Otpuštanje iona .....	21
4.4. Polimerni materijali .....	22
4.4.1. Polimeri obzirom na ponašanje pri povišenoj temperaturi.....	23
4.4.1.1. Plastomeri .....	23
4.4.1.2. Elastomeri.....	23
4.4.1.3. Elastoplastomeri.....	23
4.4.1.4. Duromeri.....	23
4.4.2. Medicinski polimeri .....	24
4.4.3. PEEK i UHMWPE.....	25
4.5. Biokeramika i bioaktivno staklo.....	26
4.5.1. Aluminijska oksidna keramika - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
4.5.2. Cirkonij-oksidna keramika .....	27
4.5.3. Kalcij-fosfatna keramika .....	27
4.5.4. Bioaktivno staklo .....	28

---

5. EKSPERIMENTALNI DIO .....	29
5.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja.....	29
5.2. Materijali za ispitivanje.....	29
5.3. Analiza kemijskog sastava .....	34
5.4. Rezultati mjerenja mase uzoraka prije i nakon izlaganja u otopini .....	35
5.5. Analiza mikrostrukture .....	37
5.5.1. Priprema uzorka za analizu mikrostrukture.....	37
5.5.1.1. Zalijevanje .....	37
5.5.1.2. Brušenje .....	38
5.5.1.3. Poliranje.....	39
5.5.1.4. Nagrizanje.....	40
5.5.2. Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom.....	40
5.6. Mjerenje mikrotvrdoće.....	44
5.7. Masena spektrometrija primijenjenih otopina .....	45
6. ANALIZA REZULTATA.....	48
6.1. Osvrt na analizu kemijskog sastava .....	48
6.2. Osvrt na analizu mikrostrukture .....	48
6.3. Osvrt na rezultate mjerenje mase.....	49
6.4. Osvrt na rezultate mikrotvrdoće .....	50
6.5. Osvrt na rezultate masene spektrometrije .....	50
7. ZAKLJUČAK.....	54
8. LITERATURA .....	55

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Ugradnja Shermanove pločice od čelika legiranog vanadijem [5] .....	2
Slika 2.	Implantat za kuk, koljeno, rame i lakat [22] .....	4
Slika 3	Mikrostruktura X2CrNiMo17-12-2 [12] .....	10
Slika 4	Umjetni kuk od titanija [15].....	15
Slika 5	Proteza noge od titanija [15].....	15
Slika 6.	Shematski prikaz makromolekularne strukture osnovnih skupina polimernih materijala [17].....	24
Slika 7.	Dijelovi ortopedskih implantata od UHMWP-a [24].....	26
Slika 8.	Bioaktivno staklo [22] .....	28
Slika 9	Ortopedska pločica od nehrđajućeg čelika .....	29
Slika 10	Uzorci izrezani iz ortopedske pločica .....	30
Slika 11	Određivanje pH vrijednosti otopine 1 .....	31
Slika 12	Određivanje pH vrijednosti otopine 2 .....	31
Slika 13	Određivanje pH vrijednosti otopine 3 .....	32
Slika 14	Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji.....	33
Slika 15	Sušenje uzoraka.....	33
Slika 16	Uzorci u otopinama .....	34
Slika 17	uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju GDS 850A.....	35
Slika 18	Analitička vaga proizvođača OHAUS .....	36
Slika 19	Pneumatska preša za zalijevanje uzoraka .....	37
Slika 20	Metalografski uzorak.....	38
Slika 21	Uređaj za brušenje PRESI Minitex 233 .....	39
Slika 22	Struers DAP-V uređaj za poliranje.....	40
Slika 23	Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 .....	41
Slika 24	Mikrostruktura sredine poprečnog presjeka uzorka 1, snimljeno pri povećanju 200×.....	42
Slika 25	Mikrostruktura sredine poprečnog presjeka uzorka 1, snimljeno pri povećanju 500×.....	42
Slika 26	Mikrostruktura ruba poprečnog presjeka uzorka 1, snimljeno pri povećanju 500× .....	43
Slika 27	Mikrostruktura ruba poprečnog presjeka uzorka 2, snimljeno pri povećanju 500× .....	43
Slika 28	Mikrostruktura ruba poprečnog presjeka uzorka 3, snimljeno pri povećanju 500× .....	43
Slika 29	Mikrotvrdomjer oznake PMT-3 .....	44
Slika 30	Uređaj za masenu spektrometriju Agilent 7800.....	47
Slika 31	Pripremljene otopine za ispitivanje na ICP-MS.....	47
Slika 32	Mikrostruktura poprečnog presjeka analizirane pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 .....	48
Slika 33	Promjena mase uzoraka u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine nakon 60 dana tretiranja .....	49
Slika 34	Srednja vrijednost mikrotvrdoće sredine i ruba uzoraka.....	50
Slika 35	Promjena koncentracije otpuštenih tvari (Ni, Cr, Mo i Mn) s promjenom pH-vrijednosti (kroz 60 dana) .....	51



---

Slika 36	Promjena koncentracije otpuštenih tvari (Cu, S, V, P i Si) s promjenom pH-vrijednosti (kroz 60 dana).....	52
Slika 37	Promjena koncentracije otpuštenih iona željeza s promjenom pH-vrijednosti (kroz 60 dana) .....	53

**POPIS TABLICA**

Tablica 1 Područja primjene biomaterijala .....	3
Tablica 2 Materijali za ortopedske implantate .....	7
Tablica 3 Usporedne oznake austenitnih nehrđajućih čelika za implantate.....	9
Tablica 4 Maseni udijeli pojedinih elemenata u čelicima, % [6] .....	9
Tablica 5 Kemijski sastav čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L).....	11
Tablica 6 Fizikalna svojstva čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L) [6].....	11
Tablica 7 Mehanička svojstva čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L) [6] .....	11
Tablica 8 Mehanička svojstva čelika oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM) [6] .....	12
Tablica 9 Mehanička svojstva čelika oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM) [6].....	13
Tablica 10 Mehanička svojstva komercijalno čistog titanija [6].....	17
Tablica 11 Kemijski sastav komercijalno čistog titanija [5].....	17
Tablica 12 Mehanička svojstva titanija za ortopedske implantate [6].....	18
Tablica 13 Kemijski sastav kobaltovih legura korištenih u ortopedske svrhe [6].....	20
Tablica 14 Mehanička svojstva kobaltovih legura [6].....	21
Tablica 15 Polimerni materijali za implantate .....	25
Tablica 16 Fizikalna i mehanička svojstva aluminij-oksidne keramike različite čistoće [6] .	27
Tablica 17 Sastav i pH-vrijednosti korištenih otopina .....	30
Tablica 18 Rezultati kemijskog sastava.....	35
Tablica 19 Izmjerene mase uzoraka .....	36
Tablica 20 Rezultati mjerenja mikrotvrdoće.....	45
Tablica 21 Koncentracija elemenata u otopinama.....	47

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	Gustoća
$E$	N/mm <sup>2</sup>	Modul elastičnosti
$R_{ms}$	N/mm <sup>2</sup>	Svojna čvrstoća
$R_m$	N/mm <sup>2</sup>	Vlačna čvrstoća
$R_{mt}$	N/mm <sup>2</sup>	Smična čvrstoća
$A$	%	Istezljivost
$\lambda$	W/mK	Toplinska vodljivost
$C_p$	J/kgK	Specifični toplinski kapacitet
HV	N	Tvrdoća po Vickersu
HR <sub>C</sub>	N	Tvrdoća po Rockwellu
$R_e$	N/mm <sup>2</sup>	Granica razvlačenja

## SAŽETAK

Cilj ovog završnog rada bio je analizirati utjecaj pH-vrijednosti na koroziju nehrđajućeg čelika za ortopedske pločice. U teorijskom dijelu rada opisani su biomaterijali s posebnim naglaskom na materijale koji se koriste za izradu ortopedskih implantata.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je analiza kemijskog sastava i analiza mikrostrukture ortopedske pločice od nehrđajućeg čelika. Ispitan je utjecaj pH-vrijednosti 0,9% otopine natrijevog klorida (NaCl) na promjenu mase i na korozijsku postojanost analiziranog čelika.

Analizirana pločica napravljena je od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2, koji u mikrostrukтури sadrži i malu količinu  $\delta$ -ferita. Na rubu poprečnog presjeka pločice izmjerena je mikrotvrdoća od 188 HV<sub>0,1</sub>, a u sredini 172 HV<sub>0,1</sub>. Promjena mase pri 60-dnevnom tretiranju uzoraka u otopinama jako varira s promjenom pH-vrijednosti, od prirasta mase kod viših pH-vrijednosti, do gubitka mase kod nižih pH-vrijednosti. Metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) utvrđeno je da promjena pH-vrijednosti otopine utječe na koncentraciju iona otpuštenih iz čelika. Izmjerena je najveća koncentracija iona željeza, nikla, kroma i molibdena, a nešto manja koncentracija bakra i sumpora. Nije bilo otpuštanja iona Si, P i V.

Ključne riječi: ortopedska pločica, austenitni nehrđajući čelik, pH-vrijednost, masena spektrometrija

## SUMMARY

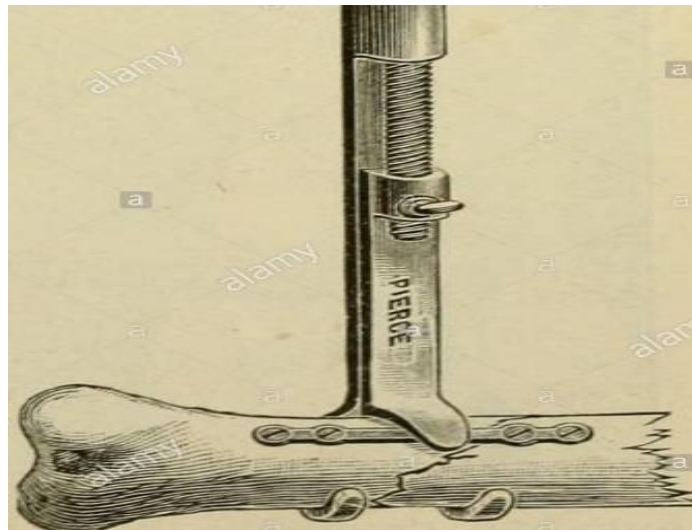
The main aim of the study was to investigate the influence of the pH value on the corrosion of stainless steel for orthopedic plates. The theoretical part describes biomaterials with special emphasis on the material used to make orthopedic implants. In the experiment the analysis of the chemical composition and the analysis of the microstructure of the stainless steel orthopedic plate was performed. The influence of the pH value of the 0.9% NaCl solution on the change in mass and on the corrosion resistance of the analyzed steel was explored. The analyzed plate is made of austenitic stainless steel marked X2CrNiMo17-12-2, which contains a small amount of  $\delta$ -ferrite in the microstructure. The microhardness of 188 HV<sub>0,1</sub> was measured at the edge of the cross section of the plate, and 172 HV<sub>0,1</sub> in the middle. The change in mass during the 60-day treatment of samples in solution varies greatly with the change in pH from weight gain at higher pH values to weight loss at lower pH values. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) showed that the change in pH of the solution affects the concentration of ions released from the steel. The highest concentration of iron, nickel, chromium, and molybdenum ions, and the slightly lower concentration of copper and sulfur were measured. There was no release of Si, P, and V ions.

Key words: ortopedic plate, austenitic stainless steel, pH value, mass spectrometry

## 1. UVOD

### 1.1. Povijest biomaterijala

Područje biomaterijala nije novost. Još prije više od 4000 godina Egipćani i Rimljani koristili su zlato i željezo za stomatološke primjene te drvo za zamjenu nogu, ali s vrlo malo znanja o problemu korozije. Najlon, teflon, silikon, nehrđajući čelici i titanij bili su neki od drugih materijala koji su stavljeni u uporabu nakon Drugog svjetskog rata. Na ulogu biomaterijala znatno je utjecao napredak u mnogim područjima biotehnologije i znanosti. Uporaba biomaterijala postala je praktična tek od pojave aseptične kirurške tehnike. Najraniji uspješni implantati korišteni su kao dio skeletnog sustava. Ortopedske pločice uvedene su početkom 1900-ih kako bi se pomoglo u fiksaciji dugih prijeloma kostiju. Mnoge od tih ranih pločica lomile su se kao rezultat lošega mehaničkog dizajna ili nisu bile dovoljne debljine te su na rubovima imale veliku koncentraciju naprezanja. Također, materijali kao što je čelik legiran vanadijem, a koji je bio jedan od prvih materijala u novijoj medicini te koji se koristio zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, brzo su korodirali u tijelu i štetno djelovali na zdravlje ljudi. Na slici 1 prikazana je ugradnja Shermanove pločice napravljene od vanadijem legiranog čelika. Ubrzo su uslijedili bolji dizajni i kvalitetniji materijali. Nakon uvođenja nehrđajućeg čelika i kobalt-kromovih legura 1930-ih, postignut je veći uspjeh u fiksaciji prijeloma, a izvedene su i prve operacije zamjene zglobova. Nakon daljnjeg napretka u materijalima i kirurškoj tehnici, 1950-ih isprobane su zamjene krvnih žila, a 1960-ih zamjena srčanih zalistaka i primjena cementiranih čelika u zamjeni dijelova zglobova.



**Slika 1. Ugradnja Shermanove pločice od čelika legiranog vanadijem [5]**

Posljednjih godina došlo je do mnogih pomaka pa se iz tog razloga biomaterijali danas široko upotrebljavaju u ortopediji, a ponajviše za izradu proteza i implantata za zamjenu ili potporu na gotovo svim dijelovima skeleta. [1,2,3]

## 2. BIOMATERIJALI U PRIMJENI

Područje biomaterijala od iznimne je važnosti za čovječanstvo, a njihova najizraženija primjena vidljiva je u medicinskoj industriji. Biomaterijali se koriste za izradu implantata za potporu ili zamjenu dijela tijela na siguran, pouzdan, ekonomičan i fiziološki prihvatljiv način. Šavovi, igle, kateteri, ploče i zubne plombe samo su neki od predmeta koji se trenutno koriste u liječenju bolesti ili ozljeda. Biomaterijali se mogu jednostavno definirati kao sintetički materijali koji se koriste za zamjenu dijelova živog sustava, a koji su u kontaktu sa živim tkivom. Prema samoj definiciji vidljivo je kako je nužno posjedovati znanje u nizu različitih disciplina i surađivati s raznim specijalistima kako bi se pravilno razvili i koristili biomaterijali u medicini.

