

Utjecaj pH-vrijednosti na kemijsku postojanost čelika za ortopedske pločice

Šambula, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:235:728994>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Sara Šambula

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

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

Student:

Sara Šambula

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Veri Rede, na stručnom vodstvu, pomoći, strpljenju i savjetima tokom izrade ovog završnog rada.

Posebna zahvala ide mojoj majci i sestri na beskrajnoj podršci i razumijevanju tijekom studija.

Sara Šambula



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 / 22 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Studentica: **Sara Šambula** JMBAG: **0035221563**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj pH-vrijednosti na kemijsku postojanost čelika za ortopedske pločice**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of pH value on the chemical stability of steel for orthopaedic plates**

Opis zadatka:

Privremeni i trajni ortopedski implantati mogu se izraditi iz različitih vrsta metalnih i nemetalnih materijala. Svi navedeni materijali trebali bi biti potpuno sigurni za ljudsko zdravlje, a isto tako zadovoljiti niz drugih zahtjeva koji se postavljaju s obzirom na funkcionalnost, tehnoložnost i sl. Austenitni nehrđajući čelici često se koriste za različite ortopedske implantate. Kako u svom sastavu sadrže nikal i krom, mogu kod osjetljivijih osoba izazvati alergijske reakcije koje su uvijek nepoželjne i predstavljaju određeni rizik. Neželjene reakcije izazvane su otpuštanjem metalnih iona iz implantata u okolno tkivo i biološke tekućine.

U radu je potrebno opisati materijale koji se koriste za implantate, s posebnim osvrtom na austenitne nehrđajuće čelike. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je utvrditi kako promjena pH-vrijednosti utječe na koncentraciju iona koji su iz čelika otpušteni u simuliranu fiziološku otopinu.

Dobivene rezultate potrebno je analizirati i na temelju analize donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

Zadatak zadala:

Prof. dr. sc. Vera Rede

Rede

Datum predaje rada:

1. rok: 24. 2. 2022.
2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.
3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022.
2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.
3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Predsjednik Povjerenstva:

Branko Bauer
Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	IX
1. UVOD	1
1.1. Povijesni pregled biomaterijala	1
2. PRIMJENA BIOMATERIJALA	4
2.1. Ortopedija.....	4
2.2. Oftalmologija	5
2.3. Kardiovaskularno područje primjene	6
2.4. Stomatologija	6
2.5. Ostala područja primjene	7
3. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA	8
3.1. Biokompatibilnost	8
3.2. Reakcija tijela domaćina	8
3.3. Netoksičnost	9
3.4. Mehanička svojstva	9
3.5. Otpornost na koroziju i mehaničko trošenje	9
3.6. Konstrukcijska rješenja i sterilizacija.....	9
4. ORTOPEDSKI IMPLANTATI.....	11
4.1. Klasifikacija ortopedskih implantata.....	11
4.1.1. Trajni ortopedski implantati	11
4.1.2. Privremeni ortopedski implantati	12
5. MATERIJALI ZA ORTOPEDSKE IMPLANTATE	14
5.1. Vrste biomaterijala	14
5.1.1. Metali.....	15
5.1.1.1. Nehrđajući čelici.....	16
5.1.1.1.1. Čelik oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L).....	18
5.1.1.1.2. Čelik oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM).....	20
5.1.1.1.3. Austenitni nehrđajući čelik bez nikla (ASTM F2229)	21

5.1.1.2.	Kobaltove legure.....	22
5.1.1.3.	Komercijalno čisti titanij i titanijeve legure	24
5.1.2.	Biokeramika.....	27
5.1.2.1.	Aluminij-oksidsna keramika	27
5.1.2.2.	Cirkonij-oksidsna keramika	28
5.1.2.3.	Silicij-nitridna keramika	28
5.1.2.4.	Bioaktivno staklo.....	29
5.1.2.5.	Hidroksiapatit	29
5.1.3.	Polimeri	30
5.1.3.1.	Poli(metil-metakrilat) - PMMA.....	30
5.1.3.2.	Polietilen izrazito visoke molekularne gustoće - UHMWPE	31
5.1.3.3.	Poli(eter-eter-keton) - PEEK	32
6.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
6.1.	Cilj rada i provođenje ispitivanja	33
6.2.	Materijal za ispitivanje	33
6.3.	Analiza kemijskog sastava	35
6.4.	Analiza mikrostrukture.....	36
6.4.1.	Priprema uzorka za analizu mikrostrukture.....	36
6.4.1.1.	Zalijevanje	36
6.4.1.2.	Brušenje	37
6.4.1.3.	Poliranje.....	37
6.4.1.4.	Nagrivanje.....	39
6.4.2.	Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom	39
6.5.	Mjerenje mikrotvrdoće HV0,2	43
6.6.	Ispitivanje korozijske postojanosti u simuliranoj fiziološkoj otopini	45
6.6.1.	Priprema simulirane fiziološke otopine	45
6.6.2.	Promjena mase uzoraka	47
6.6.3.	Masena spektrometrija.....	51
7.	ANALIZA REZULTATA.....	54
7.1.	Osvrt na rezultate analize kemijskog sastava materijala ortopedske pločice	54
7.2.	Osvrt na rezultate analize mikrostrukture	54
7.3.	Osvrt na rezultate mjerenja mikrotvrdoće	54
7.4.	Osvrt na rezultate mjerenja mase	54

7.5. Osvrt na rezultate masene spektrometrije	56
8. ZAKLJUČAK	62
9. LITERATURA.....	63

POPIS SLIKA

Slika 1.	Hansmannova metoda fiksacije prijeloma kostiju [1].....	1
Slika 2.	Shermanova pločica [1].....	2
Slika 3.	Primjena biomaterijala za implantate različitih dijelova tijela [4]	4
Slika 4.	Umjetni kuk (A) i umjetno koljeno (B) [5]	5
Slika 5.	Umjetni srčani zalistak (A) i umjetno srce (B) [5].....	6
Slika 6.	Endoosealni zubni implantati [5]	7
Slika 7.	Primarni zahtjevi pri dizajniranju novog biomaterijala [4]	8
Slika 8.	Totalna proteza kuka (A) i koljena (B) [11].....	12
Slika 9.	Pločice (A), vijci (B), zatici (C), žice (D) i intramedularni čavli (E) [11].....	13
Slika 10.	Različite vrste biomaterijala i kemijske veze [4]	14
Slika 11.	Primjeri primjene čelika X2CrNiMo17-2-2 za implantate u koljenu (a) i gležnju (b) [14].....	19
Slika 12.	Vrste ortopedskih vijaka – (a) kortikalni, (b) kubni, (c) spužvasti, (d) kanulirani, (e) brodski, (f) za male kosti, (g) blokirajući, (h) interferentni vijak [20]	21
Slika 13.	Shematski prikaz anatomije totalne proteze kuka; (A) UHMWPE acetabularna čašica, (B) metalna femoralna glava [29].....	31
Slika 14.	Ortopedska pločica prije (A) i nakon (B) rezanja	33
Slika 15.	Izrezivanje uzoraka na tračnoj pili	34
Slika 16.	Uzorak izrezan iz ortopedске pločice prije (A) i nakon (B) prešanja	35
Slika 17.	Uzorak ortopedске pločice u kalupu prije zalijevanja	36
Slika 18.	Uređaj za brušenje uzorka Presi Minitech 233.....	37
Slika 19.	Uređaj za poliranje uzorka Struers DAP-V	38
Slika 20.	Metalografski uzorak s ispoliranom površinom.....	38
Slika 21.	Svjetlosni mikroskop Olympus GX51	39
Slika 22.	Mikrostruktura uzorka u poliranom stanju snimljena pri povećanju 200x	40
Slika 23.	Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 50x	40
Slika 24.	Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 100x	41
Slika 25.	Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 200x	41
Slika 26.	Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 500x	42
Slika 27.	Mikrotvrdomjer PMT-3.....	43
Slika 28.	Prikaz otisaka tvrdoće na površini uzorka pod povećanjem 200x	44
Slika 29.	pH metar marke Mettler Toledo	46
Slika 30.	Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji	47
Slika 31.	Analitička vaga.....	48
Slika 32.	Uzorci uronjeni u otopine.....	49
Slika 33.	Otopine premještene u sterilne epruvete	51
Slika 34.	Epruvete s pripremljenim otopinama prije same analize	52
Slika 35.	Uređaj za masenu spektrometriju Agilent 7800.....	52
Slika 36.	Gubitak mase uzoraka	55
Slika 37.	Utjecaj pH-vrijednosti otopine na gubitak mase uzoraka	55
Slika 38.	Koncentracija otpuštenih iona kroma, nikla, molibdena i mangana nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini	56
Slika 39.	Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Cr, Ni, Mo i Mn	57
Slika 40.	Koncentracija otpuštenih iona silicija, bakra i vanadija nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini.....	57
Slika 41.	Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Si, Cu i V.....	58

Slika 42.	Koncentracija otpuštenih iona fosfora i sumpora nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini.....	59
Slika 43.	Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona P i S.....	59
Slika 44.	Koncentracija željeza nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini.....	60
Slika 45.	Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Fe.....	60
Slika 46.	Koncentracija otpuštenih iona natrija nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini	61
Slika 47.	Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Na.....	61

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Upotreba biomaterijala u oftalmologiji [6]	5
Tablica 2.	Primjeri primjene i svojstva biomaterijala [10]	10
Tablica 3.	Materijali za ortopedske implantate [13]	14
Tablica 4.	Metali u organizmu, njihova funkcija i normalna koncentracija [14]	15
Tablica 5.	Maseni udjeli pojedinih kemijskih elemenata u austenitnim nehrđajućim čelicima za ortopedske implantate [18]	18
Tablica 6.	Kemijski sastav čelika X2CrNiMo17-12-2	19
Tablica 7.	Mehanička i fizikalna svojstva čelika X2CrNiMo17-12-2 [19]	20
Tablica 8.	Mehanička i fizikalna svojstva čelika X2CrNiMo18-15-3 [18,22]	21
Tablica 9.	Uloge različitih legiranih elemenata u kobaltovim legurama [14]	22
Tablica 10.	Usporedba mehaničkih svojstava Co-legura i čelika 23Mn-21Cr-1Mo [14]	24
Tablica 11.	Usporedba mehaničkih svojstava CP Ti i TiAl6V4 legure [14]	25
Tablica 12.	Primjena titanija i njegovih legura u različitim područjima medicine [26]....	26
Tablica 13.	Mehanička i fizikalna svojstva aluminij-oksidne i cirkonij-oksidne keramike [14].....	28
Tablica 14.	Mehanička svojstva hidroksiapatita i kortikalne kosti [14].....	30
Tablica 15.	Rezultati analize kemijskog sastava čelika za ortopedsku pločicu.....	35
Tablica 16.	Rezultati mjerenja mikrotvrdoće HV0,2	44
Tablica 17.	Kemijski sastav simulirane fiziološke otopine	45
Tablica 18.	pH-vrijednosti otopine u koje su uzorci uronjeni	46
Tablica 19.	Početne mase uzoraka.....	48
Tablica 20.	Volumeni otopine za pojedine uzorke	49
Tablica 21.	Masa uzoraka i gubitak mase nakon izlaganja uzoraka u otopinama.....	50
Tablica 22.	Rezultati masene spektrometrije – prvi dio	53
Tablica 23.	Rezultati masene spektrometrije – drugi dio	53

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
ρ	g/cm^3	Gustoća
c_p	J/kgK	Specifični toplinski kapacitet
λ	W/mK	Toplinska vodljivost
HB	-	Tvrdoća po Brinellu
HRC	-	Tvrdoća po Rockwellu
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
$R_{p0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
A	%	Istezljivost
E	GPa	Modul elastičnosti
R_d	N/mm^2	Dinamička izdržljivost
R_{ms}	N/mm^2	Svojna čvrstoća
K_{Ic}	$\text{MPa m}^{1/2}$	Lomna žilavost

SAŽETAK

U radu je provedena analiza utjecaja pH-vrijednosti simulirane fiziološke otopine na kemijsku postojanost čelika za ortopedske pločice.

U teorijskom dijelu rada opisana je povijest biomaterijala, njihova općenita primjena, zahtjevi na svojstva te vrste biomaterijala koji se koriste za ortopedske implantate.

U eksperimentalnom dijelu provedena je analiza kemijskog sastava i mikrostrukture te mjerenje mikrotvrdoće HV0,2 ortopedske pločice od nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-2-2. Nakon 44-dnevnog izlaganja uzoraka u fiziološkoj otopini uzorcima je izmjeren gubitak mase, a masenom spektrometrijom ispitan je utjecaj pH-vrijednosti simulirane fiziološke otopine (Hanksove otopine) na koncentraciju otpuštenih iona nekih elemenata. pH-vrijednost fiziološke otopine varirana je od 4,07 do 7,21.

Analizirani čelik ima austenitnu mikrostrukturu s malim udjelom δ -ferita (~5 %) i mikrotvrdoću oko 410 HV0,2.

Nakon 44-dnevnog izlaganja uzoraka u otopinama, utvrđen je gubitak mase kod svih uzoraka. Masenom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) utvrđen je prirast koncentracije iona svih mjerenih elemenata osim silicija. Visoki stupanj linearne korelacije postoji između pH-vrijednosti otopine i koncentracije iona kroma, nikla, molibdena, mangana, bakra i željeza. pH-vrijednost otopine ne utječe na koncentraciju iona natrija, sumpora, fosfora i vanadija.

Ključne riječi: kemijska postojanost, pH-vrijednost, ortopedska pločica, fiziološka otopina

ABSTRACT

This paper examines the influence of the pH value of a simulated physiological solution on the chemical resistance of steel for orthopedic plates.

The theoretical part of the paper describes the history of biomaterials, their general application, property requirements, and the types of biomaterials used for orthopedic implants.

In the experimental part, the analysis of the chemical composition and microstructure as well as the measurement of microhardness HV_{0,2} of the orthopedic plate made of stainless steel, designated as X2CrNiMo17-2-2, were performed. After the samples were exposed to a physiological solution for 44 days, the mass loss was measured and the effect of the pH of the simulated physiological solution (Hanks solution) on the concentration of some of the ions released from the steel was determined by mass spectrometry. The pH of the physiological solution varied from 4,07 to 7,21.

The analysed steel has an austenitic microstructure with a low amount of delta-ferrite (~5 %) and a microhardness of about 410 HV_{0,2}.