U tablici 1 navedena je primjena biomaterijala u različitim područjima medicine. [4]

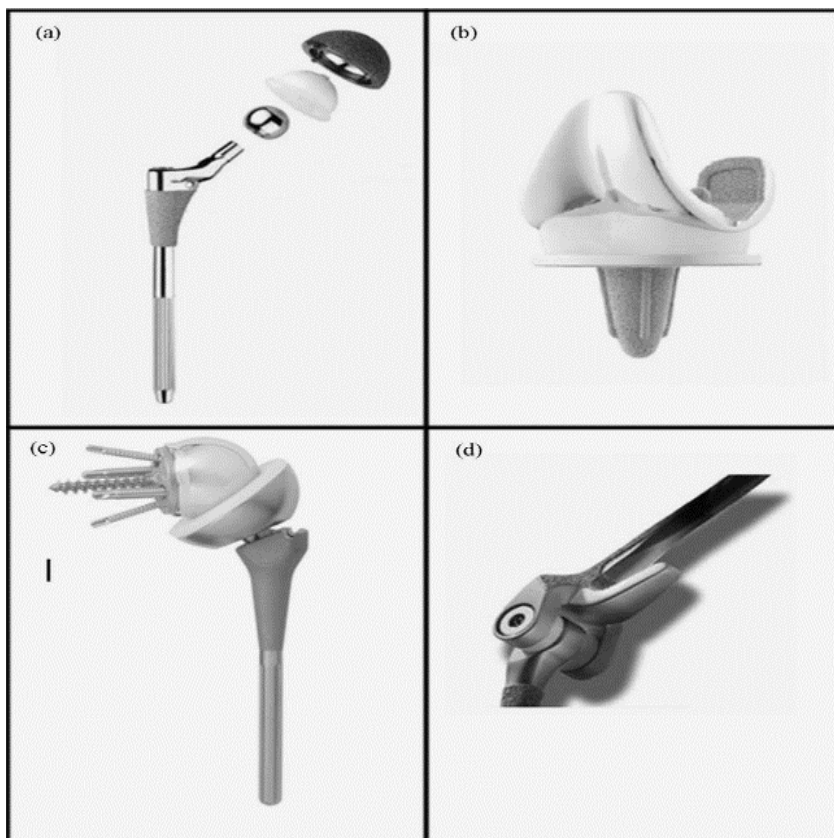
**Tablica 1 Područja primjene biomaterijala**

<b>Područje</b>	<b>Primjeri</b>
zamjena oboljelog ili oštećenog dijela	dijaliza, umjetni zglobovi
pomoć pri cijeljenju	pločice za kosti, vijci, kirurški šavovi
unaprjeđenje funkcije	srčani elektrostimulatori, intraokularne leće
korigiranje funkcionalnih nepravilnosti	srčani elektrostimulatori
kozmetički zahvati	augmentacija grudi
pomoć u dijagnostici	sonde, kateteri
potpora pri liječenju	kateteri, drenovi



### 3. IMPLANTATI

Implantati su kirurške komponente koje zamjenjuju dijelove tijela koji su izgubili funkciju zbog bolesti ili traume. Dijelovi tijela koji se najčešće zamjenjuju su zglobovi, slika 2. Za bolesnike s urođenim srčanim manama, kao i za stariju populaciju koja zahtijeva biomedicinske implantate kako bi produljila svoj životni vijek, ovo područje ima vrlo veliki značaj. Obzirom da su ljudski zglobovi složene i osjetljive strukture sposobne za funkcioniranje u kritičnim uvjetima, liječnicima i znanstvenicima veliki je izazov razviti implantate specifične za pojedina mjesta. Danas se implantati široko primjenjuju u ortopediji, stomatologiji, oftalmologiji, kardiologiji, kohlearnoj i maksilofacijalnoj kirurgiji. Stariji ljudi trebaju pomoć liječnika za veliki broj bolesti jer se dijelovi ljudskog tijela, obavljajući svoje očekivane zadatke s vremenom potroše. Artritis je jedna od glavnih bolesti s kojom se obično suočavaju stariji, a koja se manifestira kroz nepokretnost i nepodnošljivu bol. Osim oboljelih, mladi i dinamični ljudi poput sportaša često trebaju implantate zbog prijeloma i prekomjernog naprezanja.



Slika 2. Implantat za kuk, koljeno, rame i lakat [22]

Različite klase materijala kao što su metali, legure, polimeri, keramika i kompoziti naširoko se koriste za izradu implantata. Valja napomenuti da se implantati nalaze u okruženjima različitih pH vrijednosti, te se zbog interakcije s tkivima i kostima taj utjecaj mora istražiti. Područje artroplastike postalo je popularno u kirurškom svijetu i prema medicinskom terminu znači kirurški popravak zglobova. Trenutno je jedan od glavnih postignuća u području artroplastike potpuna zamjena zglobova gdje se cijeli nosivi zglob (uglavnom u koljenu, kuku ili ramenu) kirurški zamjenjuje keramičkim, metalnim ili polimernim umjetnim materijalima.

Takvi postupci zahtjevaju materijale koji ispunjavaju široki spektar zahtjeva. [5,6]

### **3.1. Zahtjevi na implantate**

Zahtjevi u pogledu svojstava modernog implantata mogu se u velikoj mjeri svrstati u tri jednako važne skupine:

- biokompatibilnost
- funkcionalnost
- trajnost.

#### **3.1.1. Biokompatibilnost**

Prvi i najvažniji zahtjev za izbor biomaterijala je njegova prihvatljivost od strane ljudskog tijela. Implantirani materijal dakle mora biti biokompatibilan odnosno u dodiru sa živim tkivom ne smije uzrokovati nikakve štetne učinke poput alergije, upale i toksičnosti kako nakon operacije tako i u postoperativnom oporavku.

#### **3.1.2. Funkcionalnost**

Implantat treba imati dobru kombinaciju mehaničkih fizikalnih i kemijskih svojstava kako bi kvalitetno obavljao svoju funkciju. Najčešće se traži povoljna kombinacija čvrstoće, dinamičke izdržljivosti, žilavosti i vrlo visoke otpornosti na koroziju te mehaničko trošenje u korozivnom okruženju. S obzirom na različite vrste implantata, način opterećenja i uvjete u kojima implantat obavlja svoju funkciju mogu biti vrlo kompleksni.

### **3.1.3. Trajnost (eksploataбилnost)**

Implantat treba ostati funkcionalan i ne smije ni na koji način propasti do kraja životnoga vijeka osobe u koju je implementiran. Zahtjev na trajnost implantata iznosi minimalno 15 do 20 godina kod starijih pacijenata i više od 20 godina kod mlađih pacijenata. Trajnost biomaterijala, kao i implantata, uvelike ovisi o biokompatibilnosti, mehaničkim, kemijskim i tribološkim svojstvima, te zdravstvenom stanju pacijenta i kompetenciji kirurga. Materijali koji se trenutno koriste, odabrani na temelju navedenih kriterija, nerijetko podbacuju nakon 12 do 15 godina od ugradnje što vodi do ponovnih kirurških zahvata kako bi se vratila funkcionalnost. Razlozi neuspjeha mogu biti mehaničke, kemijske, tribološke, kirurške, proizvodne i biokompatibilne prirode.

Implantati bi se trebali relativno lako izrađivati i reproducirati vodeći računa o tehničkim zahtjevima, ali i o troškovima proizvodnje [6]

## 4. MATERIJALI ZA ORTOPEDSKE IMPLANTATE

Danas se u medicini koristi veliki broj materijala pogodnih za izradu ortopedskih uređaja s obzirom na specifična svojstva koja posjeduju. U tablici 2 prikazana je podjela najznačajnijih materijala koji se trenutno upotrebljavaju za izradu ortopedskih implantata, a u nastavku rada neki od njih bit će bliže opisani.

Tablica 2 Materijali za ortopedske implantate

Metali	Polimeri	Keramika i staklo
Nehrđajući čelici		
Titanijeve legure		
Kobalt-kromove legure		
Galijeve legure	Polietilen (PE)	Aluminij-oksidna keramika
Tantal	Poliester (PS)	Cirkonijeva keramika
Plemeniti metali:	Poli(eter-eter-keton) (PEEK)	Kalcij-fosfatna keramika
- zlato	Polivinilklorid (PVC)	Bioaktivno staklo
- srebro	Silikon	
- paladij		
- platina		
Nitinol		

### 4.1. Metali

Zbog zahtijevane čvrstoće, većina nosivih implantata u ortopediji gradi se od metalnih materijala. Budući da korozija predstavlja glavnu prepreku kod ugradnje implantata, izbor je ograničen na određene nehrđajuće čelike te na korozijski i otporne legure.

Prva metalna legura razvijena posebno za ljudsku uporabu bio je čelik legiran vanadijem koji se koristio za proizvodnju pločica za sanaciju prijeloma kostiju (Shermanove pločice) te za vijke. Većina metala kao što su željezo (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikal (Ni), titanij (Ti), tantal (Ta), niobij (Nb), molibden (Mo) i volfram (W) koji se nalaze u sastavu legura za proizvodnju implantata, tijelo može tolerirati samo u malim količinama i kroz kraće vrijeme.

Biokompatibilnost metalnog implantata od velike je važnosti jer ti implantati mogu korodirati u in vivo okruženju. Posljedice korozije su slabljenje implantata te štetan učinak korozijskih produkata na okolna tkiva i organe [6,7,8].

#### **4.1.1. Nehrđajući čelici**

Nehrđajući čelici mogu se prema tipu mikrostrukture podijeliti u četiri temeljne skupine:

- martenzitni
- feritni
- austenitni
- duplex čelici.

U području proizvodnje ortopedskih implantata najviše su u uporabi austenitni nehrđajući čelici. Austenitni čelici imaju gusti raspored atoma u plošno centriranoj kubičnoj rešetki (FCC). U žarenom stanju nisu magnetični, a mogu očvrnuti jedino hladnom deformacijom. Imaju visoku čvrstoću, visoke su žilavosti na niskim temperaturama, pokazuju dobru otpornost na puzanje na višim temperaturama te imaju dobru oblikovljivost u hladnom stanju. Sadržaj kroma u ovim čelicima varira od 16 % do 26 %, nikla do 35 % i mangana do 15 %. Molibden, bakar, silicij, aluminij, titanij i niobij mogu se dodavati kako bi se postigle određene karakteristike kao što su otpornost na rupičastu koroziju te otpornost na oksidaciju. Austenitni nehrđajući čelik ima izvrsnu oblikovljivost, a deformabilnost uvelike ovisi o sadržaju nikla. U usporedbi s ostalim nehrđajućim čelicima, austenitni čelici pokazuju izvrsnu otpornost na koroziju. Otpornost na koroziju povećava se smanjenjem količine ugljika, povećanjem količine kroma te dodatkom molibdena u manjim količinama. Austenitni nehrđajući čelici koriste se kao materijal za vijke i pločice koje se ugrađuju u kosti, intramedularne šipke te druge uređaje za fiksiranje. [6,9,10,11] Tablica 3 prikazuje vrste čelika koji se primjenjuju za izradu ortopedskih implantata, a u tablici 4 naveden je sastav pojedinog čelika.

Tablica 3 Usporedne oznake austenitnih nehrđajućih čelika za implantate

<b>X2CrNiMo18-15-3</b>	niskouglični nehrđajući čelik ASTM F138 (UNS S31673)
<b>X2CrNiMnMoN20-16</b> <b>F1314</b>	dušikom ojačan čelik (UNS S20910)
<b>X4CrNiMnMo 21-9-4</b> <b>F1586</b>	dušikom ojačan čelik (UNS S31675)
<b>X13CrMnMoN18-14- 3</b> <b>F2229</b>	dušikom ojačan čelik (UNS S29108)

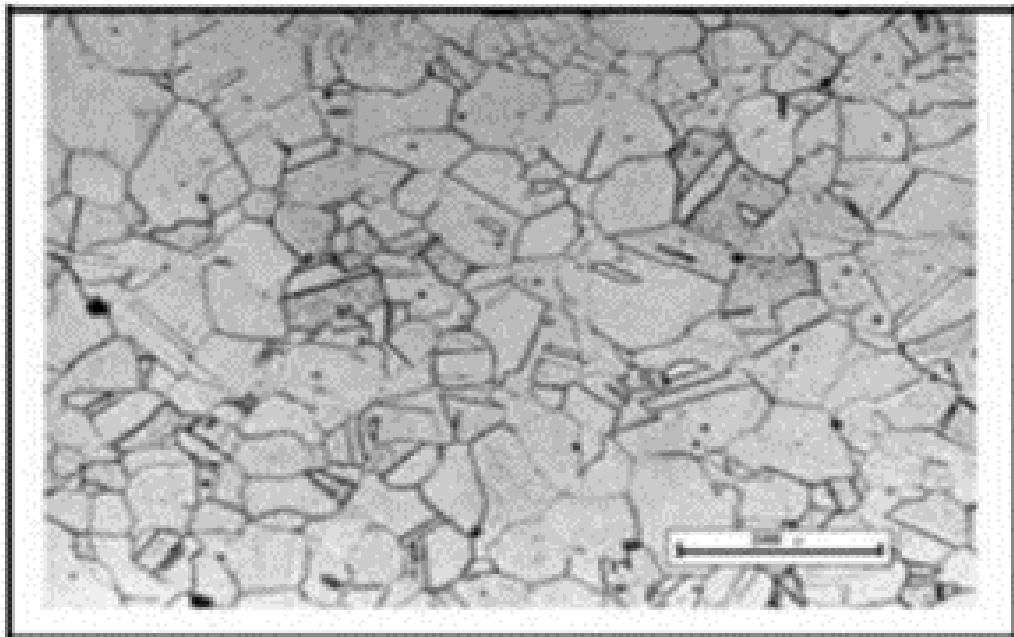
Tablica 4 Maseni udijeli pojedinih elemenata u čelicima, % [6]

	<b>X2CrNiMo18-15-3</b>	<b>X2CrNiMnMoN20-16</b>	<b>X4CrNiMnMo21-9-4</b>	<b>X13CrMnMoN18-14-3</b>
<b>C</b>	0,03	0,03	0,08	0,08
<b>Mn</b>	2,00	4,00-6,00	2,00-4,25	21,00-24,00
<b>P</b>	0,025	0,025	0,025	0,03
<b>S</b>	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Si</b>	0,75	0,75	0,75	0,75
<b>Cr</b>	17,00-19,00	20,50-23,50	19,50-22,00	19,00-23,00
<b>Ni</b>	13,00-15,00	11,50-13,50	9,00-11,00	0,10
<b>Mo</b>	2,25-3,00	2,00-3,00	2,00-3,00	0,50-1,50
<b>N</b>	0,10	0,20-0,40	0,25-0,50	0,90
<b>Cu</b>	0,50	0,50	0,25	0,25

#### 4.1.1.1. Čelik oznake X2CrNiMo17-12-2

Vremenom je X2CrNiMo17-12-2 (poznat i kao 316L) postao najčešće korišteni austenitni čelik te je i danas vodeći čelik za izradu ortopedskih implantata zbog svoje niske cijene, dobrih mehaničkih svojstava te jednostavne obrade. Ovaj čelik ima smanjen udio ugljika čime se smanjuje mogućnost stvaranja kromovog karbida, što općenito smanjuje opasnost od nastanka interkristalne korozije. Za poboljšanje otpornosti na rupičastu koroziju dodaje se i molibden. Titanij i niobij su stabilizirajući elementi. Oni su vrlo jaki karbidotvorci i stoga će u mikrostrukturi formirati svoje karbide zbog većeg afiniteta prema ugljiku od kroma. Ugljik iz austenita trošiti će se i time ostavljati manje mogućnosti da se formira kromov karbid  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Smanjenjem udjela ugljika također se povećava otpornost na koroziju u kloridnom okruženju, primjerice u dodiru s izvanstaničnom tekućinom u ljudskom tijelu. Zbog svojstva nemagnetičnosti, ovaj čelik smatra se sigurnim materijalom pri postupku magnetne rezonancije (MR), odnosno nema neželjenih mehaničkih ili fizikalnih efekata prilikom rada MR uređaja. U ortopediji se koriste kao materijali za izradu umjetnih zglobova, fiksatora prijeloma, vijaka, koštanih pločica, vodilica i drugih ortopedskih komponenata. [6,10,12]

Na slici 3 prikazana je mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2.



Slika 3 Mikrostruktura X2CrNiMo17-12-2 [12]

U tablici 5 naveden je kemijski sastav čelika X2CrNiMo17-12-2, a u tablicama 6 i 7 neka od njegovih fizikalnih i mehaničkih svojstava.

**Tablica 5 Kemijski sastav čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L)**

Maseni udio, %								
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	N	P
<0,03	<1,00	<2,00	16,50-18,50	10,00-13,00	2,00-2,50	<0,015	<0,11	<0,045

**Tablica 6 Fizikalna svojstva čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L) [6]**

Fizikalno svojstvo	Raspon vrijednosti
Gustoća, kg/m <sup>3</sup>	8030
Talište, °C	1372-1420
Specifični toplinski kapacitet, J/kgK	461-502
Toplinska vodljivost, W/mK	15-16

**Tablica 7 Mehanička svojstva čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L) [6]**

Mehaničko svojstvo	Raspon vrijednosti
Vlačna čvrstoća, MPa	341-1000
Tlačna čvrstoća, MPa	170-310
Modul elastičnosti, GPa	192-201
Savojna čvrstoća, MPa	170-310
Istezljivost, %	22-58
Tvrdoća, HV	170-220
Tvrdoća, HR <sub>c</sub>	36



#### 4.1.1.2. Čelik oznake X2CrNiMo18-15-3

X2CrNiMo18-15-3 čelik (316LVM) često se koristi za izradu ortopedskih implantata bog dobre otpornosti na koroziju a samim time i duljeg vijeka trajanja ortopedskih implantata. Navedeni čelik te čelik X2CrNiMo17-12-2 (316L) posljednjih se godina naizmjenično koriste u literaturi i industriji čelika. Međutim, oni po svojstvima nisu ekvivalentni i ne treba ih smatrati jednakima u implantološkom okruženju. Čelik oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM) otporniji je na koroziju u tekućinama sličnog sastava tjelesnoj tekućini od nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L). Austenitni nehrđajući čelik X2CrNiMo18-15-3 jedan je od najčešće korištenih biomaterijala za fiksacijske implantate zbog dobre kombinacije mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i isplativosti. Vrlo poželjnim materijalom čini ga mogućnost lakog oblikovanja. U pokusima sa ovim čelikom uočeno je da glatke površine imaju poboljšanu otpornost na koroziju u odnosu na grublje površine. Tablice 8 i 9 prikazuju neka od njegovih fizikalnih i mehaničkih svojstava. [6,13]

**Tablica 8 Mehanička svojstva čelika oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM) [6]**

<b>Fizikalno svojstvo</b>	<b>Raspon vrijednosti</b>
Gustoća, kg/m <sup>3</sup>	8030
Specifični toplinski kapacitet, J/kgK	461-502
Toplinska vodljivost, W/mK	14-16

**Tablica 9 Mehanička svojstva čelika oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM) [6]**

Mehaničko svojstvo	Raspon vrijednosti
Vlačna čvrstoća, MPa	496–1340
Modul elastičnosti, GPa	192–201
Istezljivost, %	8–46
Tvrdoća, HR <sub>c</sub>	23–43
Granica razvlačenja, MPa	146–998

#### 4.1.1.3. Austenitni nehrđajući čelici bez nikla

Nehrđajući čelik oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L) konvencionalno se koristi u ortopediji, s glavnim prednostima niske cijene, dobrih mehaničkih svojstava i jednostavne obrade. Međutim, tijekom posljednjih desetljeća uočen je niz nedostataka prilikom primjene navedenog čelika. Ovaj čelik ima veću gustoću, višu čvrstoću i viši modul elastičnosti od kostiju, stoga ta nekompatibilnost može pogoršati procese zacjeljivanja. Još je važniji problem negativan učinak metalnih iona i tvari koje se mogu osloboditi u biološkim okruženjima iz implantata, zbog korozije ili trošenja. Nikal i krom poznati su kao potencijalno štetni elementi u medicinskom nehrđajućem čeliku. Nikal je u tragovima neophodan za normalnu funkciju ljudskog organizma, ali njegova previsoka koncentracija može uzrokovati velike zdravstvene probleme. Nikal je u velikim dozama i u određenim oblicima toksičan za ljude te može dovesti do alergijskih reakcija i kancerogenosti. Njegovi ioni djeluju kao alergeni, što uzrokuje kožne upale poput otjecanja, crvenila i svrbeža. S obzirom na potencijalno štetan učinak nehrđajućeg čelika koji sadrži nikal na ljudsko tijelo, stručnjaci su predložili da se zabrani ili ograniči njegov sadržaj u medicinskim implantatima. Slijedom navedenih problema i štetnih učinaka prilikom oslobađanja iona nikla u ljudskom tijelu, potaknut je razvoj austenitnog nehrđajućeg čelika bez nikla i s visokim udjelom dušika. U takvim čelicima dušik ne samo da zamjenjuje nikal za stabilnost austenitne mikrostrukture, već i značajno poboljšava svojstva čelika. U usporedbi s nehrđajućim čelikom oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L), ovi čelici imaju puno prednosti: visoku čvrstoću, dobru

plastičnost, bolju otpornosti na habanje i koroziju te izvrsnu biokompatibilnost. Sve navedeno čini ih pouzdanom i sigurnom zamjenom za konvencionalne nehrđajuće čelike za izradu implantata.

#### **4.2. Titanijeve legure**

Od 1970-ih godina primjena titanija i njegovih legura postala je vrlo raširena u proizvodnji ortopedskih implantata, jer posjeduju vrlo visoku čvrstoću, nizak modul elastičnosti, malu gustoću, visoku otpornost na puzanje te dobru dinamičku izdržljivost. Nedostatak je još uvijek relativno visoka cijena proizvodnje i prerade. Titanijeve legure toplinski su stabilne do 600 °C, a u medicinskoj primjeni ističu se svojstva prihvatljivosti od strane kostiju i mekog tkiva te sklonost „prijanjanju na kosti“. Općenito, više od 1000 tona titanija i njegovih legura ugrađuje se u obliku implantata u pacijente širom svijeta svake godine. Legure titanija medicinske kvalitete imaju znatno veći omjer čvrstoće i gustoće od nehrđajućeg čelika (titanij je dvostruko lakši od čelika). Odlična biokompatibilnost titanijevih legura rezultat je visoke postojanosti u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine i različite tjelesne tekućine, a zbog stabilnosti oksidne prevlake koja se stvara na samoj površini titanija u oksidirajućoj atmosferi. Modul elastičnosti legura na bazi titanija niži je i puno bliži modulu elastičnosti kostiju u usporedbi s nehrđajućim čelicima, stoga su poželjniji za dugoročnu primjenu. Titanijeve legure koriste se kao implantati za nadomjestak zglobova, fiksaciju kostiju, za proteze, srčane zaliske i stentove. Na slici 4 prikazan je umjetni kuk od titanija, a slika 5 prikazuje protezu od titanija. [6,9,14]



**Slika 4 Umjetni kuk od titanija [15]**



**Slika 5 Proteza noge od titanija [15]**

#### **4.2.1. Alotropske modifikacije**

Titanij je polimorfan metal koji posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Alotropsku modifikaciju kakvu titanij ima na sobnoj temperaturi nazivamo  $\alpha$ -titanij, a karakterizira je heksagonalna gusto slagana rešetka (HCP). Na temperaturi 885 °C takva rešetka transformira se

u prostorno centriranu kubičnu rešetku (BCC) koju titanij zadržava do tališta. Takvu alotropsku modifikaciju nazivamo  $\beta$ -titanij. Alfa i približno alfa-legure nisu toplinski očvrstljive, otežano su hladno oblikovljive i dobro zavarljive, osrednje su čvrstoće i dobre lomne žilavosti te vrlo dobro postojeane prema puzanju u području temperatura od 315 °C do 590 °C. Ove legure su 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 i pri sniženim temperaturama. Ova skupina legura sadrži aluminij kao glavni legirni element koji snažno djeluje na porast čvrstoće. ( $\alpha+\beta$ )-legure predstavljaju glavni dio proizvodnje titanijevih materijala. One posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i primjenjive su pri temperaturama od 315 °C do 400 °C. Ove legure nemaju tako dobra svojstva pri povišenim temperaturama kao alfa i približno alfa-legure, tako da se mogu samo kratkotrajno izlagati povišenim temperaturama. ( $\alpha+\beta$ )-legure općenito su toplinski obradljive i mogu se očvrstnuti rastopnim žarenjem i dozrijevanjem do umjereno visokih čvrstoća. Oblikovljivost legura ove skupine bolja je od alfa i približno alfa-legura. Beta-legure sadrže visok udio beta-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 alfa i alfa+beta legure. Beta 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. 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 beta faze. [15]

#### **4.2.2. Komercijalno čisti titanij**

Komercijalno čisti titanij (98,95 do 99,6 % Ti) u osnovi je alfa alotropska modifikacija te ima relativno nisku čvrstoću i visoku duktilnost. Nelegirani titanij odabire se zbog izvrsne otpornosti na koroziju, osobito u primjenama gdje se ne zahtjeva visoka čvrstoća.

Razlikuju se četiri razreda komercijalno čistog titanija prema američkom standardu (American Society for Testing and Materials - ASTM) koji su prikazani u tablici 10. Kisik i željezo su primarne nečistoće u tim razredima. Njihov sadržaj određuje čvrstoću i savitljivost, a prikazan je

u tablici 11. Komercijalno čisti titanij koristi se za, maksilofacijalne i kraniofacijalne implantate te vijke i spajalice za operaciju kralježnice. [6]

Tablica 12 prikazuje mehanička svojstva titanija za ortopedeske implantate

**Tablica 10 Mehanička svojstva komercijalno čistog titanija [6]**

	<b>Razredi prema ASTM-u</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Granica razvlačenja, MPa	170	280	380	480
Vlačna čvrstoća, MPa	240	340	450	550
Istezljivost, %	24	20	18	15

**Tablica 11 Kemijski sastav komercijalno čistog titanija [5]**

	<b>Maseni udio, %</b>			
	<b>Razredi prema ASTM-u</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>N</b>	0,03	0,03	0,05	0,05
<b>C</b>	0,08	0,08	0,08	0,08
<b>H</b>	0,015	0,015	0,015	0,015
<b>Fe</b>	0,20	0,30	0,30	0,50
<b>O</b>	0,18	0,25	0,35	0,40

Tablica 12 Mehanička svojstva titanija za ortopedске implantate [6]

Materijal	Vlačna čvrstoća MPa	Granica razvlačenja MPa	Istezljivost %	Modul elastičnosti GPa
<b>Alfa-titanij</b>				
Čisti titanij razreda 1	240	170	24	103
Čisti titanij razreda 2	345	275	20	103
Čisti titanij razreda 3	450	380	18	103
Čisti titanij razreda 4	550	485	15	104
<b>Alfa+beta-legure</b>				
Ti6Al4V	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti6Al4V ELI	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti6Al7Nb	900-1050	880-950	8-15	114
Ti5Al2.5Fe	1020	895	15	112
<b>Beta-legure</b>				
Ti13Nb13Zr	973-1037	836-908	10-16	79-84
Ti12Mo6Zr2Fe	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85
Ti15Mo5Zr3Al	852-1100	838-1060	18-25	80
Ti15Mo2.8Nb0.2Si	979-999	945-987	16-18	83
Ti29Nb13Ta4.6Zr	911	864	13	80

#### 4.2.3. Titanijeva legura oznake Ti6Al4V

Od svih titanijevih legura, najvažnija i najprisutnija je legura Ti6Al4V, a izvorno je razvijena za primjenu u zrakoplovstvu. Pripada ( $\alpha+\beta$ )-legurama te čini oko 45 % ukupne proizvodnje titanija. U biomedicinskom području, pa tako i u proizvodnji ortopedskih implantata Ti6Al4V i njezina varijanta Ti6Al4V ELI najzastupljenije su legure titanija. U oznaci legure Ti6Al4V ELI kratica ELI (Extra Low Interstitials) označava smanjeni udio kisika, dušika, ugljika i željeza. Legura Ti6Al4V sadrži 90 % titanija, izvrsnih je mehaničkih svojstava, posjeduje veću čvrstoću i nešto nižu toplinsku vodljivost od titanija, toplinski je stabilna, dobro oblikovljiva te posjeduje vrlo dobru kombinaciju otpornosti na koroziju i čvrstoće.

Tablica 12 prikazuje neka od mehaničkih svojstava titanija i njegovih legura koji se primjenjuju u ortopedskoj industriji. [6,10]

### 4.3. Kobaltove legure

Kobalt kao i titanij također posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Alotropsku modifikaciju kakvu kobalt ima na temperaturi ispod 417 °C nazivamo alfa-kobalt, a karakterizira je heksagonalna gusto slagana rešetka (HCP). Ona se pri višim temperaturama transformira u plošno centriranu kubičnu rešetku (FCC) koju zadržava do tališta na 1495 °C. Takvu alotropsku modifikaciju nazivamo beta-kobalt. Kobaltove legure sadrže 30-65 %Co, 15-30 %Cr, <35 %Ni, <20 %Fe i 0,1-1,0 %C. Legirni elementi poput W, Mo, Ti, Nb, Ta, Zr i B dodaju se kako bi se pospješilo stvaranje karbida.

U tablici 13 prikazane su najčešće korištene kobaltove legure za ortopedske implantate. Obzirom da nemaju mogućnost precipitacijskog očvršnuća izlučivanjem intermetalnih faza, očvršćivanje se odvija djelovanjem kristala mješanaca i karbida.

Legure na bazi kobalta imaju veću mehaničku čvrstoću, bolju otpornost na abraziju te veću otpornost na koroziju u usporedbi s nehrđajućim čelicima. Karakterizira ih također i visok modul elastičnosti te kao takve, nisu izbor kada se traži bolja elastična ili plastična deformabilnost materijala. Relativno su velike gustoće te imaju vrlo dobru otpornost prema umoru. Površina kobalt-legura može biti visoko polirana te može postići nevjerojatno nisku hrapavost, što omogućuje minimalno trošenje površne materijala. Vrlo visoka otpornost koroziji produkt je legiranja s kromom baš kao i kod nehrđajućih čelika, ali za razliku od nehrđajućih čelika, doprinos kemijskoj otpornosti daje i kobalt.