After the samples had been exposed to the solutions for 44 days, mass loss was observed in all samples. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) showed an increase in the ion concentration of all measured elements except silicon. There is a high degree of linear correlation between the pH of the solution and the ion concentration of chromium, nickel, molybdenum, manganese, copper and iron. The pH of the solution has no influence on the ion concentration of sodium, sulphur, phosphorus and vanadium.

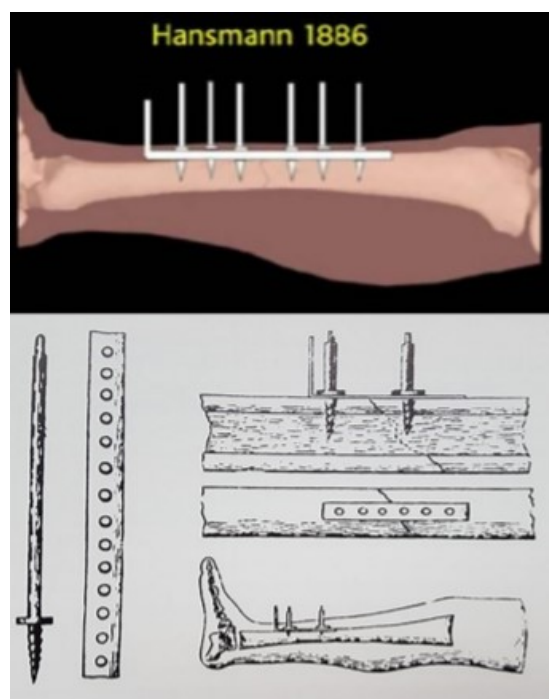
Keywords: chemical resistance, pH value, orthopedic plate, physiological solution

1. UVOD

1.1. Povijesni pregled biomaterijala

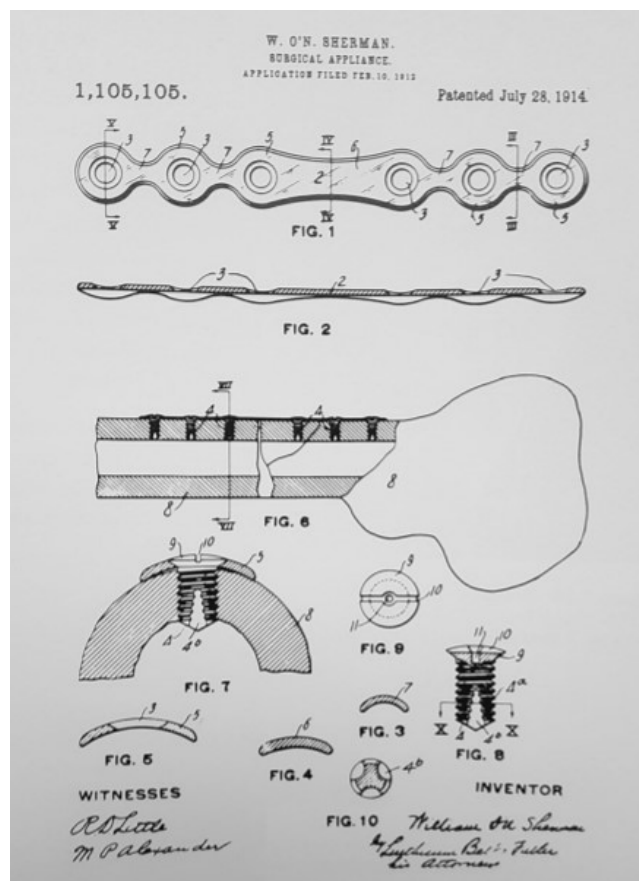
Riječ „biomaterijal“ nastala je sredinom dvadesetog stoljeća, međutim, biomaterijali su se upotrebljavali mnogo prije. Početna upotreba biomaterijala u medicinske svrhe datira čak 3000 godina prije Krista upotrebom lanenih šavova u Egiptu. Također je poznato da su se već u 6. stoljeću koristile školjke za umjetne zube. Rani medicinski implantati rijetko su bili uspješni zbog nedostatka znanja o kontroli infekcija i biokompatibilnosti materijala.

U 18. i 19. stoljeću došlo je do intenzivnog razvoja na području biomaterijala zbog pojave anestetika i aseptične kirurške tehnike. Znanstvenici su počeli shvaćati da je upravo biokompatibilnost materijala glavni faktor u uspješnosti korištenja materijala u biološkim sustavima. 1775. godine liječnici Lapuyade i Sicre iz Toulousea predstavili su najraniju tehniku fiksacije prijeloma kosti metalnom žicom. Od sredine do kraja 19. stoljeća, biokompatibilnost metalnih implantata bila je tema H. S. Levertovog istraživanja metalnih implantata (zlato, srebro, olovo i platina) te pločica za učvršćivanje psecih kostiju. Godine 1886. C. Hansmann bio je prvi kirurg koji je koristio metalne pločice za učvršćivanje polomljenih ljudskih kostiju. Pločica je bila u obliku slova L sa šest rupa za vijke i izrađena od čelika premazanog niklom. Vijci i pločice mogli su se izvaditi bez ponovnog otvaranja rane nakon što je prijelom zacijelio, slika 1.



Slika 1. Hansmannova metoda fiksacije prijeloma kostiju [1]

Krajem Drugog svjetskog rata upotreba biomaterijala proširena je dostupnošću nehrđajućeg čelika, keramike i polimernih materijala. Ovo se razdoblje naziva prvom generacijom biomaterijala i dovelo je do razvoja zubnih implantata, implantata za grudi, vaskularnih proteza, stentova i srčanih zalistaka. Sir William Arbuthnot Lane, britanski kirurg, konstruirao je ortopedsku pločicu napravljenu od visokougličnog čelika, za liječenje prijeloma dugih kostiju. Iako je u to vrijeme uvelike smanjen rizik od infekcije, ortopedske pločice od čelika, mjedi, aluminijevih, magnezijevih i bakrovih legura bile su podložne korodiranju i time štetno djelovale na organizam. F. Pauwels je 1933. poboljšao Laneovu pločicu i time reducirao visoku koncentraciju naprezanja na rubovima pločice korištenjem legure ferovanadija. William O'Neill Sherman popularizirao je fiksaciju prijeloma u SAD-u. Smatrao je da pločica mora biti duktilna i elastična kako ne bi došlo do njezinog loma i koristio je čelik legiran vanadijem, slika 2.



Slika 2. Shermanova pločica [1]

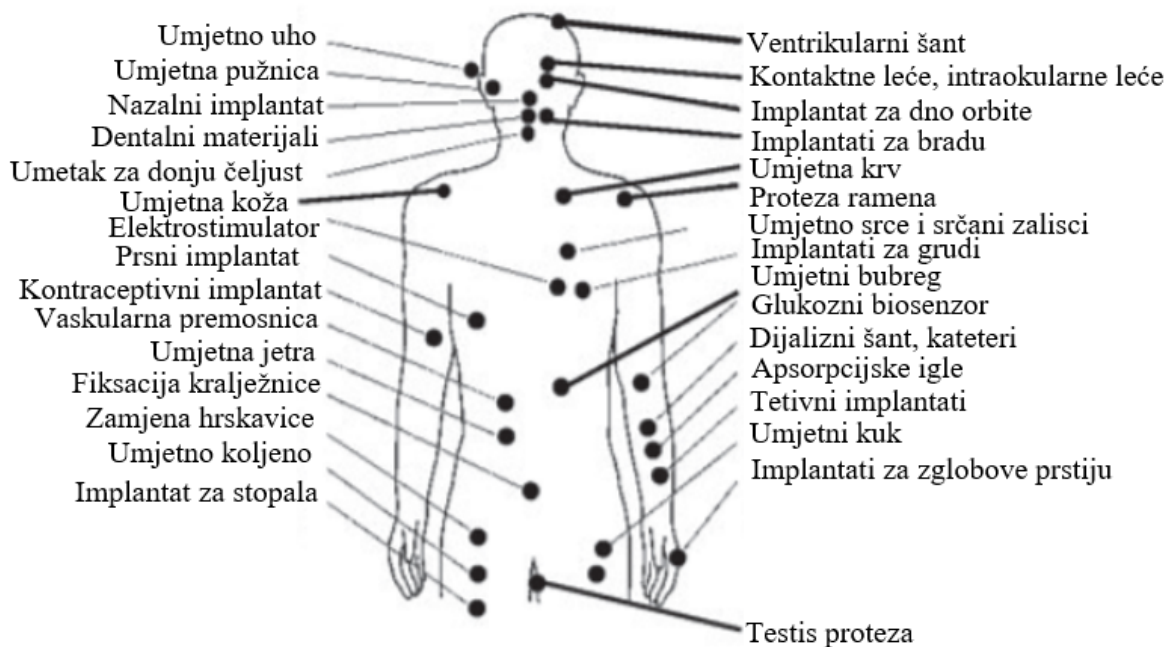
1980-ih godina razdoblje prve generacije biomaterijala prelazi u razdoblje u kojem su biomaterijali razvijeni za specifične namjene. Silikon, teflon, hidrogelovi, poliuretani, polietilen-glikol i hidroksiapatit samo su neki od primjera biomaterijala razvijenih u to vrijeme. Najveća prednost implantata od ovih biomaterijala bila je njihova postupna apsorpcija. Međutim, njihovom

primjenom dolazi do jake reakcije imunološkog sustava i nemogućnosti davanja potpore tijekom rane faze imobilizacije.

Trenutno traje razdoblje treće generacije biomaterijala koji se dizajniraju kako bi se što bolje integrirali u tijelo na staničnoj razini. [1–3]

2. PRIMJENA BIOMATERIJALA

Biomaterijali se primjenjuju u područjima medicine, farmaceutske, prehrambene i modne industrije. Farmaceutska industrija koristi biomaterijale za proizvodnju prilagođenih implantata za isporuku lijekova. Također se koriste u proizvodnji raznih oblika farmaceutskog doziranja kao što su tablete i kapsule. Biomaterijali imaju najširu upotrebu na području medicine, slika 3. Glavni razlog njihove primjene je fizička zamjena tvrdih ili mekih tkiva koja su oštećena ili uništena patološkim procesima poput prijeloma, infekcija i karcinoma koji uzrokuju bol i gubitak motoričkih sposobnosti. U ovim okolnostima moguće je ukloniti bolesno tkivo i zamijeniti ga nekim prikladnim sintetičkim materijalom. Sam odabir biomaterijala ovisi o njegovim svojstvima, primjeni, mjestu i načinu korištenja.

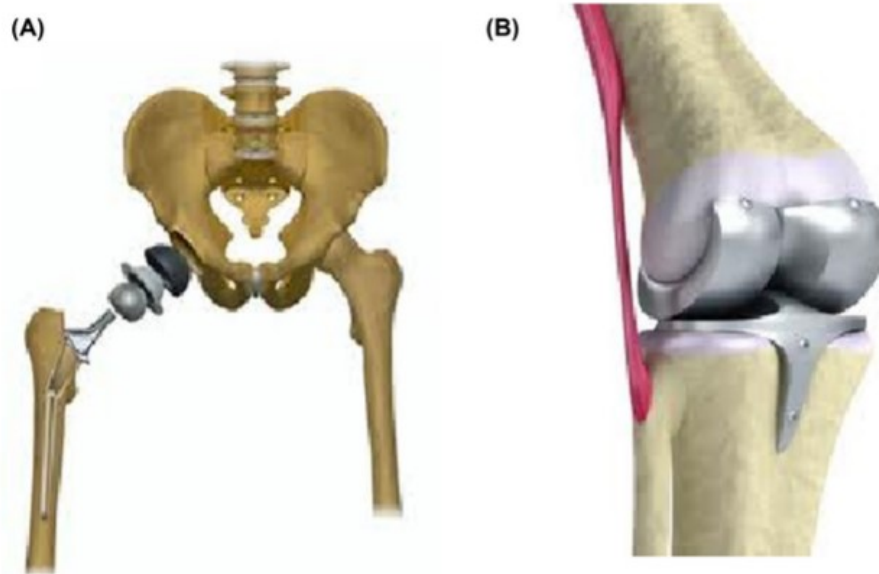


Slika 3. Primjena biomaterijala za implantate različitih dijelova tijela [4]

2.1. Ortopedija

Jedno od najistaknutijih područja primjene biomaterijala u medicini je za ortopedske implantate. Upotreba klinova, pločica i vijaka za fiksaciju kosti za pomoć pri zacjeljivanju prijeloma kosti postala je rutinska. Kod zamjene zgloba, tipični pacijenti imaju 55 ili više godina i pate od iscrpljujućeg reumatoidnog artritisa, osteoartritisa ili osteoporoze. Glavni fokus daljnjeg

istraživanja je razvoj novih biomaterijala za umjetne zglobove namijenjene mlađim, aktivnijim pacijentima. Tipični biomaterijali korišteni u ortopediji prikazani su na slici 4.



Slika 4. Umjetni kuk (A) i umjetno koljeno (B) [5]

2.2. Oftalmologija

Očna tkiva mogu patiti od raznih bolesti koje rezultiraju smanjenim vidom i naposljetku sljepoćom. Biomaterijali su važna komponenta u zahvatima koji se koriste za poboljšanje i očuvanje vida. U tablici 1 navedeni su primjeri upotrebe biomaterijala u oftalmologiji.

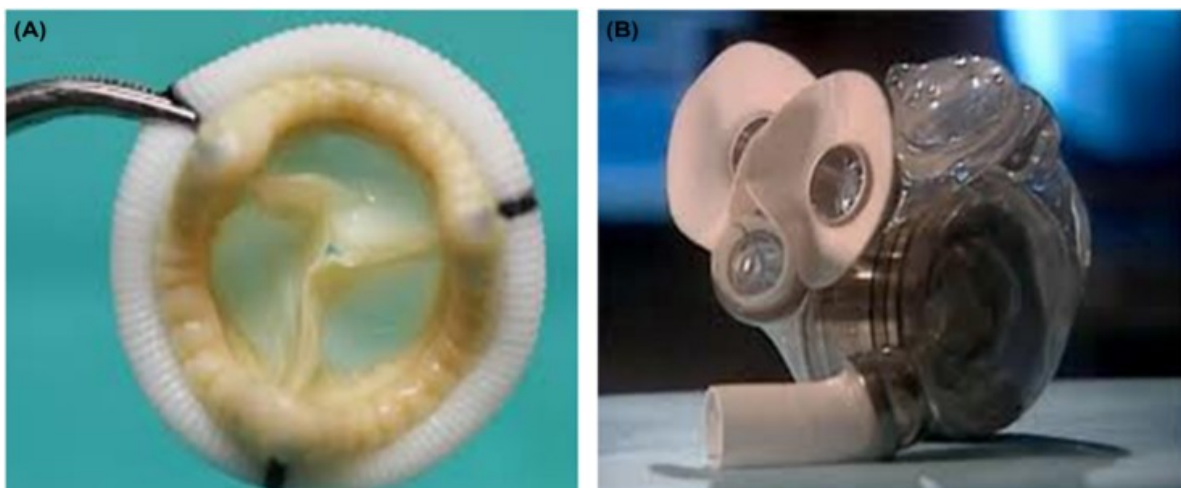
Tablica 1. Upotreba biomaterijala u oftalmologiji [6]

Optička pomagala ili zahvat	Upotreba u medicini
kontaktne leće	ispravljanje vida
intraokularne leće	operacija mrežnice, refrakcijska zamjena leće
epikeratofakija	transplantacija rožnice
skleralna plomba	operacija ablacije retine
viskozne polimerne otopine	umetanje u intraokularne leće, uklanjanje mrežnice i održavanje položaja retine

2.3. Kardiovaskularno područje primjene

Problemi koji nastaju zbog zatajenja srčanih zalistaka i arterija mogu se uspješno liječiti kardiovaskularnim implantatima. Srčani zalisci pate od strukturnih promjena koje sprječavaju da se zalistak potpuno otvori ili zatvori, a takav zalistak se lako može nadomjestiti. Ateroskleroza nastaje zbog povećane koncentracije masnih tvari koje blokiraju protok krvi u arterijama, a to začepljenje arterija može se riješiti zamjenom segmenata žile umjetnim arterijama. Neki od biomaterijala koji se koriste u kardiovaskularne svrhe ugrađuju se u kardiopulmonalne prenosnice, srčane zaliske, vaskularne transplantate, stentove, elektrostimulatore, te kompletno umjetno srce.

Umjetno srce i srčani zalistak i prikazani su na slici 5.



Slika 5. Umjetni srčani zalistak (A) i umjetno srce (B) [5]

2.4. Stomatologija

Zub i potpuno tkivo desni imaju maksimalne šanse da budu uništeni bakterijskim bolestima. Zubni karijes, demineralizacija zuba i zubni kamenac su povezani s metaboličkom aktivnošću u plaku (sloj sluzi koji zadržava bakterije na površini zuba) koja može uzrokovati opsežan gubitak zuba. Zubi i dijelovi zuba mogu se nadomjestiti i obnavljati raznim biomaterijalima. Najčešći materijali za zubne implantate su titanij i njegove legure koji su u usporedbi s nehrđajućim čelicima čvršći, manje gustoće, bolje korozijski postojani i manja je vjerojatnost da će ih tijelo odbaciti. Ovisno o zahtjevu, postoje mnoge vrste zubnih implantata.

Na slici 6 prikazana je najčešća vrsta zubnih implantata.



Slika 6. Endosealni zubni implantati [5]

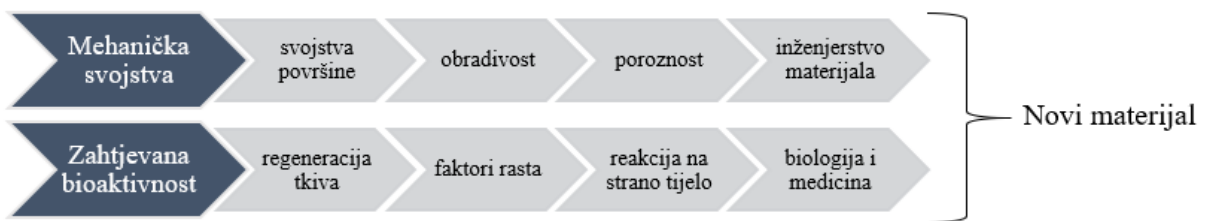
2.5. Ostala područja primjene

Ostale primjene biomaterijala uključuju isporuku lijekova (vrijeme otapanja lijekova može se varirati različitim premazima čime se produljuje vrijeme djelovanja samog lijeka), augmentaciju grudi, razvoj umjetnih organa kao što su umjetna koža, umjetni bubreg (hemodijalizator), umjetna gušterača, aparat za umjetno srce i pluća i medicinske naprave za pomoć pri liječenju i dijagnostici kao što su kirurški šavovi, kateteri i sonde. [5,7,8]

3. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA

Kao što je ranije rečeno, primarni cilj biomaterijala u medicini je liječiti, poboljšati ili zamijeniti tkiva i funkcije organa (npr. kosti, mišiće, kožu). Takvi se ciljevi mogu postići integriranjem svojstava materijala, biološkog sustava, konstrukcije uređaja i fizioloških parametara. Metoda primjene biomaterijala mora kombinirati kemijske i mehaničke značajke biološkog sustava kako bi se postigli traženi funkcionalni rezultati.

Na slici 7 prikazani su zahtjevi koji se postavljaju pri dizajniranju novog biomaterijala.



Slika 7. Primarni zahtjevi pri dizajniranju novog biomaterijala [4]

3.1. Biokompatibilnost

Najbitniji zahtjev na biomaterijal je biokompatibilnost. Biokompatibilnost je prihvaćenost prirodnih ili sintetičkih materijala u ljudskom tijelu. Budući da je biomaterijal namijenjen korištenju u bliskom kontaktu sa živim tkivima, važno je da implantirani materijal ne izaziva neželjene reakcije u organizmu poput toksičnosti, alergije, infekcije ili da ne dođe do njegovog odbacivanja od strane imunološkog sustava, odnosno zgrušavanja krvi i bakterijske kolonizacije. Kriteriji biokompatibilnosti su dinamični i detaljni te se razlikuju s obzirom na individualne specifične medicinske primjene.

3.2. Reakcija tijela domaćina

Reakcija domaćina na implantat definira se kao odgovor organizma domaćina (lokalno i sustavno) na implantirani materijal ili uređaj. Većina materijala nikada nije inertna, a klinički uspjeh biomaterijala značajno ovisi o reakciji tkiva domaćina sa stranim materijalom. Reakcija domaćina uvelike ovisi o vremenu, namjeni i mjestu implantacije.

3.3. Netoksičnost

Ispitivanje toksičnosti biomaterijala bavi se elementima koji prelaze iz biomaterijala u organizam. Pažljivo dizajniran biomaterijal trebao bi ispunjavati svoju svrhu u ljudskom tijelu bez negativnog utjecaja na druge stanice, organe, odnosno cijeli organizam. Biomaterijali ni u kom slučaju ne bi trebali oslobađati metalne ione ili određene produkte koji štetno djeluju na organizam.

3.4. Mehanička svojstva

Osim biokompatibilnosti i netoksičnosti, mehanička svojstva koja su integrirana u dizajn biomaterijala prije implementacije uvelike pridonose krajnjem ishodu. Materijali su izloženi vlačnom/tlačnom naprezanju, savijanju i uvijanju. Čvrstoća, žilavost, krutost, korozijska postojanost, otpornost na puzanje i trenje neka su od najvažnijih svojstava biomaterijala koja treba pažljivo proučiti i procijeniti prije implantacije, tablica 2. Mehanička svojstva najvažnija su kod tvrdih tkiva.

3.5. Otpornost na koroziju i mehaničko trošenje

Kod metalnih materijala s dobrom biokompatibilnošću ne smije doći do korozije u kontaktu sa živim tkivima. Mehaničko trošenje često se smatra jednim od vodećih uzroka neuspjeha implantata. U nekim slučajevima pokazalo se da trošenje ubrzava koroziju biomedicinskih uređaja i implantata.

3.6. Konstrukcijska rješenja i sterilizacija

Odgovarajuće konstrukcijsko rješenja dijela koji se ugrađuje također je jedan od kritičnih čimbenika koje treba uzeti u obzir. Na primjer, u prvim godinama 20. stoljeća, ortopedske pločice koje su korištene za pomoć pri fiksiranju prijeloma dugih kostiju, raspadale su se zbog lošeg konstrukcijskog rješenja – bile su preuske i imale oštre bridove.

Sterilizacija biomaterijala uključuje potencijal materijala da se sterilizira provjerenom tehnikom sterilizacije koja se smatra prikladnom za biomedicinske primjene. Očekuje se da se biomaterijal neće oštetiti standardnim tehnikama sterilizacije kao što su autoklaviranje, sterilizacija suhom toplinom, zračenje, etilen-oksid, itd.

Ukratko, da bi se bilo koji materijal kvalificirao kao biomaterijal, trebao bi zadovoljiti sljedeće:

- biti biokompatibilan, tj. netoksičan, nekancerogen, ne izazivati alergijsku reakciju, itd.
- imati potrebna/prikladna fizikalna i kemijska svojstva
- imati prikladna mehanička svojstva
- imati stabilnu trajnost u predviđenom vremenskom periodu
- biti lako obradiv dostupnim tehnikama obrade
- biti prikladan za sterilizaciju postojećim tehnikama bez ikakvih poteškoća
- biti isplativ i dostupan. [4,9,10]

Tablica 2. Primjeri primjene i svojstva biomaterijala [10]

Mehanička svojstva	
Područje primjene	Svojstvo
Umjetni kuk	čvrstoća i krutost
Tetivni implantat	čvrstoća i fleksibilnost
Letak srčanog zaliska	fleksibilnost i žilavost
Zamjena hrskavice	elastičnost i mekoća
Dijalizni filter	čvrstoća i fleksibilnost
Trajnost	
Područje primjene	Trajnost
Kateter	tri dana
Ortopedska pločica	šest mjeseci i duže
Letak srčanog zaliska	mora se stegnuti 60 puta u minuti cijeli životni vijek pacijenta
Zglob kuka	više od deset godina
Fizikalna svojstva	
Područje primjene	Svojstvo
Dijalizni filter	permeabilnost
Zglob kuka	visoka sposobnost podmazivanja
Intraokularne leće	refrakcija

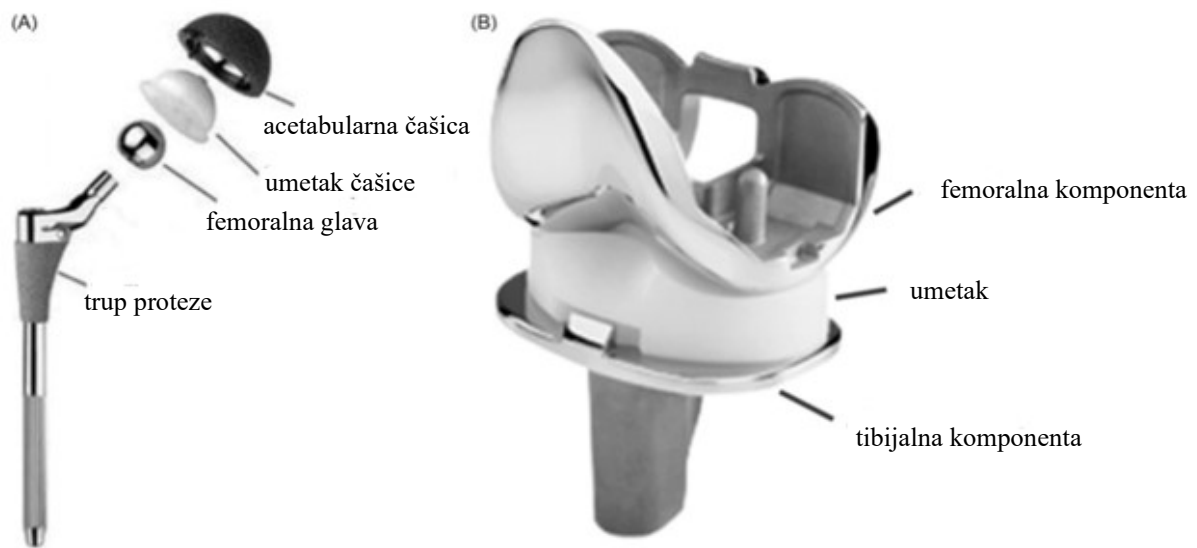
4. ORTOPEDSKI IMPLANTATI

Ljudi koji pate od bolesti zglobova kao što su osteoartritis, reumatoidni artritis i posttraumatski artritis, vjerojatno će trebati operacije koje zahtijevaju implantate kao što su zamjena kuka ili koljena. Ortopedski implantati također uključuju uređaje za privremenu fiksaciju prijeloma i komponente kao što su pločice, vijci, žice i čavli. Budući da ortopedski implantati moraju funkcionirati u različitim radnim uvjetima *in vivo*, dobro razumijevanje temeljnih zahtjeva ortopedskih materijala i biološkog odgovora na njih ključno je za konstrukciju i optimizaciju implantata u fiziološkim uvjetima u ljudskom tijelu. Metalne legure, keramika i polimeri su materijali koji se obično koriste u ortopedskim implantatima. Ovi materijali posjeduju različita fizikalna, kemijska i biološka svojstva koja moraju zadovoljavati zahtjeve specifične primjene. Primjerice, zbog dobrih mehaničkih svojstava metalne legure imaju široku primjenu u nosivim zglobnim protezama i uređajima za fiksiranje prijeloma kosti, dok keramički materijali s izvrsnom otpornošću na trošenje i bioaktivnošću često se koriste kod zamjene zglobova ili kao bioaktivni premazi na implantatima. Polimeri služe kao svojevrsan jastučić između zglobova s ciljem smanjenja trenja i u uređajima za fiksiranje. Potražnja za boljim ortopedskim materijalima potaknula je značajan napredak u ovom području što je dovelo do konstrukcije i proizvodnje ortopedskih implantata s boljom izvedbom i novim svojstvima.