Tablica 13      **Kemijski sastav kobaltovih legura korištenih u ortopedске svrhe [6]**

	<b>Maseni udio elemenata, %</b>				
	<b>CoCrMo</b> lijevano	<b>CoCrMo</b> kovano	<b>Co28Cr6Mo</b> termomehanički obrađeno	<b>CoNiCrMo</b> kovano	<b>CoCrWNi</b> kovano
<b>Cr</b>	27,00-30,00	26,00-30,00	26,00-30,00	19,00-21,00	19,00-21,00
<b>Mo</b>	5,00-7,00	5,00-7,00	5,00-7,00	9,00-10,50	/
<b>Ni</b>	1,00	1,00	1,00	33,00-37,00	9,00-11,00
<b>Fe</b>	0,75	0,75	0,75	1,00	3,00
<b>C</b>	<0,35	<0,14	<0,35	0,025	0,05-0,15
<b>Si</b>	1,00	1,00	1,00	0,15	0,40
<b>Mn</b>	1,00	1,00	1,00	0,15	1,00-2,00
<b>W</b>	0,20	/	/	/	14,00-16,00
<b>P</b>	0,02	/	/	0,015	0,040
<b>S</b>	0,10	/	/	0,01	0,030
<b>ostali</b>	0,25 N, 0,30 Al, 0,01 B	/	0,25N, Ti i La u tragovima	1,00 Ti	/

Pri izradi ortopedskih implantata, najčešće su u primjeni kobalt-kromove legure . U primjeni su dva osnovna tipa; lijevane i kovane legure.

Zbog njihovih izvanrednih mehaničkih svojstava, prikazanih u tablici 14, odlične biokompatibilnost s tjelesnim tekućinama i tkivima, ove legure smanjuju mogućnost alergijskih reakcija i iritacija.

Koriste se za izradu srčanih stentova, implantatskih zglobova, filtera za krvne ugruške te za izradu implantata koji zahtijevaju fine okvirne konstrukcije. [9,14,15]

**Tablica 14 Mehanička svojstva kobaltovih legura [6]**

	<b>CoCrMo</b> lijevano	<b>CoCrMo</b> kovano	<b>Co28Cr6Mo</b> termomehanički obrađeno	<b>CoNiCrMo</b> kovano	<b>CoCrWNi</b> kovano
Modul elastičnosti GPa	210	253	210	232	210
Granica razvlačenja MPa	448-517	585	896-1200	965-1000	448-648
Vlačna čvrstoća MPa	655-889	1035	1399-1586	1206	951-1220
Dinamička izdržljivost (10 <sup>7</sup> ciklusa) MPa	207-310	670	600-896	500	586

#### 4.3.1.1. Otpuštanje iona

Jedan od glavnih problema ovih legura je preosjetljivost uslijed oslobađanje metalnih iona u biološkim okruženjima. To uzrokuje štetne učinke te izaziva alergije. Ovdje prednjači utjecaj nikla, zato kobalt-kromove legure s visokim sadržajem nikla nemaju dobru biokompatibilnost te se ne smiju koristiti kao ortopedski implantati za dugoročnu primjenu. Alergijske reakcije također se javljaju prilikom oslobađanja i nakupljanja iona kobalta i kroma. To se događa kao posljedica korozije implantata ili korozije sitnih čestica koje se vremenom nakupljaju, a koje nastaju uslijed trošenja površine. To se najviše vidi na implantatima čiji su metalni dijelovi u međusobnom dodiru. Iako dizajn implantata gdje su u međusobnom dodiru metalne površine omogućava manje trošenje pa posljedično i manje nakupljenih sitnih čestica u usporedbi s implantatima gdje su u kontaktu metal i polimer, čestice trošenja su puno finije (10 do 120 nm). Takve čestice visoke finoće vrlo su osjetljiv na koroziju zbog visokog omjera površine i volumena, stoga je posljedično povećano otpuštanje iona kobalta i kroma. Nakupljanje metalnih iona tijekom duljih razdoblja može dovesti do štetnih bioloških posljedica kao što su citotoksičnost, lokalna toksičnost tkiva te štetni učinci genotoksičnosti. Kobaltovi i kromovi ioni

svrstavaju se u kancerogene tvari, s rizikom od štetnog utjecaja na kromosome koji se može prenijeti na buduće generacije.

Zbog gore opisanoga problema s metal-metal tribološkim parom, CoCrMo-legura koristi se kao femoralna glava zglobnih proteza u kombinaciji sa čašicom od polietilena s ultra visokom molekularnom masom (UHMWPE) zbog visoke otpornosti na trošenje i koroziju. Dobra otpornost trošenju upravo je posljedica najpoželjnijeg svojstva ovih legura – niske hrapavosti površine.

Čestice karbida, koje se mogu izlučiti u ovim legurama, važne su za promicanje dobre otpornosti na trošenja, tako da se za nosive komponente preferiraju visokouglične CoCrMo-legure u odnosu na druge metalne biomaterijale. [6,9,10]

#### **4.4. Polimerni materijali**

Polimeri se sastoje od dugih, lančanih molekula s ponavljajućim jedinicama (monomerima), gdje su atomi unutar molekule povezani jakim kovalentnim vezama. Polimeri su kemijski postojani, imaju vrlo dobra toplinska svojstva, dobro prigušuju vibracije imaju mali koeficijent trenja te su otporni na trošenje.

Postoji nekoliko podjela polimera. Obzirom na postanak polimeri se dijele na prirodne koji nastaju biosintezom u prirodi te na sintetske koji mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Organski sintetski polimeri nastaju polimerizacijom iz jednostavnih organskih spojeva (naftnih derivata), dok anorganski sintetski polimeri nastaju sintezom iz jednostavnih spojeva (organskih i anorganskih). Obzirom na vrstu monomera u molekuli polimeri se dijele na kopolimere koji se sastoje od dva ili više različitih monomera te homopolimere koji nastaju povezivanjem samo jedne vrste monomera. Obzirom na stupanj polimerizacije polimeri se dijele na stupnjevite i lančane. [6,16,17]

Najvažnija podjela polimera napravljena je prema njihovom ponašanju pri povišenim temperaturama:

- plastomeri
- elastomeri
- duromeri.
- elastoplastomeri

#### **4.4.1. Polimeri obzirom na ponašanje pri povišenoj temperaturi**

##### *4.4.1.1. Plastomeri*

Plastomeri su građeni od razgranatih ili linearnih molekula s vrlo velikom masom, a pri porastu temperature omekšavaju. Makromolekule su međusobno povezane Van der Waalsovima silama koje su slabe, stoga zagrijavanjem, zbog porasta gibanja atoma dolazi do pucanja veza među njima. Upravo slabljene tih veza omogućuje lakše pomicanje lanaca makromolekula, tj. tečenje plastomera. Hlađenjem otvrdnjavaju te se vraćaju u prvotno stanje. Ponavljajuće zagrijavanje i hlađenje odvija se bez bitnih promjena svojstava. [10,18]

##### *4.4.1.2. Elastomeri*

Elastomeri su polimeri čije su makromolekule rahlo umrežene, a koje su građene od dugih, linearnih i slabo umreženih lanaca. Prilikom zagrijavanja mekšaju, ali se ne tale. Glavni sastojak elastomera je kaučuk koji može biti prirodni ili sintetski. Imaju odlična svojstva elastičnosti čemu i duguju svoj naziv, a što im daje sposobnost velikih plastičnih deformacija. [10,18]

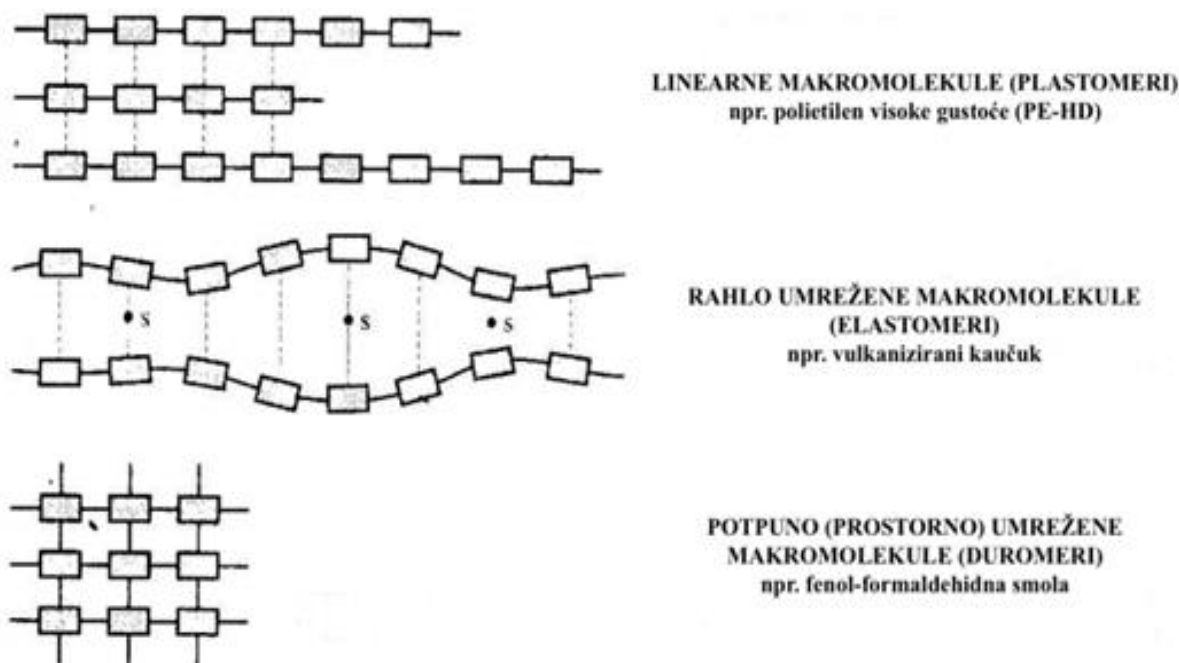
##### *4.4.1.3. Elastoplastomeri*

Elastoplastomeri su fizikalno umreženi blok-kopolimeri ili cijepljeni polimeri sa jednim skupinama mera koji su plastomernog tipa te drugom skupinom koja je elastomernog tipa. Mogu se preraditi kao i plastomeri, a imaju uporabna svojstva elastomera. Na višim temperaturama taljivi su i topljiv baš kao i plastomeri.

##### *4.4.1.4. Duromeri*

Makromolekule kod duromera povezane su jakom kovalentnom vezom. Za razliku od plastomera ovi polimeri prilikom porasta temperature vrlo malo mekšaju ili ne mekšaju uopće nego se umrežavaju. Ne tale se i ne mogu se ponovno preoblikovati jer pri povišenju temperature dolazi do pucanja kovalentnih veza između molekula što je ireverzibilan proces. [10,18]

Na slici 6 prikazana je makromolekularna struktura osnovnih skupina polimernih materijala.



Slika 6. Shematski prikaz makromolekularne strukture osnovnih skupina polimernih materijala [17]

#### 4.4.2. Medicinski polimeri

Polimerni materijali imaju širok spektar primjene u medicini, najviše zbog svoje dobre obradivosti. Većina ovih polimera je sintetska, a nude značajne prednosti u odnosu na metale, uključujući otpornost na razgradnju u kontaktu s fiziološkim tekućinama, jednostavnost formiranja složenih oblika te sposobnost prilagođavanja mehaničkih i fizikalnih svojstava tkivu. Svoju primjenu stoga pronalaze u kontaktnim lećama, očnim implantatima, umjetnim bubrezima te srčanim zaliscima.

Tablica 15 prikazuje primjenu polimernih materijala u izgradnji ortopedskih implantata.

Polimerni materijali vrlo su korisni i u privremenim terapijama kao što su hemodijaliza, koronarna angioplastika, oksigenacija krvi i liječenje rana. Svojstva uobičajenih medicinskih polimera variraju, a regulirana su njihovim kemijskim sastavom, molekularnom težinom i morfologijom. [6,10]

Tablica 15 Polimerni materijali za implantate

Materijal	Primjena
Polietilen (PE)	Implantati koljena i kuka, tetive i ligamenti, srčani zalisci, proteze zglobova, implantati lica
Poli(metil-metakrilat) (PMMA)	Koštani cement za ortopedske implantate
Poli(vinil-klorid) (PVC)	Kateteri, srčani stimulatori, proteze lica
Poli(tetrafluoretilen) (PTFE)	Umjetne krvne žile (implantati koronarnih arterija), stentovi, srčani zalisci, vaskularni transplantati
Poliuretan(PU)	Umjetno srce
poli(eter-eter-keton) (PEEK)	Proteze, umjetni zglobovi, uređaji za fiksiranje, šavovi, spinalnih kavezi, matica za pričvršćivanje kostiju

#### 4.4.3. PEEK i UHMWPE

Gotovo 1,4 milijuna postupaka zamjene zglobova obavi se svake godine, uglavnom zbog međudjelovanja površina koje se troše prilikom kretanja. Trošenje materijala uzrokuje otkidanje i nakupljanje sitnih čestica te njihovo taloženje u tijelu. Reakcija našega tijela na te čestice može dovesti do osteolize i propadanja implantata, a otpušteni ioni mogu uzrokovati alergije i infekcije. Implantati zgloba u kojima su dodirne površine izrađene od metala imaju najlošija svojstva vezana uz trošenje materijala uslijed trenja. Cilj je pronaći parove materijala koji pokazuju najveću otpornost na trošenje. Tijekom posljednjeg desetljeća pojavio se veliki broj implantabilnih polimera kao što su poli(eter-eter-keton) (PEEK) i polietilen izrazito visoke molekularne gustoće (UHMWPE) koji ima izuzetno visoku molekularnu težinu i strukturu koja mu pruža poboljšanu otpornost na habanje. Ugljikom ojačani PEEK i UHMWP smanjuju napetost oko tkiva te podnose teret bez da oštećuju tkivo. Navedena napetost nastaje zbog različitih svojstava implantatnog materijala i kosti.

Na slici 7 prikazani su dijelovi ortopedskih implantata od polietilen izrazito visoke molekularne gustoće. [6,18]



Slika 7. Dijelovi ortopedskih implantata od UHMWP-a [24]

#### 4.5. Biokeramika i bioaktivno staklo

Keramički materijali su složeni kemijski spojevi, koji sadržavaju nemetalne tvari i anorganske elemente koji su povezani ionskim ili kovalentnim vezama. Odlikuju se visokom biokompatibilnošću i dobrom otpornošću na koroziju i trošenje. Također imaju vrlo visoku tvrdoću, krhki su, imaju visoki modul elastičnosti, visoko talište te su dobri električni i toplinski izolatori. Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava danas se široko primjenjuju u industriji ortopedskih implantata. Koriste se za umjetne zglobove, srčane zaliske, kao koštana punila te proteze. [6,19]

##### 4.5.1. Aluminijska oksidna keramika - $Al_2O_3$

Aluminijska oksidna keramika visoke gustoće i visoke čistoće (>99,5 %) najviše se primjenjuje u medicini od svih keramičkih materijala. Dijelovi od aluminijske oksidne keramike proizvode se sinteriranjem na temperaturama od 1600 do 1700 °C. Vrlo mala količina magnezija (u obliku MgO) koristi se kako bi se ograničio rast zrna tijekom postupka sinteriranja.

Neka od fizikalnih svojstava  $Al_2O_3$  koji se primjenjuje za izradu ortopedskih implantata prikazana su u tablici 16.

Uglavnom se koristi u nosivim protezama kuka ili protezama zglobova koljena zbog izvrsne kombinacije otpornosti na koroziju, dobre biokompatibilnosti, visoke otpornosti na trošenje i visoke čvrstoće. Iako ima dobre mehaničke karakteristike, žilavost mu je znatno niža od žilavosti kostiju.[6,20]

**Tablica 16 Fizikalna i mehanička svojstva aluminij-oksidne keramike različite čistoće [6]**

	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visoke čistoće</b>	<b>ISO 6474</b>	<b>ASTM F603</b>
Maseni udio Al, %	<99,80	≥99,50	≥99,5
Gustoća, kg/cm <sup>3</sup>	>3,93	≥3,90	3,94
Prosječna veličina zrna, μm	3,0-6,0	<7,0	<4,5
Tvrdoća, HV	2300	>2000	/
Tlačna čvrstoća, MPa	4500	/	4000
Savojna čvrstoća, MPa	550	400	400

#### **4.5.2. Cirkonij-oksidna keramika**

Cirkonij-oksidna keramika (ZrO<sub>2</sub>) posjeduje bolja fizikalna i mehanička svojstva od aluminij-oksidne keramike. Karakterizira je visoka lomna žilavosti, visoka vlačna čvrstoća, izvrsna otpornost na koroziju i trošenje, te odlična tribološka svojstava. Ipak, treba uzeti u obzir da je ZrO<sub>2</sub> podložan starenju koji se događa zbog spontane transformacije tetragonske u monoklinsku kristalnu rešetku. Zbog toga cirkonijev-oksidi gube mehanička svojstva i može lako doći do pucanja. Na starenje zajedno utječu koncentracija i distribucija itrijeva oksida, veličina zrna, broj pukotina prije kliničke upotrebe te način proizvodnje i završna obrada.

U ortopediji se najviše upotrebljava za izradu proteze zgloba kuka te kao femoralne komponente za koljeno. [6,10,21]

#### **4.5.3. Kalcij-fosfatna keramika**

Kalcij-fosfatna keramika koristi se u medicini i stomatologiji gotovo 30 godina. Ima odličnu biokompatibilnost i uspostavlja snažne veze s kostima. U primjeni su prisutne različite fosfatne keramike ovisno o tome je li poželjan resorbirajući ili bioaktivni materijal. Najviše se



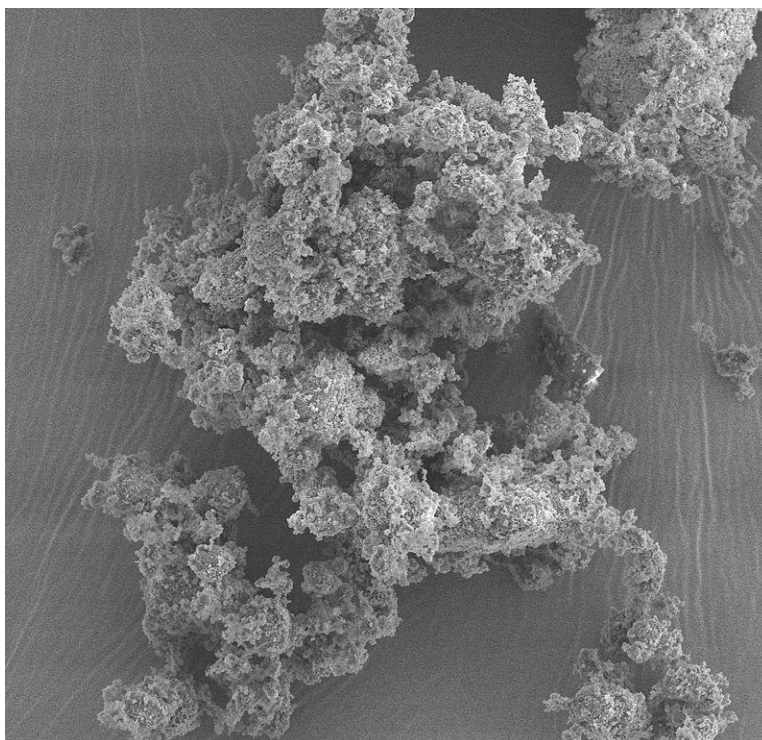
primjenjuju za augmentaciju koštanog grebena, popunjavanje koštanih nedostataka te za implantate u maksiofacijalnoj kirurgiji. [6,10]

#### **4.5.4. Bioaktivno staklo**

Biokeramika se upotrebljava i za prevlačenje metalnog implantata. To je najbolji način za da se spriječi odbacivanje metalnog implantata i infekcija. Bioaktivno staklo danas se široko koristi za regeneraciju kostiju. Ono promiče nastajanje čvrste veze s novom kosti domaćina, kombinirajući mehanička svojstva metala s bioaktivnosti premaza. Bioaktivna stakla međudjeluju sa živim tkivom na način koji potiče i pomaže zacjeljivanje i regeneraciju bolesnog ili ozlijeđenog tkiva, posebno kostiju. Sama stakla dizajnirana su da se kontrolirano otapaju u fiziološkim otopinama, te da mogu stvoriti mehanički jaku vezu sa živim tkivom kao posljedicu nekoliko reakcijskih koraka koji se događaju na površini stakla.

Najpoznatiji predstavnici ovih materijala su silikatna bioaktivna stakla, fosfatna bioaktivna stakla, boratna bioaktivna stakla te crna stakla (amorfni materijali na bazi silicijevog oksikarbida).

Na slici 8 prikazano je bioaktivno staklo snimljeno elektronskim mikroskopom [6,22]



**Slika 8. Bioaktivno staklo [22]**

## 5. EKSPERIMENTALNI DIO

### 5.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja

Osnovni cilj rada bio je ispitati utjecaj pH-vrijednosti fiziološke otopine na korozijsku postojanost ortopedske pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika. Različite pH-vrijednosti fiziološke otopine dobivene su dodavanjem određenih volumena klorovodične kiseline (HCl).

Analiza ortopedske pločice sastojala se od ispitivanja njezinog kemijskog sastava, snimanja mikrostrukture i mjerenja mikrotvrdoće, dok su masenom spektrometrijom ispitane fiziološke otopine u kojima su uzorci bili uronjeni tijekom 60 dana.

Korozijska postojanost određena je mjerenjem gubitka mase ortopedske pločice, a promjene u koncentraciji pojedinih metala ukazuju na to je li došlo do izluživanja.

Rezultati ispitivanja su analizirani, a na temelju analize doneseni su odgovarajući zaključci.

### 5.2. Materijali za ispitivanje

Sva predviđena ispitivanja provedena su na uzorcima izrezanim iz ortopedske pločice od nehrđajućeg čelika prikazane na slici 9. Na slici 10 prikazani su izrezani uzorci za ispitivanje korozijske postojanosti.

Kemijski sastav čelika ortopedske pločice nije bio poznat.



**Slika 9**    **Ortopedska pločica od nehrđajućeg čelika**



**Slika 10** Uzorci izrezani iz ortopedске pločica

### 5.2.1. Priprema otopina i tretiranje uzoraka u otopinama

Kako bi se odredio utjecaj pH-vrijednosti na korozivnu postojanost čelika od kojega je napravljena ortopedска pločica, iz iste su izrezani uzorci podjednake mase i uronjeni u odgovarajuće otopine. Osnovna otopina (otopina 1) bila je destilirana voda u koju je dodano 0,9% natrijevog klorida. To je zapravo fiziološka otopina koja se koristi za liječenje izotonične izvanstanične dehidracije, nedostatka natrija ili kao prijenosno sredstvo i otapalo za intravensku primjenu kompatibilnih lijekova. U osnovnu otopinu dodana je klorovodična kiselina (koncentracije 0,1 M), kako bi se smanjila njezina pH-vrijednost (otopina 2 i otopina 3). Tako su dobivene tri otopine u koje su uronjeni izrezani uzorci. Svim otopinama izmjerene su pH-vrijednosti digitalnim laboratorijskim pH uređajem proizvođača Mettler Toledo.

Na slikama 11, 12 i 13 prikazano je mjerenje pH-vrijednosti svih otopina.

U tablici 17 prikazan je sastav i izmjerene pH-vrijednosti otopina.

**Tablica 17** Sastav i pH-vrijednosti korištenih otopina

Otopina	Sastav	pH-vrijednost
1	H <sub>2</sub> O+0,9 % NaCl	6,37
2	H <sub>2</sub> O+0,9 % NaCl+HCl	5,17
3	H <sub>2</sub> O+0,9 % NaCl+HCl	4,15



Slika 11 Određivanje pH vrijednosti otopine 1



Slika 12 Određivanje pH vrijednosti otopine 2



**Slika 13** Određivanje pH vrijednosti otopine 3

Pripravljene otopine ulivene su u epruvete i u njih su stavljeni uzorci izrezani iz ortopedske pločice. Prije stavljanja u otopinu uzorci su očišćeni u ultrazvučnoj kupelji izvagani. Čišćenje uzoraka obavljeno je kako bi se temeljito uklonila onečišćenja koja su eventualno nastala i prilijepila se za površinu. U ultrazvučnoj kupelji, uzorci su umetnuti u čaše s destiliranom vodom te u spremnik koji sadrži vodu, a čišćenje je trajalo oko 10 minuta.

Slika 14 prikazuje postupak čišćenja uzoraka u ultrazvučnoj kupelji a slika 15 njihovo sušenje nakon čišćenja.

Uzorci su ostavljeni da odstoje 60 dana u otopinama. Slika 16 prikazuje uzorke u odgovarajućim otopinama.

Nakon vađenja iz otopine, uzorci su se ponovno čistili u ultrazvučnoj kupelji i osušili te im je izmjerena masa.



Slika 14 Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji



Slika 15 Sušenje uzoraka



Slika 16 Uzorci u otopinama

### 5.3. Analiza kemijskog sastava

Analiza kemijskog sastava ortopedске pločice napravljena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Korišten je uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju s tinjajućim izbojem GDS 850A prikazan na slici 17.

Rezultati analize kemijskog sastava čelika od kojeg je napravljena pločica prikazani su u tablici 18.

Tablica 18 Rezultati kemijskog sastava

Kemijski element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Fe
Maseni udio, %	0,03	0,56	0,86	0,027	0,002	17,05	13,50	2,70	0,20	0,06	ostatak



Slika 17 uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju GDS 850A

#### 5.4. Rezultati mjerenja mase uzoraka prije i nakon izlaganja u otopini

Mase uzoraka prije i nakon izlaganja u otopinama izmjerene su uz pomoć analitičke vage, u Laboratoriju za analizu metala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Slika 18 prikazuje analitičku vagu proizvođača OHAUS na kojoj su mjerene mase uzoraka, a tablica 19 rezultate mjerenja.





Slika 18 Analitička vaga proizvođača OHAUS

Tablica 19 Izmjerene mase uzoraka

	Početna masa uzorka, mg	Masa uzorka nakon izlaganja u otopini, mg	$\Delta m$ , mg
Uzorak 1	1269,75	1269,84	+0,09
Uzorak 2	1208,44	1208,44	0
Uzorak 3	1451,42	1451,25	-0,17

## 5.5. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je kako bi se uočila eventualna promjena mikrostrukture u površinskim slojevima uzoraka, a koja bi mogla biti posljedica izlaganja uzoraka u primijenjenim otopinama. Zato je mikrostruktura analizirana na poprečnom presijeku uzoraka.

### 5.5.1. Priprema uzorka za analizu mikrostrukture

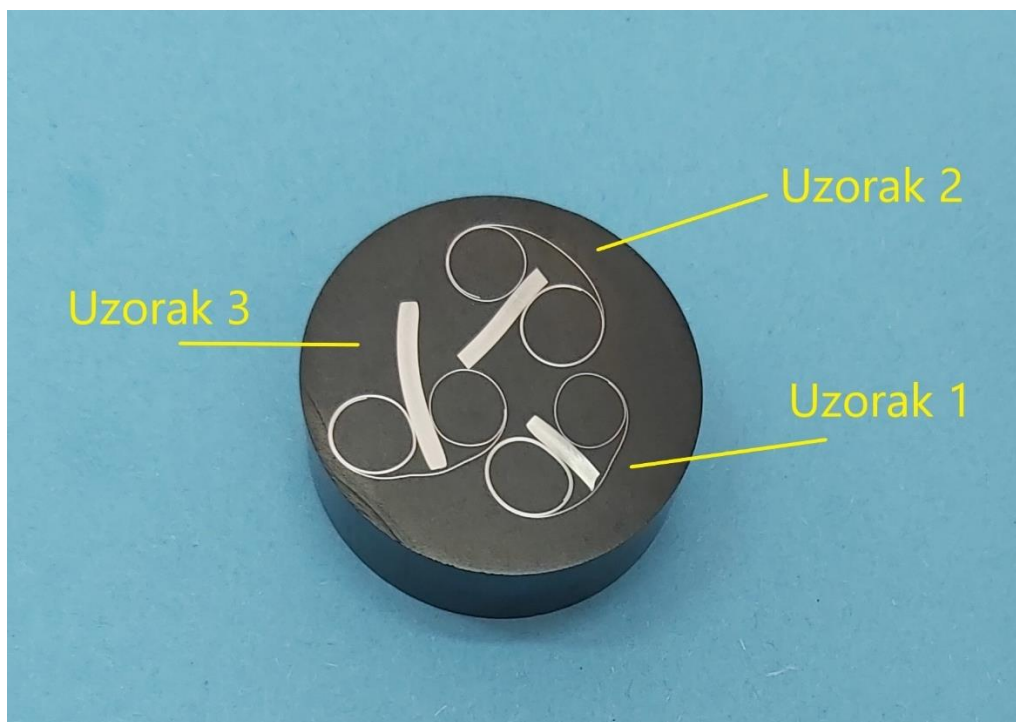
#### 5.5.1.1. Zalijevanje

Cilj zalijevanja uzorka u polimernu masu (topli postupak) je postizanje lakšeg rukovanja prilikom brušenja i poliranja, postizanje uniformnog oblika te izbjegavanje zaobljenih rubova zbog kojih se pojavljuje замуćenje slike ispod mikroskopa. Vodljivi polimerni prah stavlja se u kalup te pri povišenom tlaku i temperaturi prelazi u polimernu masu koja štiti uzorke. Postupak zalijevanja traje 15 minuta na temperaturi od 140 °C. Nakon ulijevanja smjese slijedi hlađenje koje traje 30 minuta kako bi masa očvrstnula i bila spremna za brušenje i poliranje. Postupak se odvija u pneumatskoj preši prikazanoj na slici 19, u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu Strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 19 Pneumatska preša za zalijevanje uzoraka

U isti kalup zalivena su sva tri uzorka koja su tretirana različitim otopinama, prema kojima su im dane oznake 1,2 i 3. Na slici 20 prikazan je metalografski uzorak.