4.1. Klasifikacija ortopedskih implantata

4.1.1. Trajni ortopedski implantati

Različite vrste zglobova, uključujući zglobove kuka, koljena, gležnja, ramena, lakta, zapešća i prstiju, mogu se klinički nadomjestiti. Očekuje se da će ti trajni ortopedski implantati ostati u ljudskom tijelu cijeli životni vijek pacijenta. Konkretno, ugradnja umjetnog zgloba kuka i koljena doživjela je brzi razvoj i kliničko prihvaćanje. Međutim, osjetljivost zglobova i kompleksnost prijenosa opterećenja čine takve proteze vrlo teškima za konstruiranje. Tipična totalna proteza kuka sastoji se od acetabularne komponente (čašica i umetak čašice) te femoralne komponente (glava i trup proteze), slika 8. Femoralna glava montira se na trup proteze i stavlja u umetak koji je učvršćen čašicom. Umetak štiti čašicu od oštećenja uzrokovanih trošenjem, a čašica služi kao zaštita za kost.

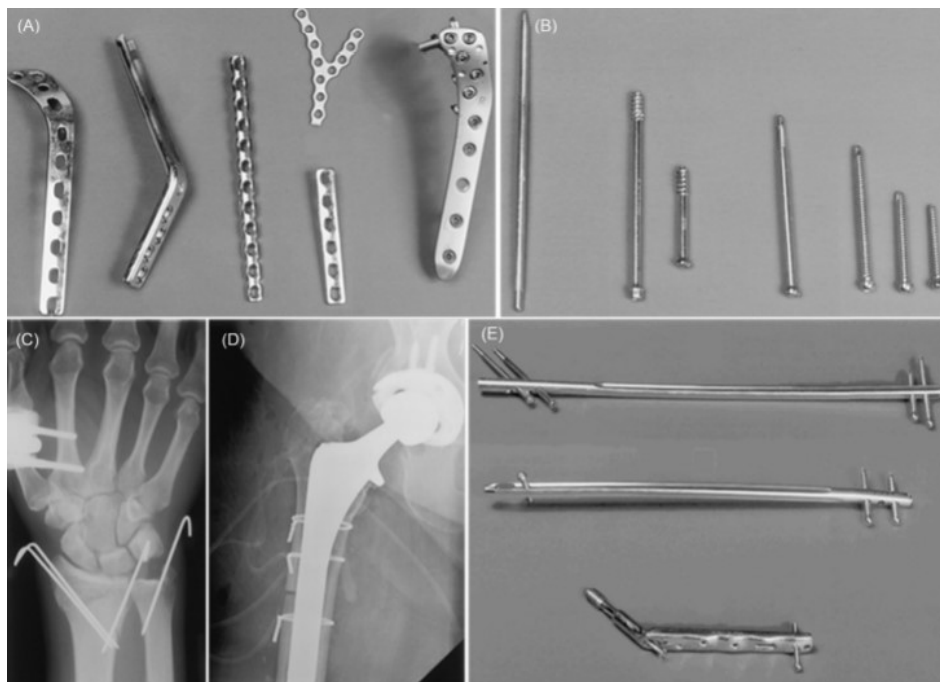


Slika 8. Totalna proteza kuka (A) i koljena (B) [11]

Razvoj umjetnog koljena bio je sporiji od razvoja umjetnog kuka jer su geometrija i biomehanika pokreta koljena složeniji u usporedbi s onima kuka. Totalna proteza koljena obično se sastoji od femoralne komponente, umetka, tibijalne i patelarne komponente, slika 8. Umetak između femoralne i tibijalne komponente služi stvaranju glatke klizne površine.

4.1.2. Privremeni ortopedski implantati

Druga vrsta ortopedskih implantata su privremeni implantati koji su potrebni za fiksiranje prijeloma kostiju tijekom procesa cijeljenja. Privremeni ortopedski implantati uključuju pločice, vijke, zaticke, žice i intramedularne čavle, slika 9. Oni ostaju relativno kratko vrijeme u organizmu, tek toliko dugo da se dopusti da kosti zacijele. Pločice različitih vrsta i veličina sadrže rupe za vijke i zaticke koji se koriste za pričvršćivanje pločica na kosti tako da se dijelovi kosti mogu međusobno stisnuti tijekom procesa zacjeljivanja. Vijci se obično koriste zajedno s drugim implantatima, posebno pločicama za pričvršćivanje povezanih implantata na kost, a također se mogu koristiti kao samostalne komponente za fiksiranje slomljenih dijelova kostiju. Zaticke se koriste kao pomoćni elementi za fiksiranje složenih prijeloma kostiju kod velikih sila opterećenja ili se koriste samostalno za učvršćivanje kosti kod relativno slabih sila. Kao jednostavni, ali svestrani implantati, žice služe držanju koštanih fragmenata na okupu, kao i za ponovno spajanje većeg trohantera kod zamjene kuka ili kod kosih/spiralnih prijeloma dugih kostiju. Intramedularni čavao je kirurška šipka umetnuta u dugu kost ekstremiteta kroz medularni kanal kako bi djelovala kao naprava za imobilizaciju koja pridržava dva kraja slomljene duge kosti u određenom položaju.



Slika 9. Pločice (A), vijci (B), zatici (C), žice (D) i intramedularni čavli (E) [11]

Problem kod fiksiranja kostiju krutim pločicama je slabljenje kosti uglavnom zbog efekta povećanja naprezanja u vrhovima pločice, što može rezultirati lomom nakon uklanjanja pločice pogotovo kod osoba prekomjerne tjelesne težine. Ovaj efekt je posljedica razlike između modula elastičnosti pločice i kostiju – kosti imaju manji modul elastičnosti i fleksibilnije su od metalnih materijala. Poznato je da su osteogeneza (okoštavanje) i osteoklastična aktivnost (razgradnja kostiju) normalne aktivnosti u kostima. Kao što je opisano Wolffovim zakonom, ako se na kost primijeni veće opterećenje tijekom određenog vremenskog razdoblja, osteogeni proces je učinkovitiji i stvara bolju potporu za opterećenje. Suprotno tome, smanjeno opterećenje kosti uzrokuje gubitak koštane mase. Danas se u implantatima sve više koriste biorazgradive metalne legure i polimeri sa sličnim modulom elastičnosti kao što je modul elastičnosti kostiju. Kod takvih materijala ne dolazi do efekta povećanja naprezanja u implantatu zbog razlike u modulima elastičnosti i oni potiču zacjeljivanje kostiju, a prirodna degradacija implantata omogućuje postupno smanjenje čvrstoće i konačnu apsorpciju implantata u ljudskom tijelu. Stoga, nije potrebna naknadna operacija za uklanjanje privremenog implantata čime se smanjuju troškovi zdravstvene skrbi i pacijent ne mora ponovno proživljavati agoniju operacije i rehabilitacije. [9,11,12]

5. MATERIJALI ZA ORTOPEDSKE IMPLANTATE

5.1. Vrste biomaterijala

Biomaterijali se općenito mogu podijeliti u dvije skupine – prirodni i sintetički. Sintetički biomaterijali se dalje dijele na tri opće skupine – metali, keramika i polimeri, tablica 3. Njihova struktura razlikuje se ovisno o tipu njihove kemijske veze (kovalentna, ionska ili metalna), a posljedično tome imaju i različita svojstva te različitu primjenu u tijelu, slika 10. [4]



Slika 10. Različite vrste biomaterijala i kemijske veze [4]

Tablica 3. Materijali za ortopedske implantate [13]

Metali i legure	Keramika i staklo	Polimeri
nehrđajući čelici	aluminij-oksidna keramika	polietilen (PE)
kobaltove legure	cirkonij-oksidna keramika	poliester
titanijeve legure	silicij-nitridna keramika	polipropilen (PP)
zlato	kalcij-fosfatna keramika	poli(metil-metakrilat) (PMMA)
srebro	bioaktivno staklo	silikon
platina	hidroksiapatit	poli(eter-eter-keton) (PEEK)
		poli(vinil-klorid) (PVC)

5.1.1. Metali

Općenito, ne postoji potpuno inertan metal, odnosno onaj koji ne bi korodirao u ljudskom tijelu. Dakle, metali i njihovi legirajući elementi ocjenjuju se na temelju njihove razine toksičnosti i trajnosti u ljudskom tijelu. Činjenica je da metali koji postoje u ljudskom tijelu imaju i određenu funkciju. Normalne koncentracije različitih elemenata navedene su u tablici 4.

Tablica 4. Metali u organizmu, njihova funkcija i normalna koncentracija [14]

Metalni element	Funkcija	Normalna koncentracija
Fe	Nalazi se u hemoglobinu i mioglobinu koji prenose kisik u tijelu. Anemija je najčešća posljedica nedostatka željeza. Višak željeza može povećati jetru, izazvati dijabetes i zatajenje srca.	4-5 g u tijelu
Cu	Sadržan u enzimu feroksidaza koji regulira transport željeza u krvi. Nedostatak bakra može rezultirati anemijom zbog smanjene funkcije feroksidaze. Višak bakra uzrokuje zatajenje jetre i povezan je s genetskim poremećajem naziva Wilsonova bolest.	0,9-2,8 µg/L
Zn	Važan za reproduktivnu funkciju zbog svoje uloge u FSH (folikulostimulirajući hormon) i LH (luteinski hormon) hormonima. Potreban za DNK vezanje cinkovog prstena koji regulira različite aktivnosti. Višak cinka može uzrokovati anemiju ili smanjeno formiranje kostiju.	2 g u tijelu
Mn	Glavna komponenta mitohondrijalnog antioksidativnog enzima mangan-superoksid-dismutaze. Nedostatak mangana može dovesti do neispravnog formiranja kostiju i reproduktivnih poremećaja. Višak mangana može dovesti do smanjenja apsorpcije željeza.	2-4 mg/dan u tijelu
Co	Sadržan u vitaminu B12. Višak može uzrokovati zatajenje srca.	0,3-0,9 µg/L
Mo	Potreban za oksidaciju sumpora, sastojka bjelančevina. Višak može uzrokovati proljev i smanjenje rasta.	0,6-13,1 µg/L
Cr	Kofaktor u regulaciji razine šećera. Nedostatak kroma može uzrokovati hiperglikemiju (povišen šećer u krvi) i glukozuriju (glukoza u mokraći). Povišene razine nekih oblika kroma, poput Cr(VI), mogu biti kancerogene.	0,4-0,6 µg/L

Određeni problem kod metalnih implantata je trajnost zbog izrazitog korodiranja. Promjene pH vrijednosti tjelesnih tekućina su male i kreću se između 7,0 i 7,35. pH vrijednost tvrdog tkiva u koje je materijal implantiran smanjuje se na približno 5,2, a zatim se oporavlja na 7,4 unutar 2 tjedna. Na mjestu ozljeda pH vrijednost tjelesnih tekućina postaje kisela. [14,15]

5.1.1.1. *Nehrđajući čelici*

Za ortopedске implantate najviše se koriste austenitni nehrđajući čelici navedeni u tablici 5. Austenitni nehrđajući čelici posjeduju kubičnu plošno centriranu (FCC) kristalnu rešetku čime je osigurana njihova visoka deformabilnost. Mikrostruktura ovih čelika je potpuno austenitna ili austenitna s malim sadržajem δ -ferita (5-10 %). δ -ferit smanjuje opasnost od stvaranja toplih pukotina pri zavarivanju, ali otežava toplu obradu čelika.

Zahtjevi postavljeni na kemijski sastav austenitnih nehrđajućih čelika su:

- što niži maseni udio ugljika ($\leq 0,08\%$) radi smanjenja opasnosti od nastanka Cr_{23}C_6 karbida koji uzrokuju interkristalnu koroziju
- što viši maseni udio kroma ($> 18\%$) kako bi se povećala otpornost na koroziju
- što viši maseni udio nikla ($> 8\%$) jer je Ni gamageni element koji, kako bi došlo do stvaranja austenitne mikrostrukture, mora nadvladati alfa-geno djelovanje Cr
- legiranje s Ti, Nb ili Ta čime se potiče povećana otpornost na interkristalnu koroziju
- povišen maseni udio dušika (0,2 – 0,4%) čime se povećava čvrstoća i otpornosti na rupičastu te napetosnu koroziju
- legiranje molibdenom (do 2%) kako bi se smanjio nastanak rupičaste korozije smanjujući stvaranje kromovih karbida na račun Mo-karbida.

Važnija svojstva austenitnih nehrđajućih čelika jesu:

- nisu magnetični
- tijekom zavarivanja u njima zaostaju veće napetosti i deformacije nego kod feritnih čelika
- izvrsna plastičnost
- imaju jako dobru otpornost prema puzanju ako temperatura primjene naraste iznad $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ako su legirani s Mo, W i V)
- posjeduju visoku žilavost
- imaju vrlo visoku korozijsku otpornost
- visok omjer čvrstoće i mase
- vrlo dobra svojstva pri sniženim temperaturama

- austenitna mikrostruktura im je postojana od solidus temperature pa do duboko ispod sobne temperature
- nemaju mogućnost usitnjavanja zrna
- pri zavarivanju ne dolazi do povećanja zrna u ZUT-u

Austenitni čelici nemaju faznih transformacija, ne mogu se zakaliti ili poboljšati. Primjenjuju se najčešće u rastopno žarenom i gašenom stanju.