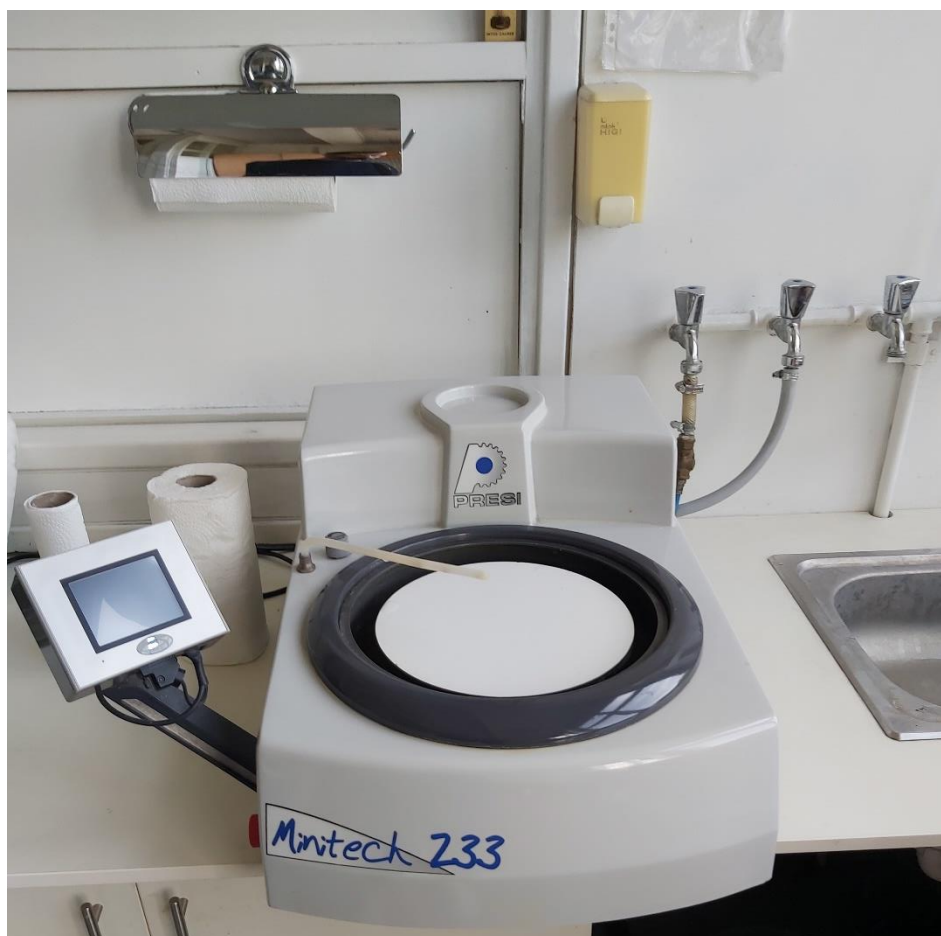


Slika 20 Metalografski uzorak

#### 5.5.1.2. Brušenje

Cilj brušenja je skinuti slojeve prljavštine sa uzoraka, kako bi bio spreman za daljnju obradu. Brušenje se odvija na uređaju PRESI Minitech 233 prikazanom na slici 21, na način da se brusni papir postavlja na plohu uređaja koja će rotirati 300 okretaja u minuti. Nužno je osigurati i dovod vode kroz cijev, koja služi za hlađenje i podmazivanje uzorka te za odvođenje čestica nastalih brušenjem.

Prilikom brušenja koriste se papiri s različitom veličinom abrazivnog zrna, počevši od najkрупnijeg prema sitnijem. Prvi korišteni papir bio je oznake P80, a zatim su korišteni brusni papiri oznaka P320, P600, P1000, P2400 te P4000 kojim je postignuta zadovoljavajuća kvaliteta površine.



Slika 21 Uređaj za brušenje PRESI Minitech 233

### 5.5.1.3. Poliranje

Nakon brušenja provodi se postupak poliranja kako bi se zagladila površina uzorka. Poliranje se provodi na uređaju Struers DAP-V koji je prikazan na slici 22. Poliranja se odvija u dva koraka, a brzina rotacije uređaja je 150 okretaja u minuti. U prvom koraku korištena je dijamantna pasta sa česticama promjera 3  $\mu\text{m}$ , a u drugom koraku dijamantna pasta sa česticama promjera 0,03  $\mu\text{m}$ . Kao i kod brušenja osigurava se dovod lubrikanta, koji služi za hlađenje i podmazivanje uzorka.



**Slika 22** Struers DAP-V uređaj za poliranje

#### *5.5.1.4. Nagrizanje*

Nakon poliranja, uslijedilo je elektrolitičko nagrizanje uzorka. Postupak se odvija na način da se držač sa uzorkom uranja u posudu ispunjenu 10% oksalnom otopinom te se unutra drži 90 sekundi. pri čemu se odvija kemijska reakcija na površinu uzorka. Uređaj radi na naponu od 12 V, a jačina struje je 10 A. Nakon postupka nagrizanja uzorak se ispiru u vodi i alkoholu.

#### *5.5.2. Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom*

Površina ispitivanih uzoraka promatrana je i analizirana u poliranom i nagriženom stanju na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 koji je prikazan na slici 23. Ova analiza provedena je u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

U poliranom stanju na površini uzoraka nisu uočene nikakve nepravilnosti u mikrostrukтури. U nagriženom stanju mikrostruktura je promatrana na sredini uzorka i na rubu uzorka, pri povećanjima od 100, 200, 500 i 1000 puta.



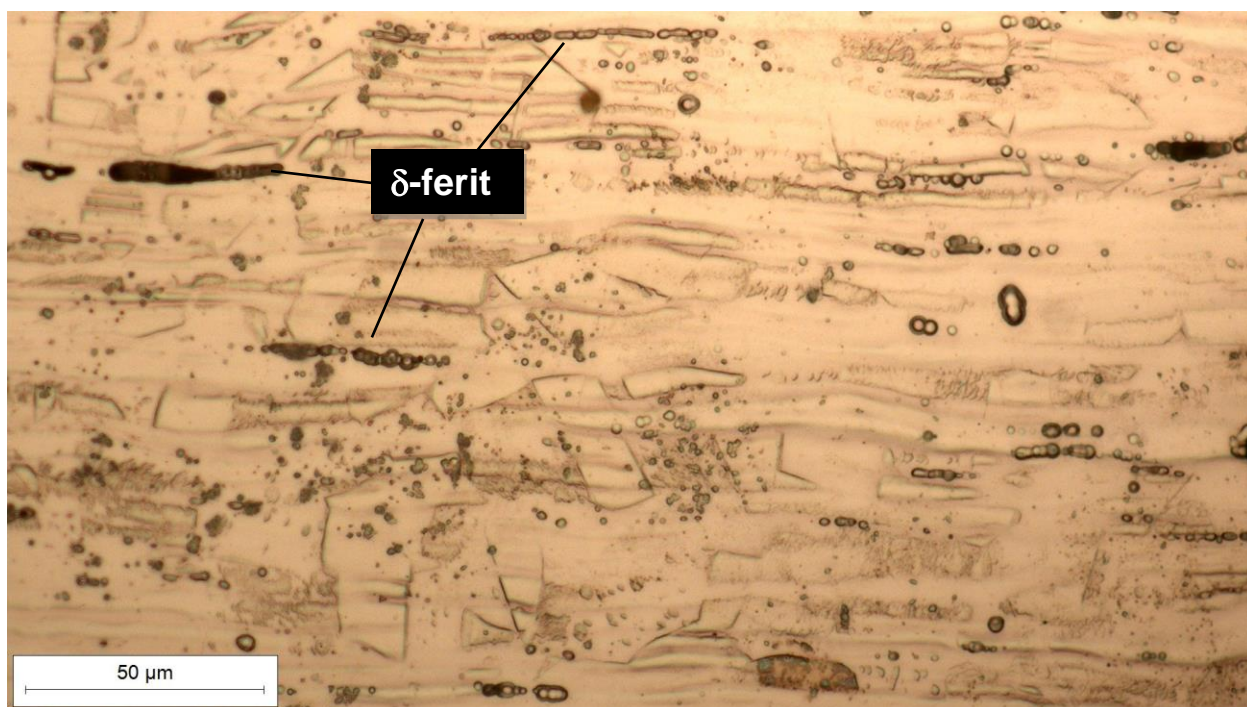
**Slika 23 Svjetlosni mikroskop Olympus GX51**

Na slici 24 prikazana je mikrostruktura sredine poprečnog presjeka pločice uzorka 1 snimljena pri povećanju od 200 $\times$ , a na slici 25 ista mikrostruktura snimljena pri povećanju od 1000 $\times$ . Mikrostruktura sredine uzorka 2 i 3 ista je kao i mikrostruktura sredine uzorka 1 i nije prikazana u radu.

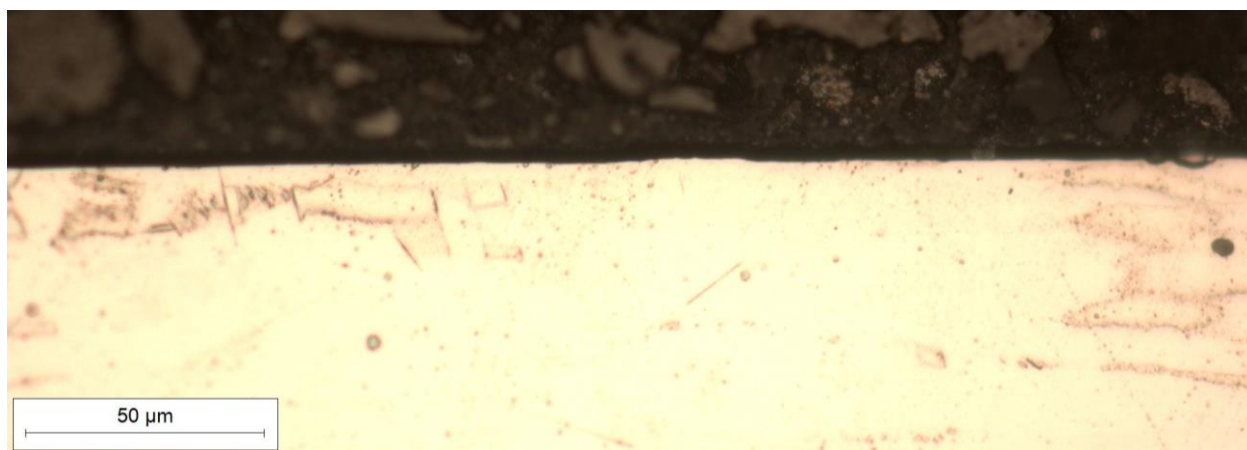
Na slikama 26, 27 i 28 prikazana je mikrostruktura ruba poprečnog presjeka pločice uzorka 1, 2 i 3 snimljena pri povećanju od 500 $\times$ . Kako su uzorci 1, 2 i 3 tretirani različitim otopinama, na njihovoj površini mogla se očekivati eventualna promjena u debljini oksidnog sloja ili promjena nekog drugog tipa.



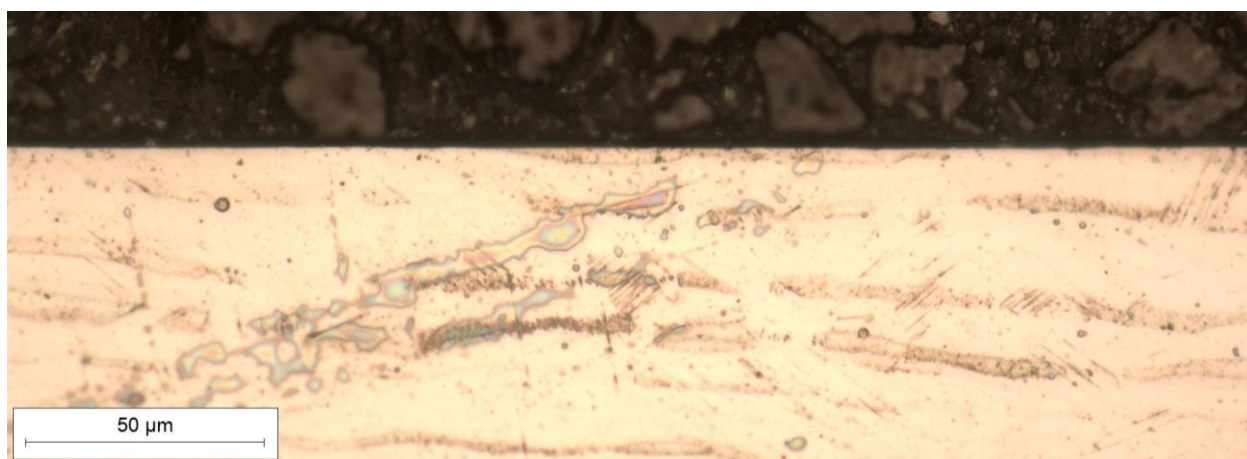
Slika 24 Mikrostruktura sredine poprečnog presjeka uzorka 1, snimljeno pri povećanju 200×



Slika 25 Mikrostruktura sredine poprečnog presjeka uzorka 1, snimljeno pri povećanju 500×



**Slika 26** Mikrostruktura ruba poprečnog presjeka uzorka 1, snimljeno pri povećanju 500×



**Slika 27** Mikrostruktura ruba poprečnog presjeka uzorka 2, snimljeno pri povećanju 500×



**Slika 28** Mikrostruktura ruba poprečnog presjeka uzorka 3, snimljeno pri povećanju 500×



## 5.6. Mjerenje mikrotvrdoće

Mikrotvrdoća je mjerena metodom po Vickersu (HV0,1) na mikrotvrdomjeru oznake PMT-3 koji je prikazan na slici 29, u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Provedeno je 9 ispitivanja na svakom uzorku (3 mjerenja na sredini i po 3 mjerenja uz oba ruba uzorka). Za HV0,1 korišten je uteg od 100 grama koji se postavlja na cilindar povezan s ručkom za opterećivanje. Mikrotvrdoća se mjeri na način da se uzorak pozicionira ispod indentora (dijamantna piramida), koji se utiskuje u površinu uzorka u trajanju od 5 sekundi. Otisci na površini ne smiju međusobno biti blizu, odnosno najmanji razmak između dva otiska mora biti 2,5 dijagonale otiska. Poslije rasterećenja određuje se duljina dijagonale iz koje se dobije odgovarajuća tvrdoća.



Slika 29 Mikrotvrdomjer oznake PMT-3

U tablici 20 prikazani su rezultati mjerenja mikrotvrdoće HV0,1.

Tablica 20 Rezultati mjerenja mikrotvrdoće

Uzorak	Pozicija mjerenja	HV0,1	Srednja vrijednost tvrdoće
1	Rub uzorka	205	202
		205	
		196	
	Sredina uzorka	186	198
		203	
		206	
	Rub uzorka	192	187
		186	
		184	
2	Rub uzorka	181	179
		178	
		178	
	Sredina uzorka	166	165
		162	
		166	
	Rub uzorka	201	198
		193	
		201	
3	Rub uzorka	181	179
		176	
		181	
	Sredina uzorka	154	152
		151	
		151	
	Rub uzorka	177	180
		180	
		183	

### 5.7. Masena spektrometrija primijenjenih otopina

Masena spektrometrija (MS) je analitička tehnika koja ionizira kemijske spojeve i razvrstava ione na temelju njihovog omjera mase i naboja. U ovom radu korištena je metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS), kojom su određene koncentracije pojedinih metala u otopinama 0, 1, 2 i 3. Ispitivanje je provedeno na ICP-MS uređaju Agilent 7800 (slika 30) u Institutu IGH, Zavodu za materijale i konstrukcije, Laboratoriju za veziva i ekologiju.

Osnovna otopina (otopina 0) bila je destilirana voda u koju je dodano 0,9% natrijevog klorida. U nju nije bio uronjen uzorak pločice od nehrđajućeg čelika.

Otopina 1 po sastavu je jednaka otopini 0, ali je u nju bio uronjen uzorak pločice i ostavljen da odstoji 60 dana.

Otopine 2 i 3 su osnovne otopine u koje je dodana klorovodična kiselina (HCl) (koncentracije 0,1 M), kako bi se smanjila njihova pH-vrijednost. U njih je također bio uronjen uzorak pločice i ostavljen da odstoji 60 dana.

pH-vrijednosti otopina navedeni su u tablici 17.

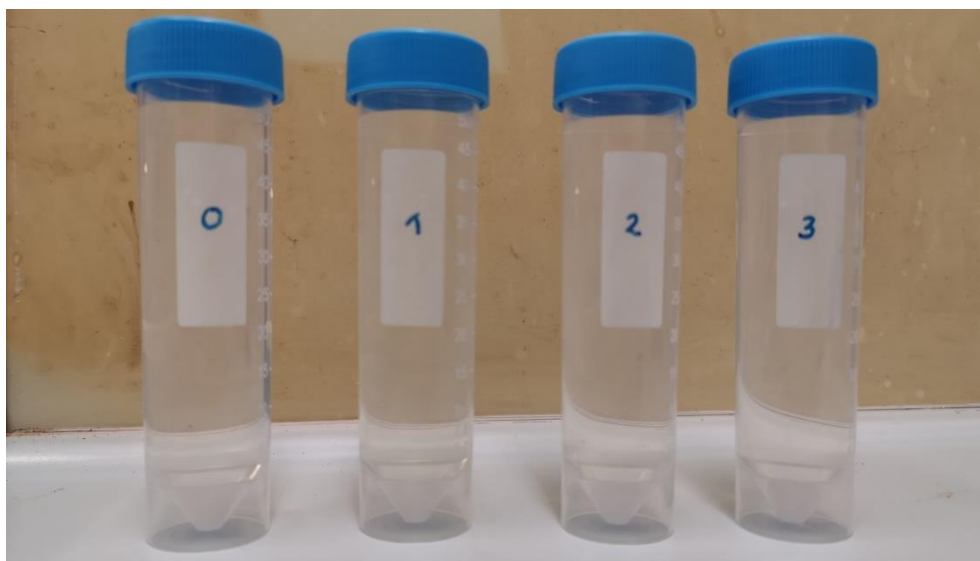
Za ispitivanje koncentracije pojedinih metala u otopinama na ICP-MS, uzeto je po 5 mL svake otopine i stavljeno u epruvete od 50 mL. Zatim su u njih dodane ultračiste kiseline HCl (0,30 mL) i HNO<sub>3</sub> (0,25 mL) te interni standard (25 μL) koji su potrebni za analizu. Ostatak volumena do 50 mL nadopunjen je ultračistom vodom.

Na slici 30 prikazan je uređaj za masenu spektrometriju, a na slici 31 prikazane su u epruvetama pripremljene otopine.

Rezultati analize prikazani su u tablici 21.



Slika 30 Uređaj za masenu spektrometriju Agilent 7800



Slika 31 Pripremljene otopine za ispitivanje na ICP-MS

Tablica 21 Koncentracija elemenata u otopinama

Metal	Otopina 0	Otopina 1	Otopina 2	Otopina 3
Vanadij, µg/L	< 0,000	< 0,000	< 0,000	< 0,000
Krom, µg/L	< 0,000	2,459	6,166	72,736
Mangan, µg/L	0,464	2,293	4,130	9,074
Molibden, µg/L	0,744	3,000	7,116	13,649
Nikal, µg/L	2,736	15,674	39,043	105,234
Bakar, µg/L	12,189	11,616	15,279	14,746
Željezo, mg/L	0,030	0,041	0,070	0,615
Silicij, mg/L	< 0,000	< 0,000	< 0,000	< 0,000
Fosfor, mg/L	< 0,000	< 0,000	< 0,000	< 0,000
Sumpor, mg/L	2,460	2,060	3,274	2,550

## 6. ANALIZA REZULTATA

### 6.1. Osvrt na analizu kemijskog sastava

Obzirom na rezultate kemijske analize uzorka zaključuje se kako je uzorak austenitni nehrđajući čelik. Uzimajući u obzir smanjeni udio ugljika, te maseni udio kroma, nikla te molibdena, zaključak je kako se radi o austenitnom nehrđajućem čeliku oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L) koji se često koristi za ortopedske implantate.

Osim navedenih elemenata, ovaj čelik sadrži i manje udjele legirnih elemenata kao što su silicij, mangan, bakar, vanadij te željezo.

Zbog sadržaja nikla i njegovih štetnih posljedica prilikom otpuštanja iona, ne preporučuje se njegova upotreba za dugotrajne implantate.

### 6.2. Osvrt na analizu mikrostrukture

Mikrostrukturnom analizom uzorka u nagriženom stanju na svjetlosnom mikroskopu utvrđeno je kako se mikrostruktura uzorka najvećim dijelom sastoji od austenitne faze. Time je potvrđen rezultat kemijske analize da se radi o austenitnom nehrđajućem čeliku.



**Slika 32** Mikrostruktura poprečnog presjeka analizirane pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2

Osim austenitne faze u čeliku je prisutna i mala količina  $\delta$ -ferita, koji se zbog ugnječenja pojavljuje u obliku isprekidanih trakica.

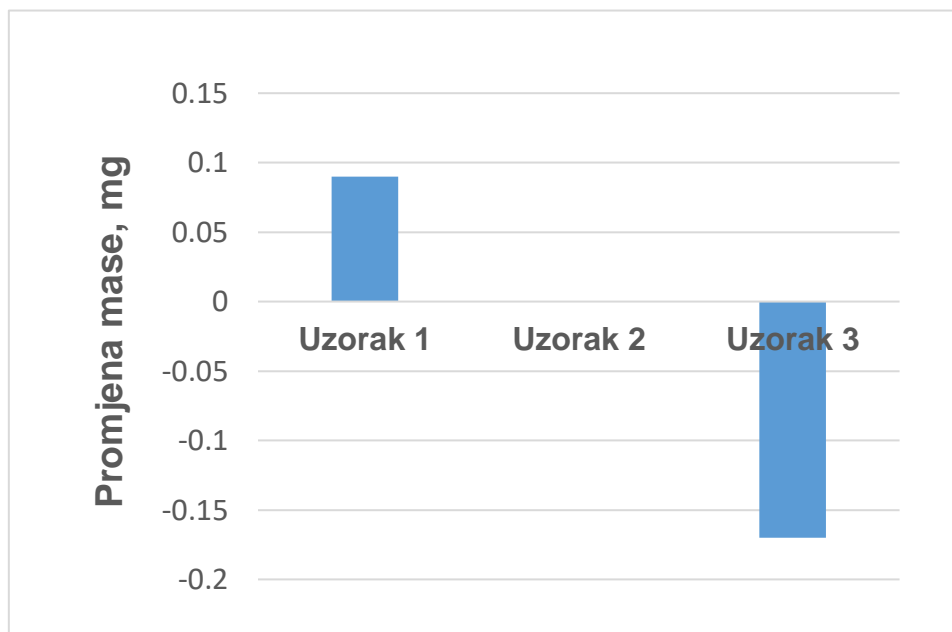
Obzirom na to da svjetlosni mikroskop nema mogućnost dovoljno velikog povećanja, na rubu uzorka nije uočen oksidni sloj koji je mogao nastati.

Na slici 32 prikazana je mikrostruktura poprečnog presjeka analizirane pločice od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2.

### 6.3. Osvrt na rezultate mjerenje mase

Mase uzoraka mjerene su prije uranjanja u otopine te nakon tretiranja u otopinama. Masa uzorka 1, koji je 60 dana bio u otopini 1 (0,9 % natrijevog klorida pH vrijednosti 6,37) povećala se u odnosu na masu prije uranjanja u otopinu. Masa uzorka 2 ostala je nepromijenjena u odnosu na masu prije uranjanja u otopinu 2 (0,9 % natrijevog klorida zakiseljeno sa 0,1 mol HCl, pH vrijednosti 5,17), a masa uzorka 3 smanjila se u odnosu na masu prije uranjanja u otopinu 3 (0,9 % natrijevog klorida zakiseljeno sa 0,1 mol HCl, pH-vrijednosti 4,15).

Na slici 33 grafički su prikazani rezultati promijene mase u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine nakon 60 dana tretiranja.



Slika 33 Promjena mase uzoraka u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine nakon 60 dana tretiranja

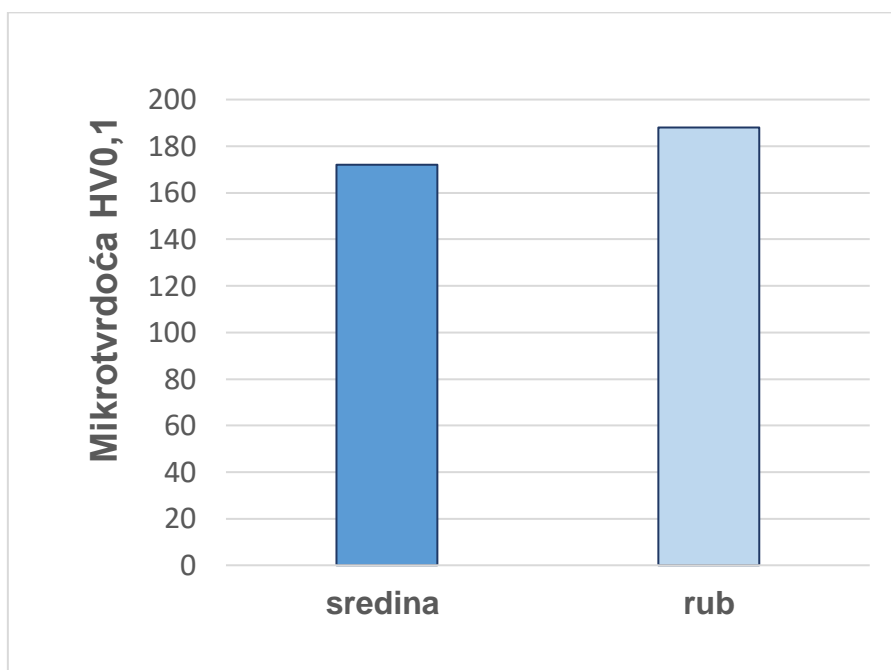
#### 6.4. Osvrt na rezultate mikrotvrdoće

U dijagramu na slici 34 prikazane su srednje vrijednosti mjerenja mikrotvrdoće HV<sub>0,1</sub> na poprečnom presjeku ortopedске pločice.

Vrijednost mikrotvrdoće u sredini poprečnog presjeka kreće se u rasponu od 151 do 206 HV<sub>0,1</sub>, a srednja vrijednost od 9 mjerenja iznosi 172 HV<sub>0,1</sub>.

Vrijednost mikrotvrdoće na rubu poprečnog presjeka kreće se u rasponu od 176 do 205 HV<sub>0,1</sub>, a srednja vrijednost od 18 mjerenja iznosi 188 HV<sub>0,1</sub>.

Dobivene vrijednosti su očekivane s obzirom na vrstu čelika i stupanj ugnječenja.



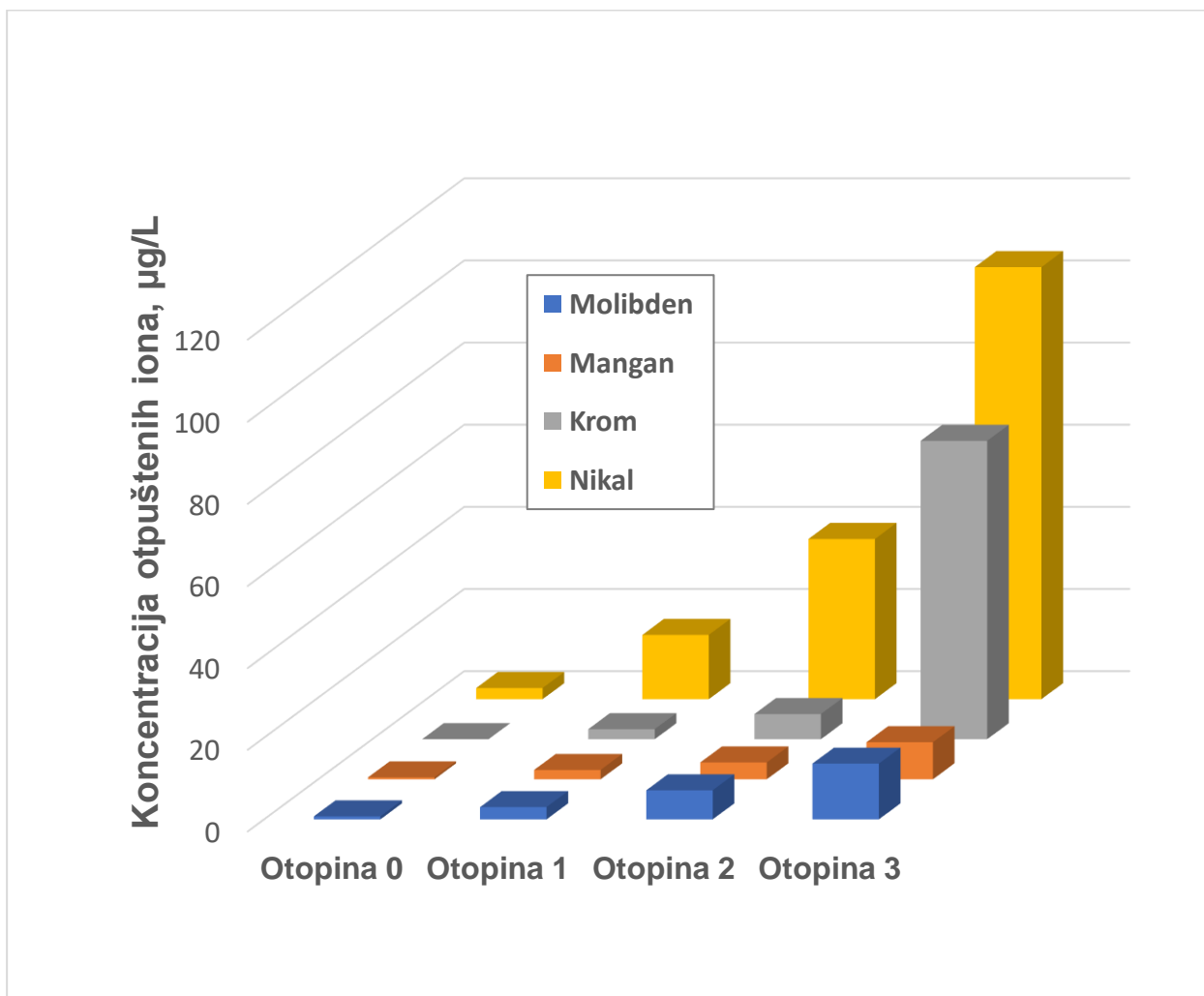
Slika 34 Srednja vrijednost mikrotvrdoće sredine i ruba uzoraka

#### 6.5. Osvrt na rezultate masene spektrometrije

Iz rezultata masene spektrometrije vidljivo je kako su se kemijski elementi iz uzoraka od nehrđajućeg čelika otpuštali u otopinama s nižim pH-vrijednostima. Referentna otopina bila je 0,9 %-tna otopina NaCl prije uranjanja uzoraka s pH-vrijednošću od 6,37.