Općenito, biokompatibilnost nehrđajućeg čelika je dobra, ali manje zadovoljavajuća od ostalih tradicionalnih metala zbog bržeg korodiranja u fiziološkom okruženju koje dovodi do oslobađanja toksičnih kromovih Cr^{3+} i niklovihi Ni^{2+} iona. Čvrstoća i otpornost na trošenje ovih čelika također su relativno niske što dovodi do mogućeg odbacivanja implantata nakon nekog vremena. Ovo su tipični razlozi koji ograničavaju njihovu primjenu za trajne implantate na mjestima velikog opterećenja. Zbog niske cijene u usporedbi s drugim legurama, nehrđajući čelik oznake X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) često se primjenjuje za implantate za fiksiranje kao što su ortopedske pločice, vijci za kosti i intramedularni čavli koji privremeno spajaju dva komada tkiva zajedno i uklanjaju se nakon cijeljenja. Ovaj nehrđajući čelik može se koristiti i u trajnim implantatima kod kojih ne dolazi do velikih opterećenja kao što su ramena. [11,14,16,17]

Tablica 5. Maseni udjeli pojedinih kemijskih elemenata u austenitnim nehrđajućim čelicima za ortopedске implantate [18]

Kemijski element	18Cr-14Ni-2.5Mo (F138)	22Cr-13Ni-5Mn (F1314)	21Cr-10 Ni-3Mn2.5 Mo (F1586)	23Mn-21Cr-1Mo (F2229)
C	0,03 (max)	0,03 (max)	0,08 (max)	0,08 (max)
Mn	2,00	4,00-6,00	2,00-4,25	21,00-24,00
S	0,01 (max)	0,01 (max)	0,01 (max)	0,01 (max)
Cr	17,0-19,0	20,5-23,5	19,5-22,0	19,0-23,0
Ni	13,0-15,0	11,5-13,5	9,0-11,0	0,005 (max)
Mo	2,25-3,00	2,00-3,00	2,00-3,00	0,50-1,50
P	0,025 (max)	0,025 (max)	2,000-3,000	0,050 (max)
Si	0,75 (max)	0,75 (max)	0,75 (max)	0,05 (max)
N	0,01 (max)	0,20-0,40	0,25-0,50	0,85-1,00
Cu	0,50 (max)	0,50 (max)	0,25 (max)	0,25 (max)
Nb	-	0,10-0,30	0,25-0,80	-
V	-	0,10-0,30	-	-

5.1.1.1.1. Čelik oznake X2CrNiMo17-12-2 (316L)

Daljnji razvoj X12CrNi18-8 nehrđajućeg čelika učinjen je dodavanjem Ni. Utvrđeno je da se korozijska otpornost povećava kada se doda Ni, pa se dobiva X5CrNiMo17-12-2 čelik. Nakon toga je ustanovljeno da ugljik uzrokuje stvaranje kromovih karbida koji se nalaze na granicama zrna i dovode do nastanka lokalne korozije. Dakle, smanjenjem sadržaja ugljika poboljšana je otpornost na koroziju nehrđajućeg čelika i time je uveden X2CrNiMo17-12-2 čelik čiji je sastav prikazan u tablici 6. Dugi niz godina, ovaj je čelik upotrebljavan za medicinske uređaje i implantate

koji se koriste u liječenju trauma, slika 11. Također se ističe zbog svojih klinički prihvaćenih mehaničkih i triboloških svojstava. Ima odličnu duktilnost te se lako može proizvesti i obraditi.

Mehanička i fizikalna svojstva prikazana su u tablici 7.

Čelik X2CrNiMo17-12-2 ima zadovoljavajuću biokompatibilnost i dokazanu uspješnu primjenu u implantatima. Do sada je ovaj čelik najčešće korištena legura u ortopedskim implantatima zbog niske cijene, prihvatljive biokompatibilnosti i dobrih mehaničkih svojstva. Međutim, istraživanja su pokazala visoki rizik od oslobađanja niklovih iona u ljudskom tijelu, koji su posljedica korozije ovog nehrđajućeg čelika tokom zacjeljivanja kostiju, što može uzrokovati ozbiljne štetne učinke na ljudsko zdravlje. Iz tog razloga odobren je za primjenu samo u kratkoročnim, odnosno privremenim implantatima. [14]

Tablica 6. Kemijski sastav čelika X2CrNiMo17-12-2

Maseni udio, %								
C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
≤0,03	≤2,0	≤0,75	≤0,045	≤0,03	16-18	2-3	10-14	≤0,10



Slika 11. Primjeri primjene čelika X2CrNiMo17-2-2 za implantate u koljenu (a) i gležnju (b)
[14]

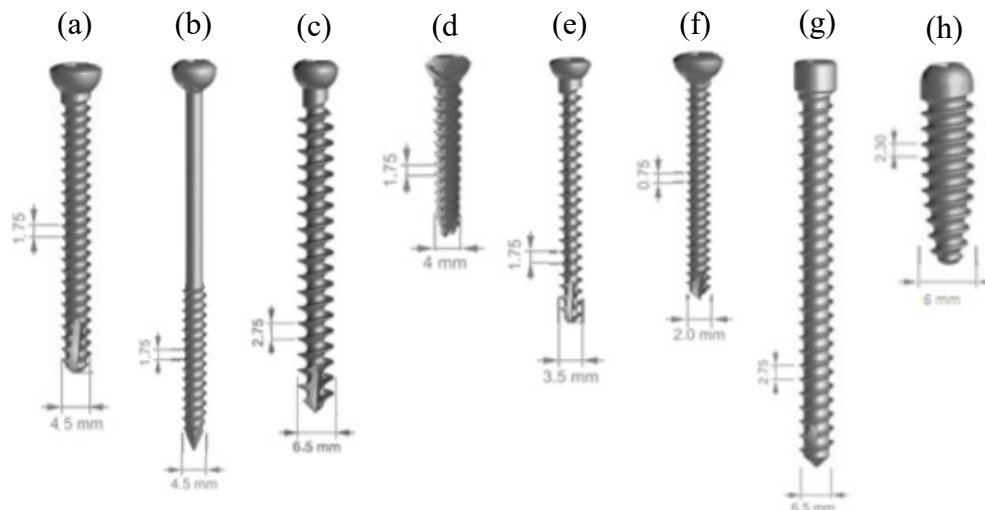
Tablica 7. Mehanička i fizikalna svojstva čelika X2CrNiMo17-12-2 [19]

Mehanička svojstva	Pridružene vrijednosti
Tvrdoća HB	≤ 217
$R_{p0,2}$, N/mm ²	170
R_m , N/mm ²	485
Istezljivost A , %	40
Modul elastičnosti E , GPa	193
Fizikalna svojstva	Pridružene vrijednosti
Gustoća ρ , g/cm ³	8,0
Specifični toplinski kapacitet c_p , J/kgK	500
Toplinska vodljivost λ , W/mK	16,3

5.1.1.1.2. Čelik oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM)

Austenitni čelik oznake X2CrNiMo18-15-3 (316LVM) modificirana je verzija čelika X2CrNiMo17-12-2 s niskim udjelom ugljika te visokim udjelom nikla i molibdena. Tali se u vakuumu kako bi se postigle visoke razine čistoće. Ima izvrsnu kemijsku postojanost u fiziološkim okruženjima i otpornost na opću, interkristalnu te jamičastu koroziju zbog poboljšanog kemijskog sastava i mikrostrukture bez ferita. Ovaj čelik ima bolja mehanička svojstva nakon hladnog oblikovanja. Njegova medicinska primjena uključuje ortopedske žice, zatike, vijke, femoralne glave, acetabulume, umjetni kuk i koljeno, ortopedske pločice, katetere i dentalne implantate. Najviše se koristi u ortopediji i traumatologiji za medicinske vijke, slika 12. Također se koristi u kardiovaskularnom području za srčane stentove te za kirurške instrumente - krvne lancete, laparoskopske troakare itd. Postoji uvjerenje da se kod ovog nehrđajućeg čelika stvara površinski sloj koji štiti tijelo domaćina od reakcija na sadržaj nikla u čeliku.

Mehanička i fizikalna svojstva ovog čelika prikazana su u tablici 8. [20,21]



Slika 12. Vrste ortopedskih vijaka – (a) kortikalni, (b) kubni, (c) spužvasti, (d) kanulirani, (e) brodski, (f) za male kosti, (g) blokirajući, (h) interferentni vijak [20]

Tablica 8. Mehanička i fizikalna svojstva čelika X2CrNiMo18-15-3 [18,22]

Mehanička svojstva	Pridružene vrijednosti
Tvrdoća HB	175
$R_{p0,2}$, N/mm ²	190–690
R_m , N/mm ²	490–1350
Istezljivost A , %	12–40
Modul elastičnosti E , GPa	188±3
Fizikalna svojstva	Pridružene vrijednosti
Gustoća ρ , g/cm ³	8,0
Specifični toplinski kapacitet c_p , J/kg°C	485
Toplinska vodljivost λ , W/m°C	14

5.1.1.1.3. Austenitni nehrđajući čelik bez nikla (ASTM F2229)

Nehrđajući čelici koji sadrže nikal potencijalno su alergeni ili kancerogeni. Ovi čelici ne predstavljaju opasnost osim ako ne dođe do njihove korozije, odnosno ako visoke koncentracije niklovih iona ne počnu međusobno djelovati s tkivom. Međutim, korozija nehrđajućih čelika koji

sadrže nikal neizbježna je u tjelesnoj tekućini. Upalne i alergijske reakcije na metal, posebice na nikal, javljale su se kod pacijenata s ortopedskim, zubnim i drugim implantatima od nehrđajućeg čelika. Prvo izvješće o alergijskoj reakciji na ortopedski implantat opisuje ekcematozni osip u području ortopedske pločice. Kasnije su dokumentirana brojna slična opažanja sa simptomima nelagode, eritema, otekline i promjena na koži u području implantata. Osim toga, neki pacijenti su pokazivali opću nelagodu, umor ili slabost. Većina slučajeva uključivala je implantate proizvedene od legura koje sadrže nikal i kobalt. Ustanovljeno je da se zamjenom nikla s visokom koncentracijom dušika može poboljšati biokompatibilnost X2CrNiMo17-12-2 čelika. Dušik djeluje kao stabilizator austenitne faze umjesto opasnog nikla.

Austenitni nehrđajući čelik bez nikla pokazao se više otpornim na jamičastu koroziju, koroziju u procijepu i trošenje od konvencionalnog X2CrNiMo17-12-2 nehrđajućeg čelika. Osim toga, ima i veću dinamičku izdržljivost i tvrdoću, bolja mehanička svojstva pri povišenim temperaturama te veću čvrstoću i žilavost pa je time idealan za ortopedske i dentalne implantate. [14,23]

5.1.1.2. Kobaltove legure

Co-Cr legure su izvorno razvijene za zrakoplovne motore i toplinski otporne materijale. Co-Cr legure pokazuju izvrsna mehanička svojstva kao što su čvrstoća i žilavost, livljivost, otpornost na koroziju i trošenje. Njihova otpornost na koroziju bolja je od one nehrđajućih čelika. Njihova otpornost na trošenje bolja je od one nehrđajućih čelika i titanijevih legura; ali su im plastičnost i obradivost slabije. Legura se sastoji od osnovnog metala – kobalta i legiranih elemenata – Cr, Mo, W, C i Ni.

Uloge legiranih elemenata navedene su u tablici 9.

Tablica 9. Uloge različitih legiranih elemenata u kobaltovim legurama [14]

Legirni element	Uloga u kobaltovoj leguri
Cr	povećava otpornost na trošenje i koroziju
Ni	povećava otpornost na koroziju, čvrstoću i livljivost
Mo	povećava otpornost na koroziju i čvrstoću
C	povećava otpornost na trošenje i livljivost
W	povećava čvrstoću, ali snižava dinamičku izdržljivost i otpornost na koroziju

Kobalt ima dvije alotropske modifikacije. Na temperaturi nižoj od 417 °C kobalt ima gusto slaganu heksagonsku (HCP) rešetku (alfa-modifikacija) koja se zatim na višim temperaturama transformira u kubičnu plošno centriranu (FCC) rešetku (beta-modifikacija), a koja ostaje postojana do temperature tališta od 1495 °C.

Četiri su vrste kobaltonih legura koje se primjenjuju u implantatima: lijevana CoCrMo-legura (ASTM F75), kovana CoCrMo-legura (ASTM F799), kovana legura CoCrW_{Ni} (ASTM F90) i kovana legura CoNiCrMo (ASTM F562).

Odljevci od legure ASTM F75 odlikuju se prikladnom proizvodnom fleksibilnošću i niskim početnim troškovima. Međutim, ovi odljevci imaju dosta nepovoljnih značajki poput grubozrnate mikrostrukture, nejednolikih mikrostrukturnih segregacija, niske vlačne čvrstoće i dinamičke izdržljivosti te sklonosti prema stvaranju i širenju pukotina. Ukoliko se ovi nedostaci žele nadvladati, potrebno je implantate proizvoditi od toplo kovane CoCrMo-legure.

Legura ASTM F799, modificirana verzija prethodne legure, mehanički se obrađuje vrućim kovanjem do konačnog oblika. Vruće kovana legura ima sitnozrnatu mikrostrukturu i heksagonalnu zbijenu kristalnu rešetku, dvostruko veću dinamičku izdržljivost, granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću od lijevane legure sličnog sastava.

Legura ASTM F90 je kovana legura CoCrW_{Ni} s dodatkom W i Ni radi poboljšanja obradivosti i svojstava izrade. Nakon što se podvrgne hladnoj obradi, dinamička izdržljivost, granica razvlačenja i vlačna čvrstoća značajno se poboljšavaju.

Vlačna čvrstoća hladno obrađene i dozrijevanje legure ASTM F562 doseže vrijednost i do 1795 N/mm² što je najviša čvrstoća od svih legura za implantate.

CoCrMo-legure često se koriste u medicinskim implantatima poput proteza koljena, kukova, ramena, laktova, zapešća, gležnjeva, prstiju i kralježnice zbog svoje visoke otpornosti na trošenje, visoke tvrdoće i čvrstoće, visoke kvalitete polirane površine koja povećava otpornost na jamičastu koroziju i koroziju u procijepu te izvrsne dinamičke izdržljivosti u korodirajućim medijima.

Tablica 10 uspoređuje mehanička svojstva Co-legura i nehrđajućeg čelika 23Mn-21Cr-1Mo (ASTM F2229).

Glavni nedostaci ovih legura su niska duktilnost, visoka gustoća (9,8 g/cm³), visoka cijena i skupi procesi izrade. Ovi nedostaci ograničavaju širu upotrebu Co-legura u medicinskim implantatima. Još jedan problem vezan uz primjenu kobaltonih legura jest otpuštanje otrovnih metalnih čestica. Iako su Co, Cr i Ni klasificirani kao visokotoksični elementi, CoCrMo-legura pokazala je izrazitu biokompatibilnost zbog svoje visoke otpornosti na koroziju koja ograničava oslobađanje iona otrovnih elemenata, ali dugoročni kontakt metal-metal ipak dovodi do stvaranja metalnih čestica

trošenja iz kojih se oslobađaju ioni kobalta i kroma te transportiraju i apsorbiraju u kosti, krv, limfno tkivo i druge organske sustave uzrokujući teške toksične, upalne i imunološke reakcije tkiva kao što su metaloza i odumiranje tkiva. Jedino rješenje za problem metal-metal tribološkog para je smanjenje količine čestica trošenja. Stoga postoji potreba za netoksičnom, nealergenizirajućom i biokompatibilnom CoCrMo-legurom s poboljšanom otpornošću na trošenje. Usprkos tome, CoCrMo-legura i dalje je najpopularnija legura koja se koristi za proteze kuka i koljena. [11,14,15,17,24,25]

Tablica 10. Usporedba mehaničkih svojstava Co-legura i čelika 23Mn-21Cr-1Mo [14]

Materijal	$R_{p0,2}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	R_d N/mm ²	Tvrdoća HRC	Istezljivost %
Kobaltove legure	450-1610	650-1900	200-950	47	12-50
23Mn-21Cr-1Mo (ASTM F2229)	586-1551	931-1731	650	43-50	12-52

5.1.1.3. Komercijalno čisti titanij i titanijeve legure

Titanij je polimorfan metal koji, kao i prethodno spomenut kobalt, ima alotropske modifikacije kristalne rešetke. α -titanijem nazivamo alotropsku modifikaciju koju titanij posjeduje na sobnoj temperaturi, a opisuje ju heksagonalna gusto slagana (HCP) kristalna rešetka. Na temperaturi od 885 °C dolazi do transformacije HCP rešetke u kubičnu prostorno centriranu (BCC) kristalnu rešetku. Ova alotropska modifikacija naziva se β -titanij i zadržana je sve do temperature tališta.