U dijagramu na slici 35 prikazane su tvari koje su se otpustile u značajnim koncentracijama. Sa smanjenjem pH-vrijednosti najistaknutija je promjena koncentracije nikla i nakon toga kroma. U odnosu na referentnu otopinu koncentracija nikla u otopini 3 (pH-vrijednosti 4,15) povećala se nakon 60 dana za više od 38 puta. Istodobno se koncentracija kroma povećala s 0 na 72 µg/L.

Osim spomenutih tvari, iz uzorka su se u značajnijim koncentracijama otpuštali molibden i mangan.



**Slika 35 Promjena koncentracije otpuštenih tvari (Ni, Cr, Mo i Mn) s promjenom pH-vrijednosti (kroz 60 dana)**

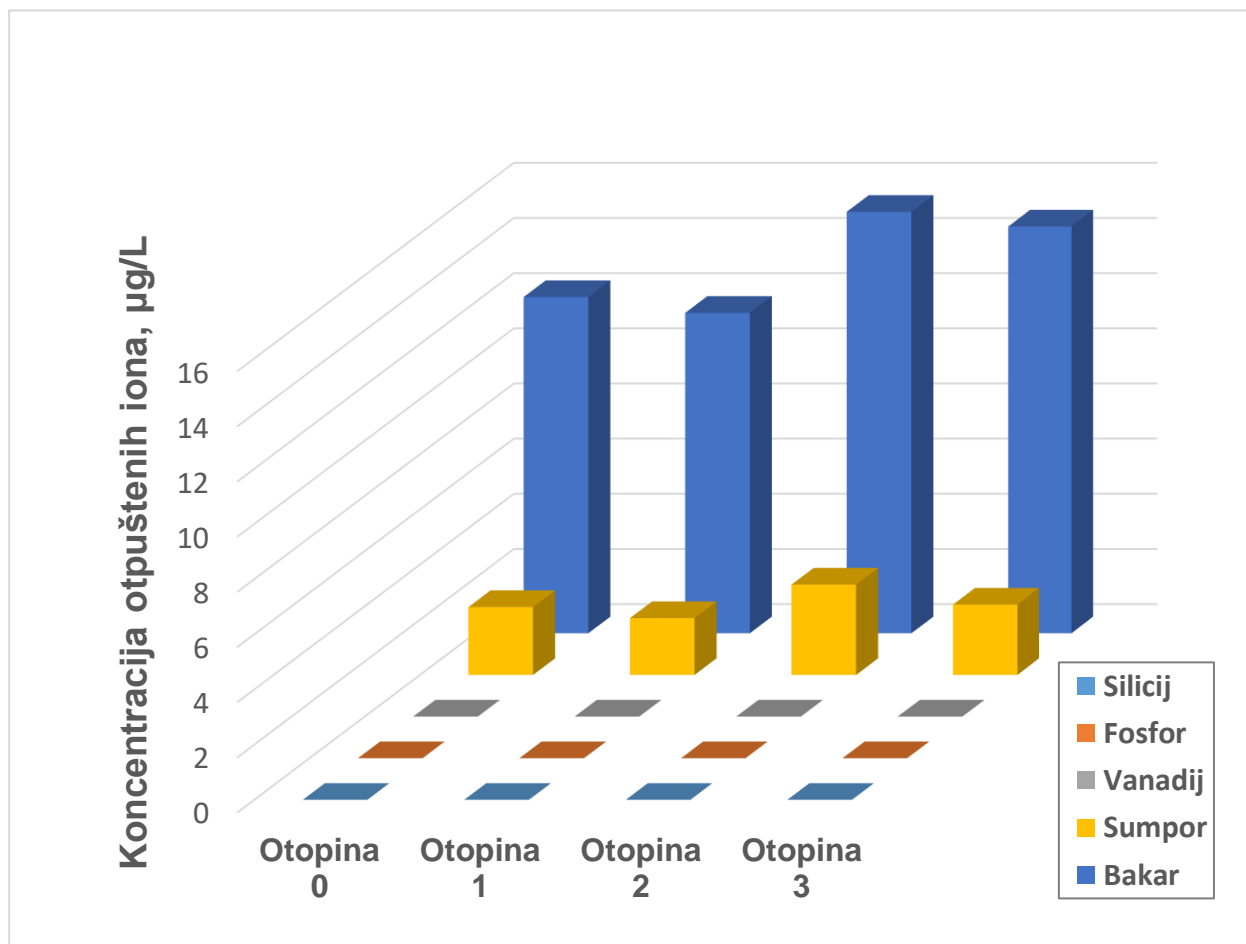
Koncentracija silicija, vanadija i fosfora u početnoj otopini bila je jednaka 0 i nije se mijenjala sa smanjenjem pH-vrijednosti, dok se koncentracija sumpora neznatno mijenjala. Koncentracija bakra, koja je u referentnoj otopini bila vrlo visoka (u odnosu na koncentraciju ostalih elemenata), nakon 60 dana tretiranja nije se značajno mijenjala s padom pH-vrijednosti.

U dijagramu na slici 36 prikazana je promjena koncentracije navedenih elemenata s promjenom pH-vrijednosti, kroz 60 dana tretiranja uzoraka.

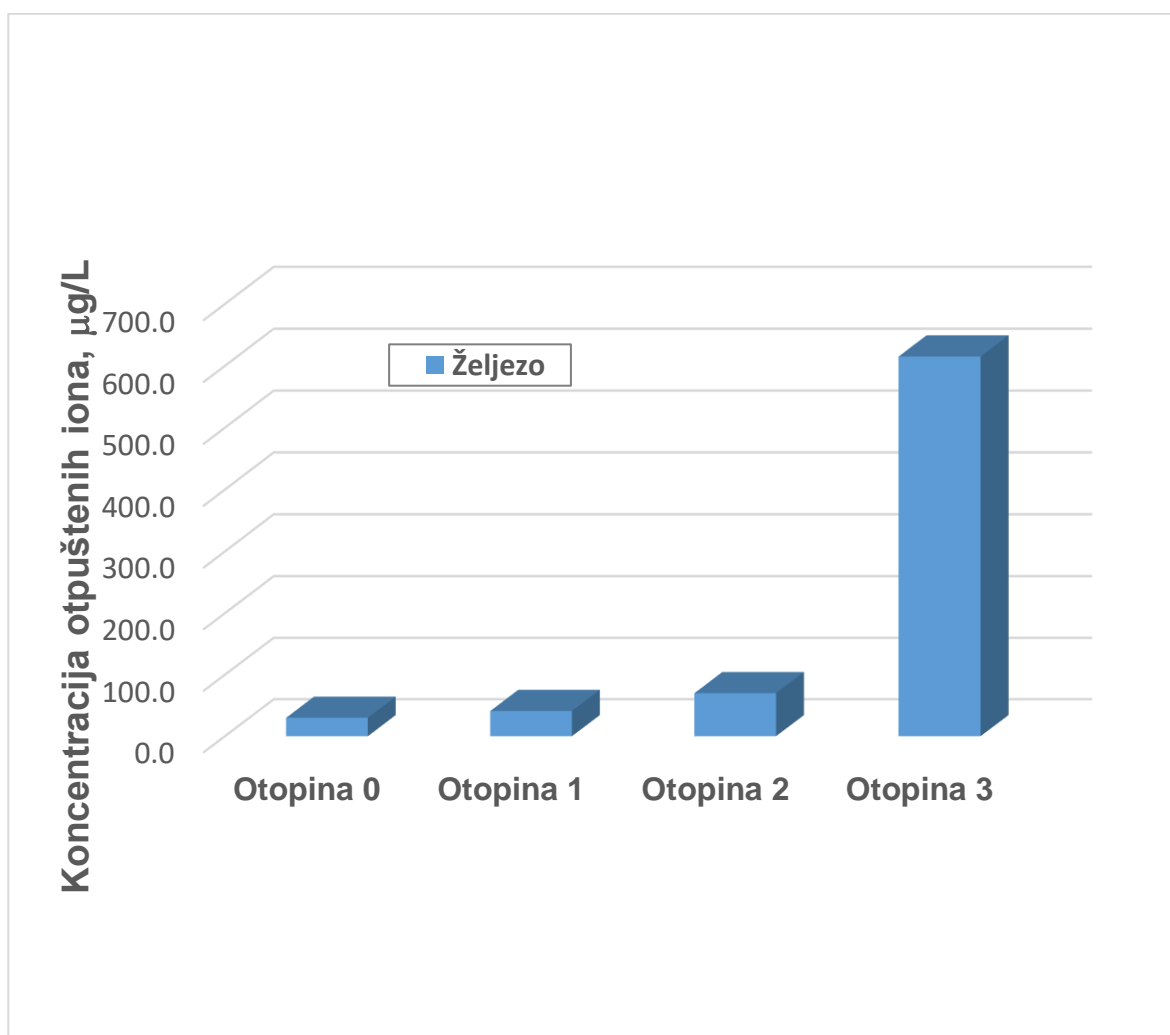
U dijagramu na slici 37 prikazana je promjena koncentracije željeza s promjenom pH-vrijednosti, kroz 60 dana tretiranja uzoraka. U referentnoj otopini koncentracija željeza iznosila



je 0,030 mg/L, a u otopini s najnižom pH-vrijednošću nakon 60 dana iznosila je 0,615 mg/L, što je povećanje za više od 20 puta.



Slika 36 Promjena koncentracije otpuštenih tvari (Cu, S, V, P i Si) s promjenom pH-vrijednosti (kroz 60 dana)



Slika 37 Promjena koncentracije otpuštenih iona željeza s promjenom pH-vrijednosti (kroz 60 dana)

## 7. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata pri ispitivanju utjecaja pH-vrijednosti na strukturu i svojstva ortopedske pločice može se zaključiti sljedeće:

Prema kemijskom sastavu analizirana pločica napravljena je od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-12-2.

Mikrostruktura analiziranog čelika sastoji se većinom od austenita i s vrlo male količine  $\delta$ -ferita.

Srednja vrijednost mikrotvrdoće HV<sub>0,1</sub> na rubu poprečnog presjeka ortopedske pločice iznosi 188 HV<sub>0,1</sub> i nešto je veća od mikrotvrdoće u sredini poprečnog presjeka koja iznosi 172 HV<sub>0,1</sub>.

Promjena mase pri 60-dnevnom tretiranju uzoraka u otopinama jako varira s promjenom pH-vrijednosti od +0,09 mg (za najveću pH-vrijednost) do -0,17 mg (za najnižu pH-vrijednost). Za srednju pH-vrijednost nije bilo prirasta ni gubitka mase.

Kroz 60-dnevno tretiranje analiziranog čelika, pH-vrijednost otopine s 0,9% NaCl najviše utječe na koncentraciju otpuštenih iona željeza, nikla, kroma i molibdena, a nešto manje na koncentraciju bakra i sumpora. U istom razdoblju nije zabilježeno otpuštanje iona Si, P i V.

Zbog sadržaja nikla i njegovih štetnih posljedica prilikom otpuštanja iona, ne preporučuje se upotreba čelika oznake X2CrNiMo17-12-2 za dugotrajne implantate.

## 8. LITERATURA

- [1] Patitapabana Parida, Subash Chandra Mishra, Biomaterials In Medicine, UGC Sponsored National Workshop on Innovative Experiments in Physics, 9-10, 2012, Neelashaila Mahabidyalaya Rourkela, 2012.
- [2] Sumit Pramanik, Avinash Kumar Agarwal, and K. N. Rai, Chronology of Total Hip Joint Replacement and Materials Development, Trends Biomater. Artif. Organs, Vol. 19(1), 15-26, 2005.
- [3] G.V. Chakrabarty, Biomaterials: Metallic Implant Materials, technology, review essays, 2011.
- [4] Joseph D. Bronzino, The Biomedical Engineering Handbook, 2nd edition, Vol-1, 2000.
- [5] M.J. Long and H.J. Rack, Titanium Alloys in Total Joint Replacement-A Materials Science Perspective, Biomaterials, Vol 19, 1998, p 1621–1639.
- [6] J.R. Davis, Handbook of Materials for Medical Devices, ASM, 2003.
- [7] Patitapabana Parida, Ajit Behera, Subash Chandra Mishra, Classification of Biomaterials used in Medicine, Vol.1, No.3, Month 2012, pp. 31~35.
- [8] U Kamachi Mudali, T M Sridhar and Baldev Raj, Corrosion of bio implants, Sadhana, Vol. 28, Parts 3 & 4, 601- 637, 2003.
- [9] Geetha Manivasagam , Durgalakshmi Dhinasekaran and Asokamani Rajamanickam, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review, 2010.
- [10] Završni rad, [Androlić 2016\\_zavrsni\\_preddiplomski.pdf \(fsb.hr\)](#)
- [11] Završni rad [Završni rad \(vuka.hr\)](#)
- [12] Kožuh, S.: Skripta – Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu, Metarulški fakultet, Sisak, 2010.
- [13] Improvement of the blasting induced effects on medical 316 LVM stainless steel by short-term thermal treatments, S. Barriuso, M. Jaafar , J. Chao , A. Asenjo , J.L. Gonzalez-Carrasco
- [14] Završni rad, [miskovic robert fsb 2018\\_predd\\_sveuc.pdf](#)
- [15] Čorić D, Posebni metalni materijali – III dio, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017.
- [16] [Polimer – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#), pogledano 16.8.2021.

- [17] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Sveučilišni udžbenik, FSB, Zagreb, 2002., str. 171-186, 268-294
- [18] Završni rad, [Microsoft Word - SINIŠA KRNJAIĆ Naslovna finalna verzija.docx \(core.ac.uk\)](#)
- [19] [Keramika – Wikipedija \(wikipedia.org\)](#), pogledano 23.8.2021.
- [20] R.H. Doremus, Review: Bioceramics, J. Mater. Sci., Vol 27, 1992, p 285–297
- [21] Špehar D, Jakovčić M, Nove spoznaje o cirkonij-oksidoj keramici kao gradivom materijalu u fiksoj protetici, Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet, 2015.
- [22] [Bioactive glass - Wikiwand](#), pogledano 23.9.2021.
- [23] [https://www.researchgate.net/figure/Orthopedic-Implant-devices-used-for-load-bearing-applications-a-hip-implant-reprinted\\_fig1\\_233564035](https://www.researchgate.net/figure/Orthopedic-Implant-devices-used-for-load-bearing-applications-a-hip-implant-reprinted_fig1_233564035)