Komercijalno čisti titanij (engl. *commercially pure* - CP) je tvrdi metal sivo-bijele boje. Otporan je na koroziju zbog stvaranja površinskog oksidnog sloja i kao takav je postojan u raznim kiselinama, osim u H₃PO₄, HF i koncentriranoj H₂SO₄ kiselini te lužinama. Njegova granica razvlačenja varira od 170 do 480 N/mm² kao posljedica varijacija raznih intersticijskih elemenata od kojih su najvažniji kisik i željezo. Međutim, zbog visoke topljivosti kisika i dušika, koji su intersticijski elementi, dolazi do oksidacije pri zagrijavanju. Osim toga, otvrdnuće površine rezultat je difuzije O i N u površinske slojeve pri čemu dolazi do nastanka α -sloja. Taj površinski otvrdnuti sloj snižava duktilnost i dinamičku izdržljivost te se mora eliminirati određenim mehaničkim postupkom.

Titanijeve legure dijele se s obzirom na prisutnost α - i β -faze u mikrostrukturi na sobnoj temperaturi. Prema tome postoje α -legure (i približno α -legure) te ($\alpha+\beta$)- i β -legure. Sadržaj α i β

faze kao i temperatura α/β -prekristalizacije mogu se varirati dodavanjem legiranih elemenata. Pod nazivom α -stabilizatori podrazumijevaju se elementi čija prisutnost povisuje temperaturu α/β -prekristalizacije stabilizacijom α -faze. Navedeni elementi su Al, O, N, i C. S druge strane, β -stabilizatori su elementi koji utječu na temperaturu α/β -prekristalizacije na način da ju snižavaju te posljedično tome stabiliziraju β -fazu na nižim temperaturama. Podjela β -stabilizatora uključuje β -izomorfne elemente (Mo, V, Nb i Ta) čija je karakteristika visoka topljivost u samom titaniju i β -eutektoidne elemente (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu) koji imaju ograničenu topljivosti te stvaraju intermetalne spojeve. Neutralni elementi, koji nemaju utjecaj na temperaturu α/β -prekristalizacije, su kositar i cirkonij. Oni su svejedno česti legirni elementi jer doprinose povećanju čvrstoće. Dosad α -legure i približno α -legure nisu korištene u ortopedskim implantatima zbog njihove niske čvrstoće i duktilnosti u usporedbi s ($\alpha+\beta$)- i β -legurama, iako imaju dobra svojstva na povišenim temperaturama.

($\alpha+\beta$)-legure nisu otporne na puzanje i zbog toga se ne smiju dugo zadržavati na povišenim temperaturama, mogu se toplinski obraditi te očvrnuti rastopnim žarenjem i dozrijevanjem do srednje visokih čvrstoća. Ove legure imaju bolju oblikovljivost od α -legura. ($\alpha+\beta$)-legura oznake TiAl6V4 najvažnija je i najviše korištena titanijeva legura za ortopedske implantate zbog izvrsnih mehaničkih svojstva i odlične obradljivosti. Njezina varijanta TiAl6V4 ELI (engl. *Extra low interstitials - ELI*) je legura s niskim udjelom kisika (< 0,13 %), koju karakterizira visoka lomna žilavost i otpornost pri niskim temperaturama te je zbog toga veoma zastupljena u proizvodnji ortopedskih implantata.

U tablici 11 prikazana je usporedba mehaničkih svojstava komercijalno čistog titanija i titanijeve legure TiAl6V4.

Tablica 11. Usporedba mehaničkih svojstava CP Ti i TiAl6V4 legure [14]

Materijal	$R_{p0,2}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	R_d N/mm ²	Tvrdoća HB	Istezljivost %
CP Ti	172-480	241-550	120-275	121-245	15-24
TiAl6V4	827	896	250-300	277-360	10

β -legure imaju visok sadržaj β -faze s BCC kristalnom rešetkom. Samim time su, u usporedbi s α -legurama i ($\alpha+\beta$)-legurama, osjetljivije na toplinsku obradu, imaju bolju žilavost i duktilnost u žarenom stanju i bolje su oblikovljive. Neke od značajki β -legura su njihova dobra prokaljivost i zavarljivost, visoka lomna žilavost, dobra otpornost prema rastu pukotina i ograničena

primjenjivost na temperaturama do 370 °C zbog pojave puzanja. Toplinskom obradom ostvaruje se visoka čvrstoća β -legura. Visoka čvrstoća ovih legura može se postići hladnom deformacijom. Važniji nedostatak β -legura je njihova krhkost na sniženim temperaturama i povišena gustoća zbog određenog sadržaja β -stabilizatora - Cr, Mo, V i Nb.

U tablici 12 navedena je primjena titanija i njegovih legura u različitim područjima medicine.

Tablica 12. Primjena titanija i njegovih legura u različitim područjima medicine [26]

Područje medicine	Uređaj	Titanij i njegove legure
Ortopedija	fiksator kralježnice, ortopedske pločice, žice, vijci, čavli, umjetni kuk	CP Ti, TiAl6V4, TiAl6Nb7 CP Ti, TiAl6V4, TiAl6Nb7 TiAl6V4, TiAl6Nb7; TiMo15Zr5Al3; TiAl6Nb2Ta1Mo0,8
Kardiovaskularno područje	umjetno srce, srčani elektrostimulator, umjetni srčani zalistak, stent	CP Ti CP Ti, TiAl6V4 TiAl6V4 Ti-Ni
Stomatologija	zubni implantat, zubne krunice, mostovi, kopče ortodonska retencija	CP Ti, TiAl6V4, TiAl6Nb7 CP Ti, TiAl6Nb7 Ti-Ni, Ti-Mo
Kirurgija	kirurški instrumenti (skalpel, škare, bušilica), kateter	CP Ti Ti-Ni

Implantati na bazi titanija i njegovih legura izvrsno se integriraju s tkivom domaćina formiranjem koštanih minerala na površini kostiju. Ove legure imaju veću otpornost na koroziju, bolju biokompatibilnost, niži modul elastičnosti i dvostruko su lakše od nehrđajućih čelika i legura na bazi Co. Međutim, u usporedbi s nehrđajućim čelikom i legurom CoCrMo, legure na bazi Ti imaju manju otpornost na trošenje što je uzrokovano lakšom razgradnjom pasivnog površinskog sloja oksida u prisutnosti vanjskog opterećenja pa se titanijeve ($\alpha+\beta$)-legure uglavnom koriste za trup proteze kuka, a rjeđe za acetabularne komponente i femoralnu glavu. Zbog niske duktilnosti,

tvrdooe i vlačne ovrstoee, legure na bazi Ti ne preporuauju se za primjenu u ureaujima za fiksiranje kao što su ortopedske plooeice. Ipak, implantati na bazi Ti najbolji su izbor za pacijente koji su alergični na metale. Implantati izrađeni od titanija trebaju imati visoku kvalitetu površine jer je njegova dinamička izdržljivost vrlo osjetljiva na površinske uvjete i može se reducirati do 40 % zbog pojave zarez. Primjena titanija i njegovih legura djelomično je ograničena zbog visoke cijene njihove proizvodnje i prerade. [11,14,17]

5.1.2. Biokeramika

Postoje dvije skupine keramike za ortopedske implantate – bioinertna keramika i bioaktivna keramika.

Bioinertni keramički materijali posjeduju izvrsnu otpornost na trošenje, visoku tlačnu ovrstoću, odličnu kemijsku inertnost i biokompatibilnost. Bioinertna keramika izaziva minimalne reakcije živih tkiva jer podliježe malim fizikalnim ili kemijskim promjenama tijekom duljeg vremena unutar ljudskog tijela. Bioinertni keramički materijali obično se koriste za zglobne komponente u totalnim protezama zglobova, ali se ne primjenjuju u ureaujima za fiksaciju prijeloma zbog slabe duktilnosti. Primjeri bioinertne keramike su aluminij-oksidna keramika, cirkonij-oksidna keramika i silicij-nitridna keramika.

Bioaktivni keramički materijali mogu se izravno vezati s okolnim živim koštanim tkivima. Ti se keramički materijali češće primjenjuju kao premazi na ortopedskim implantatima nego noseve komponente zbog niske ovrstoee. Dva tipa bioaktivne keramike za ortopedske implantate su bioaktivno staklo i hidroksiapatit.

5.1.2.1. Aluminij-oksidna keramika

Aluminij-oksidna keramika (Al_2O_3) je najčešće korištena biokeramika zbog svoje visoke tvrdooe i tlačne ovrstoee, visokog tališta, visoke otpornosti na trošenje, niskog koeficijenta trenja i odlične kemijske postojanosti u anorganskim kiselinama. Visoka kemijska stabilnost ove keramike temelj je izvrsne biokompatibilnosti u fiziološkom okruženju. Ova svojstva proizlaze iz jakih ionskih i kovalentnih veza između Al^{3+} i O^{2-} iona. Ova keramika se proizvodi prešanjem i sinteriranjem na temperaturama 1500-1700 °C. Magnezijev oksid (MgO) dodaje se zbog ograničavanja rasta zrna tijekom sinteriranja. Aluminij-oksidna keramika uspješno se koristi u protezama koljena i kuka. Kao i većina keramike, aluminij-oksidna keramika ima osrednju vlačnu i savojnu ovrstoća, stoga se ne koristi u ureaujima za fiksiranje prijeloma.

5.1.2.2. Cirkonij-oksidna keramika

Cirkonij-oksidna keramika (ZrO_2) ima dvostruko veću vlačnu i savojnu čvrstoću od aluminijske oksidne keramike kao i bolja tribološka svojstva zbog sitnozrnate mikrostrukture s malo poroznosti. Modul elastičnosti cirkonij-oksidne keramike niži je od modula elastičnosti aluminijske oksidne keramike, ali je sličan modulu elastičnosti titanijevih legura. Karakterizira je izvrsna biokompatibilnost i popularna je alternativa aluminijskoj keramici zbog svojih superiornih svojstava, a time je i bolji materijal za femoralne glave u totalnim protezama kuka. Međutim, metastabilnost tetragonske kristalne rešetke na sobnoj temperaturi dovodi do spontane transformacije u monoklinsku rešetku u prisutnosti vode koja uzrokuje starenje ZrO_2 . Ova pojava može uzrokovati lom implantata. Starenje ZrO_2 ne može se izbjeći, ali se može minimizirati kontrolom proizvodnog procesa kako bi se smanjila veličina zrna, povećala gustoća, smanjila poroznost i izbjegla zaostala naprezanja.

U tablici 13 prikazana su mehanička i fizikalna svojstva cirkonij-oksidne keramike i prethodno spomenute aluminijske oksidne keramike.

Tablica 13. Mehanička i fizikalna svojstva aluminijske oksidne i cirkonij-oksidne keramike [14]

	Al_2O_3	ZrO_2
Gustoća ρ , g/cm ³	3,90-3,93	5,60-6,12
Tvrdoća HV	2000-2300	1300
Savojna čvrstoća, R_{ms} , N/mm ²	400-550	1200
Modul elastičnosti E , GPa	380	200
Lomna žilavost K_{Ic} , MPa m ^{1/2}	5-6	15

5.1.2.3. Silicij-nitridna keramika

Silicij-nitridna keramika (Si_3N_4) komercijalno se koristi u mnogim industrijama zbog visoke tvrdoće, otpornosti na toplinski umor, otpornosti na trošenje, dobre čvrstoće i lomne žilavosti. Također ima odličnu biokompatibilnost i smatra se da potiče rast stanica organizma. Ova povoljna svojstva čine silicij-nitridnu keramiku prikladnu za ortopedske implantate kao što su komponente ležajeva u protezama kuka i koljena. Glavni nedostatak ove keramike je površinska oksidacija osobito u prisutnosti vlage, koja dovodi do stvaranja površinskog sloja bogatog silicij-oksidom,

debljine nekoliko nanometara. Ti oksidirani slojevi mogu se s vremenom otkrhnuti što rezultira trošenjem implantata.

5.1.2.4. *Bioaktivno staklo*

Metalni ortopedski implantati mogu uzrokovati infekciju kostiju. Infekcija može dovesti do daljnjeg oštećenja kosti, ali i amputacije. Bioaktivno staklo koristi se kao prevlaka za poboljšanje i očvršćivanje veze između metala implantata i okolnog tkiva. Sadrži prirodno antibiotsko svojstvo koje omogućuje istovremeno zacjeljivanje i sprječavanje infekcije. Bioaktivno staklo predstavlja zdraviji i prirodniji materijal za implantaciju u odnosu na trenutno korištene metalne materijale. Ono inicira rast zdravog tkiva kako bi se popravila oštećenja koja su nastala uslijed prijeloma, degeneracije i/ili deformacije. Interakcija bioaktivnog stakla i fiziološkog okruženja uzrokuje istodobnu prirodnu degradaciju stakla i stvaranje novog koštanog tkiva. Bioaktivno staklo se razgrađuje u prisutnosti fizioloških tekućina dok stupa u interakciju s okolnim tkivom i time nastaju potrebni elementi za prirodno stvaranje kosti te se kost počinje formirati sloj po sloj na vrhu onoga što je bilo bioaktivno staklo. Glavna ograničenja koja su spriječila dominaciju bioaktivnog stakla u području ortopedije su niska duktilnosti i čvrstoća. Najistaknutiji predstavnici ove skupine biomaterijala su silikatna, fosfatna i boratna bioaktivna stakla kao i crna stakla.

5.1.2.5. *Hidroksiapatit*

Hidroksiapatit je bioaktivni materijal koji se koristi za liječenje oštećenih ili defektnih kostiju. Netoksičan je i pospješuje rast kostiju što dovodi do poboljšane fiksacije implantata. Sadrži kalcij i fosfat te je po svojem kemijskom sastavu sličan sastavu kosti. Može biti prirodan ili sintetički. Sintetički hidroksiapatit je jeftiniji i dostupniji, a omjer kalcija i fosfora mu je 1,67 dok za kosti taj omjer iznosi 1,65. Prednost hidroksiapatita je ta što je biokompatibilan i s mekim i s tvrdim tkivima. Hidroksiapatit se koristi kao bioaktivni premaz na implantatima kao što su totalne proteze kuka. Ključan faktor za uspjeh implantata premazanih hidroksiapatitom je stupanj poroznosti jer poroznost doprinosi rastu koštanog tkiva. Drugi važan čimbenik koji utječe na resorpciju hidroksiapatita je stupanj kristalnosti bioaktivnog materijala povezanog sa živim tkivima. Veći stupanj kristalnosti smanjuje brzinu resorpcije bioaktivnog materijala, a time i brzinu zacjeljivanja kosti. Hidroksiapatit ima ograničenu primjenu u protezama kuka i koljena zbog svoje krhkosti i loših mehaničkih svojstva – niske čvrstoće i lomne žilavosti.

U tablici 14 prikazana su mehanička svojstva hidroksiapatita i kortikalne kosti. [11,14,27,28]

Tablica 14. Mehanička svojstva hidroksiapatita i kortikalne kosti [14]

	Hidroksiapatit	Kortikalna kost
Modul elastičnosti E , GPa	80-120	1-20
Vlačna čvrstoća R_m , N/mm ²	40	50-150
Lomna žilavost K_{1c} , MPa m ^{1/2}	0,6-1	10-12

5.1.3. Polimeri

Polimeri se u ortopediji obično koriste kao interpozicijski materijali između površine implantata i kosti ili kao materijali za izradu proteza kuka i koljena. Za polimere su bitni nizak koeficijent trenja i visoka otpornost na trošenje, budući da se radi o tribološkom paru metal-polimer. Imaju dobra mehanička svojstva i dobru obradivost. Njihov sastav je veoma sličan prirodnim polimerima, primjerice kolagenu. Time se lako ostvaruje veza između prirodnih i sintetskih polimera.

5.1.3.1. Poli(metil-metakrilat) - PMMA

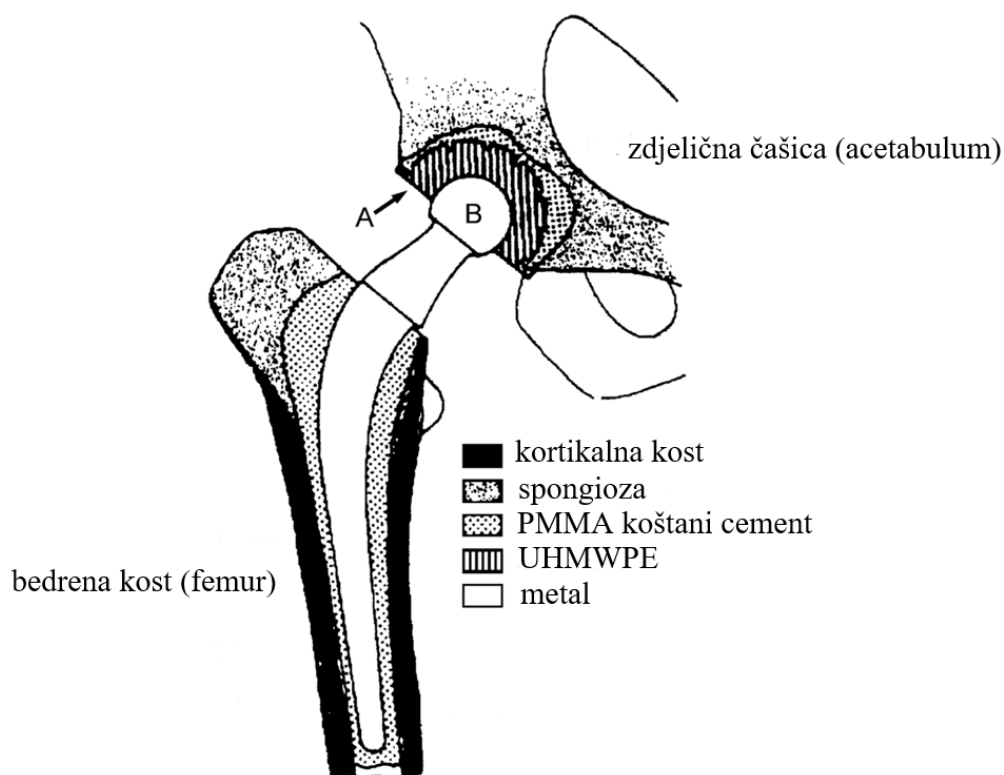
PMMA je plastomer nastao polimerizacijom metil metakrilata (MMA). Zbog svoje dobre obradivosti i biokompatibilnosti smatra se poželjnim materijalom za razne medicinske primjene iako je izvorno korišten za izradu pleksiglasa. Karakterizira ga visoka čvrstoća, niski modul elastičnosti, vrlo niska apsorpcija vode i toplinska stabilnost do 100 °C.

1936. godine Kulzer je otkrio da se koštani cement može dobiti miješanjem praškastog PMMA s tekućim MMA monomerom u prisutnosti benzoil peroksida (BP) na 100 °C. Ovo otkriće je kasnije dovelo do široke upotrebe PMMA kao koštanog cementa u protezama kuka i koljena, posebno za učvršćivanje femoralnog trupa na kost kod totalne proteze kuka i učvršćivanje femoralnih i tibijalnih komponenti na kost kod totalne proteze koljena. Međutim, koštani cement ima svoje nedostatke. Reakcija polimerizacije oslobađa veliku količinu topline i povisuje temperaturu koštanog cementa uzrokujući nekrozu susjedne kosti. Također, oslobađanje neizreagiranog monomera MMA može izazvati alergijske reakcije i hipotenziju zbog potencijalnih toksičnih učinaka na tijelo. Tijekom otvrdnjavanja koštanog cementa može doći do poroznosti koja negativno utječe na mehanička svojstva. Čestice trošenja koštanog cementa mogu međudjelovati s okolnim tkivima te izazvati upale ili oštetiti kost. Unatoč ovim nedostacima, koštani cement je klinički prilično raširen.

5.1.3.2. Polietilen izrazito visoke molekularne gustoće - UHMWPE

UHMWPE ima niski koeficijent trenja, visoku otpornost na trošenje, dobru žilavost, dobru kemijsku postojanost u korodirajućim medijima, izvrsnu biokompatibilnost i nisku cijenu. UHMWPE se klinički koristi u zglobnim implantatima više od 40 godina, posebice za acetabularne čašice u totalnim protezama kuka i tibijalne komponente u totalnim protezama koljena. Ovaj polimer u ortopedskim implantatima zamjenjuje tipični tribološki par metal-metal čije čestice trošenja često izazivaju osteolizu koja dovodi do popuštanja implantata i slabljenja kosti. Odlično se prilagođava obliku kosti, povećava površinu kontakta metal-polimer i smanjuje dodirni pritisak, a time reducira rizik od oštećenja ili propadanja implantata. Također se koristi za izradu artroskopskih alata/implantata zbog niske duktilnosti, visokog modula elastičnosti i dobre mazivosti. Najveći problem ovog polimera je niska otpornost na oksidaciju što rezultira smanjenjem čvrstoće, a time i trajnosti implantata. Međutim, utvrđeno je da se ovaj problem može riješiti stabilizacijom UHMWPE-a vitaminom E koji poboljšava otpornost na oksidaciju i čvrstoću.

Slika 13 prikazuje anatomiju totalne proteze kuka sa acetabularnom čašicom od UHMWPE-a.



Slika 13. Shematski prikaz anatomije totalne proteze kuka; (A) UHMWPE acetabularna čašica, (B) metalna femoralna glava [29]

5.1.3.3. Poli(eter-eter-keton) - PEEK

PEEK je plastomer sastavljen od kristalne i amorfne faze. Tipični udio kristalne faze injekcijsko prešanog biomedicinskog PEEK-a kreće se od 30 do 35 % i značajno je povezan s mehaničkim svojstvima. Zbog svoje kemijske strukture, ima odličnu stabilnost na visokim temperaturama, dobru otpornost na kemijsku i UV razgradnju te veću čvrstoću od mnogih metala. Iznimno je kemijski postojan na sve medije osim koncentrirane sumporne kiseline. Osim toga je i biokompatibilan, ima niski koeficijent trenja i visoku otpornost na abrazijsko trošenje. Ugljikom ojačani PEEK ima modul elastičnosti sličan modulu elastičnosti kosti, veću vlačnu čvrstoću, izvrsnu dinamičku izdržljivost i trajnost što ga čini prikladnim za trajne ortopedske implantate. Osim u ortopediji, biomaterijali na bazi PEEK-a danas su široko prihvaćeni i za primjenu na području kralježnice. [11,30,31]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja

Cilj eksperimentalnog dijela ovog rada je utvrđivanje kako se s promjenom pH-vrijednosti simulirane fiziološke otopine mijenja koncentracija iona otpuštenih iz čelika za ortopedske pločice.

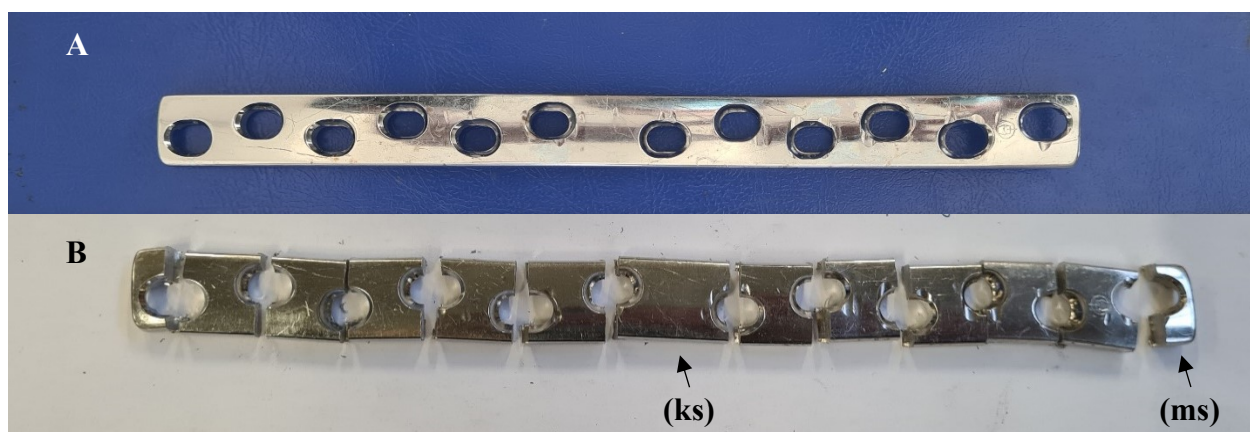
Eksperimentalni dio uključuje:

- analizu kemijskog sastava uzorka izrezanog iz ortopedske pločice nepoznatog sastava
- analizu mikrostrukture
- mjerenje mikrotvrdoće HV0,2
- ispitivanje korozijske postojanosti u simuliranoj fiziološkoj otopini

6.2. Materijal za ispitivanje

Sva ispitivanja su provedena na uzorcima izrezanim iz ortopedske pločice od nehrđajućeg čelika prikazane na slici 14 A. Ortopedska pločica je izrezana na potreban broj dijelova od kojih je jedan korišten za analizu kemijskog sastava (ks), jedan za analizu mikrostrukture (ms), a deset uzoraka je iskorišteno za uranjanje u simuliranu fiziološku otopinu, slika 14 B.

Uzorci su izrezani na tračnoj pili u Laboratoriju za alatne strojeve Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, slika 15.



Slika 14. Ortopedska pločica prije (A) i nakon (B) rezanja

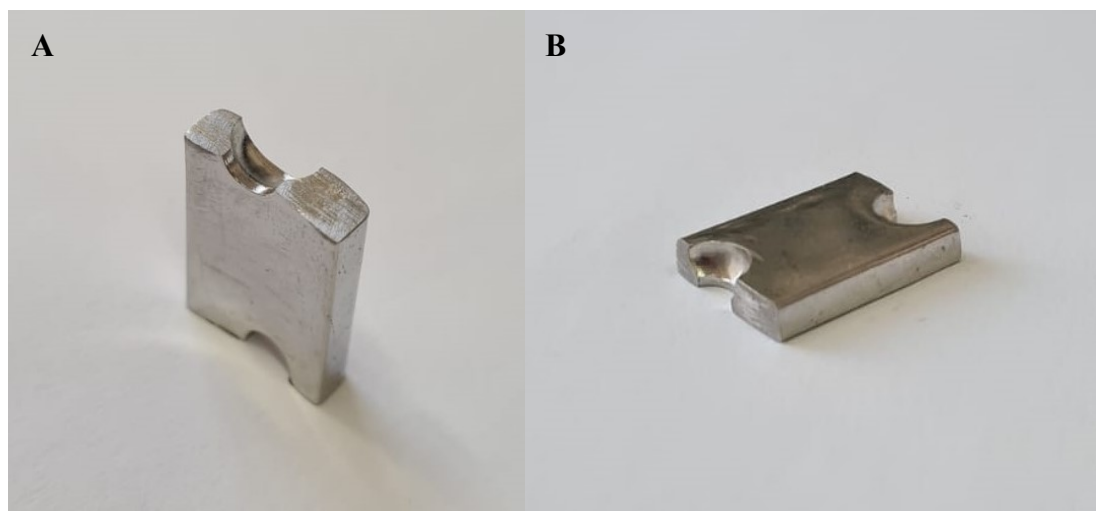


Slika 15. Izrezivanje uzoraka na tračnoj pili

6.3. Analiza kemijskog sastava

Kemijska analiza uzorka napravljena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Metoda kojom je provedena kemijska analiza je optička emisijska spektrometrija, a uređaj korišten u analizi je optički emisijski spektrometar GDS 850 A (LECO). Budući da je ortopedska pločica malo zaobljena, uzorak namijenjen za ispitivanje kemijskog sastava je isprešan, kako bi se prilagodio uređaju za optičku emisijsku spektrometriju, slika 16.

Rezultati analize kemijskog sastava uzorka prikazani su u tablici 15.



Slika 16. Uzorak izrezan iz ortopedske pločice prije (A) i nakon (B) prešanja

Tablica 15. Rezultati analize kemijskog sastava čelika za ortopedsku pločicu

Maseni udio elemenata, %										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Fe
0,04	0,58	1,38	0,015	0,006	17,84	2,75	13,87	0,06	0,05	ostatak

6.4. Analiza mikrostrukture

Prije same analize mikrostrukture uzorka provedena je priprema uzorka koja uključuje zalijevanje, brušenje, poliranje i nagrivanje. Površina pločice analizirana je u poliranom i nagrivenom stanju. Priprema i analiza uzorka provedene su u Laboratoriju za materijalografiju u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

6.4.1. Priprema uzorka za analizu mikrostrukture

6.4.1.1. Zalijevanje

Topli postupak zalijevanja uzorka u polimernu masu odvija se na pneumatskoj preši. Prvo se dvije mjerice polimernog praha pomiješaju s jednom mjericom tekućine. Zatim se uzorak stavi na dno kalupa, prelije pripremljenom smjesom i nakon toga stavi u prešu. Na slici 17 prikazan je uzorak u kalupu prije zalijevanja smjesom. Djelovanjem visokog tlaka i temperature smjesa prelazi u polimernu masu. Postupak prešanja traje desetak minuta, a nakon toga slijedi ohlađivanje metalografskog uzorka. Zalijevanje uzorka provodi se zbog lakšeg rukovanja uzorkom, postizanja uniformnog oblika radi daljnje pripreme uzorka i zaštite uzorka od vanjskih utjecaja.

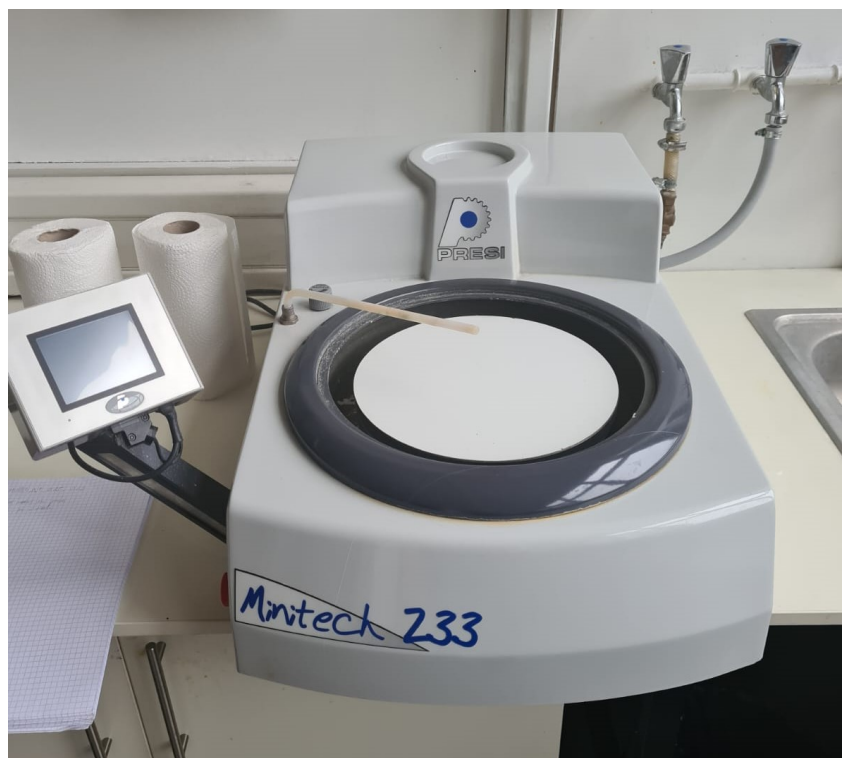


Slika 17. Uzorak ortopedske pločice u kalupu prije zalijevanja

6.4.1.2. Brušenje

Brušenje je provedeno na uređaju Presi Minitech 233, koji je prikazan na slici 18. Postupak se sastoji od postavljanja brusnih papira na rotacijsku plohu uređaja i brušenja brzinom vrtnje od 300 okretaja u minuti. Korišteni brusni papiri razlikuju se obzirom na veličinu abraziva. Počinje se s najgrubljim brusnim papirom te se dalje prelazi na sve finije.

Bitna stavka kod brušenja je hlađenje uzorka vodom kako ne bi došlo do zagrijavanja površine, a time i do promjena u samoj mikrostrukturi. Osim toga, voda odnosi abradirane čestice s površine papira. Brušenjem se nastoji eliminirati sloj nečistoća i nepravilnosti na površini uzorka.



Slika 18. Uređaj za brušenje uzorka Presi Minitech 233

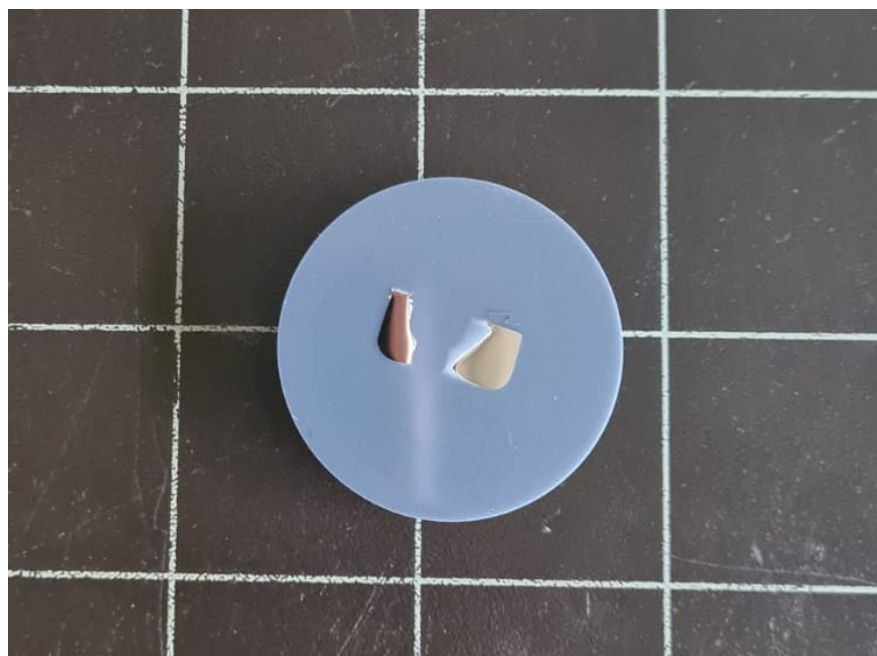
6.4.1.3. Poliranje

Postupak poliranja proveden je na uređaju Struers DAP-V prikazanom na slici 19. Poliranje je provedeno u dva koraka. U prvom koraku korištena je dijamantna pasta s promjerom abrazivnih čestica od 3 μm , a u drugom koraku dijamantna pasta s promjerom abrazivnih čestica od 0,03 μm . Poliranje se odvija pri brzini od 150 okretaja u minuti. I u fazi poliranja važno je hlađenje i podmazivanje uzorka koje se odvija lubrikantom. Poliranjem se postiže glatka i sjajna površina uzorka potrebna za daljnju analizu.

Na slici 20 prikazan je metalografski uzorak nakon poliranja.



Slika 19. Uređaj za poliranje uzorka Struers DAP-V



Slika 20. Metalografski uzorak s ispoliranom površinom

6.4.1.4. Nagrizanje

Budući da se radi o nehrđajućem čeliku, uzorak se nagriza elektrolitički. Postupak nagrizanja sastoji se od uranjanja uzorka u 10 %-tnu otopinu oksalne kiseline u trajanju od 90 sekundi pri čemu dolazi do kemijske reakcije na njegovoj površini. Parametri postupka nagrizanja su napon od 12 V i struja jakosti od 10 A. Nakon nagrizanja uzorak se ispiru vodom i, ako je potrebno, alkoholom. Nagrizanje se provodi radi isticanja mikrostrukture uzorka.

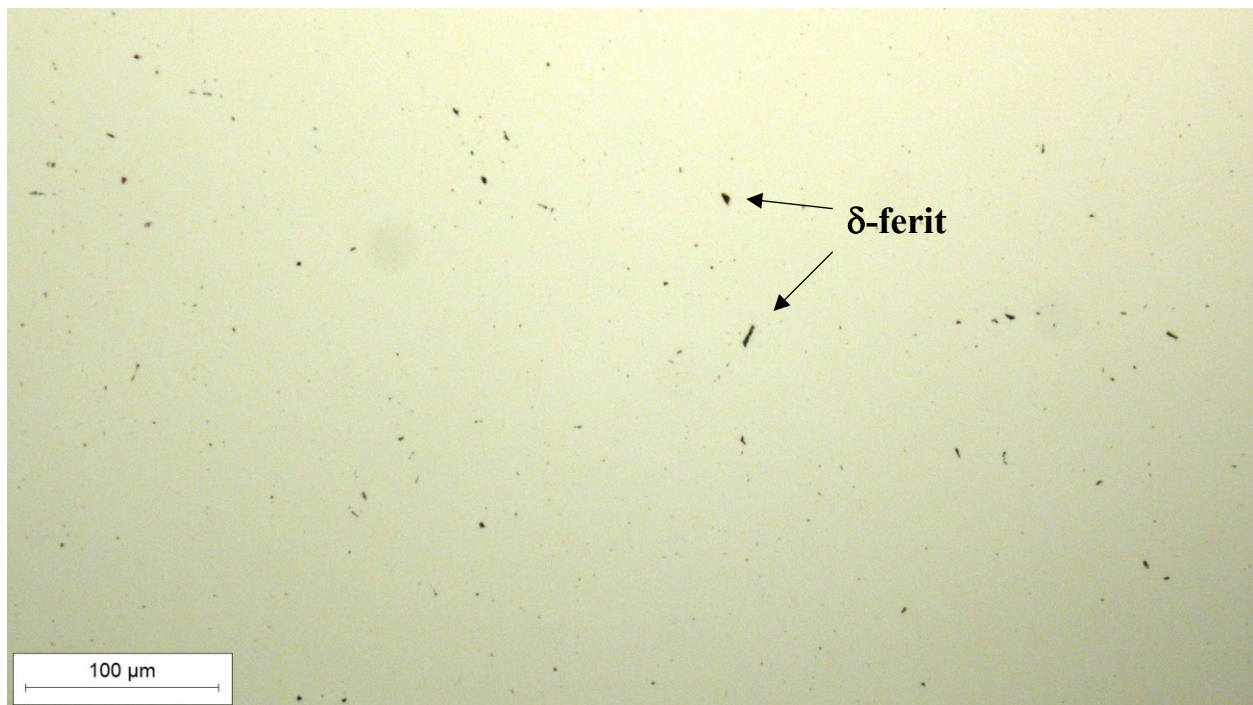
6.4.2. Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom

Instrument korišten u analizi mikrostrukture uzorka je svjetlosni mikroskop Olympus GX51, prikazan na slici 21. Uzorak je promatran i analiziran u poliranom i nagrizenom stanju.



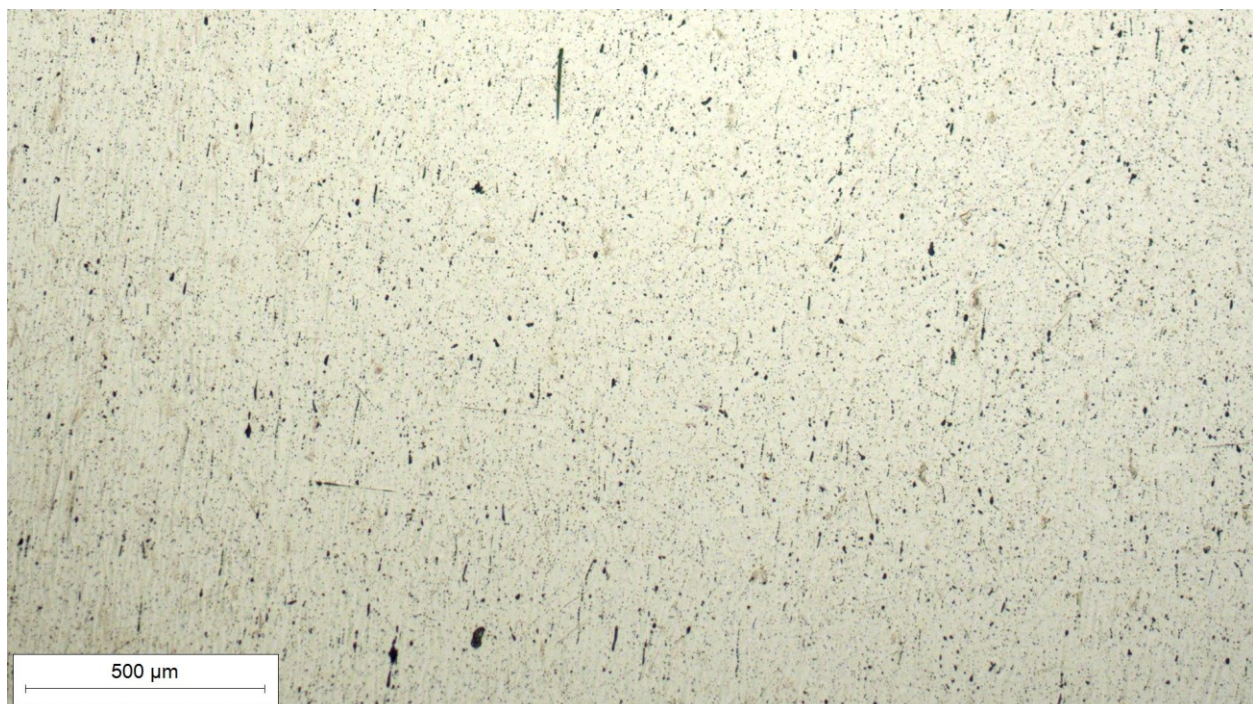
Slika 21. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Na slici 22 vidljiva je mikrostruktura nehrđajućeg čelika ortopedске pločice u poliranom stanju. Na površini uzorka mjestimice se vide nakupine delta-ferita.

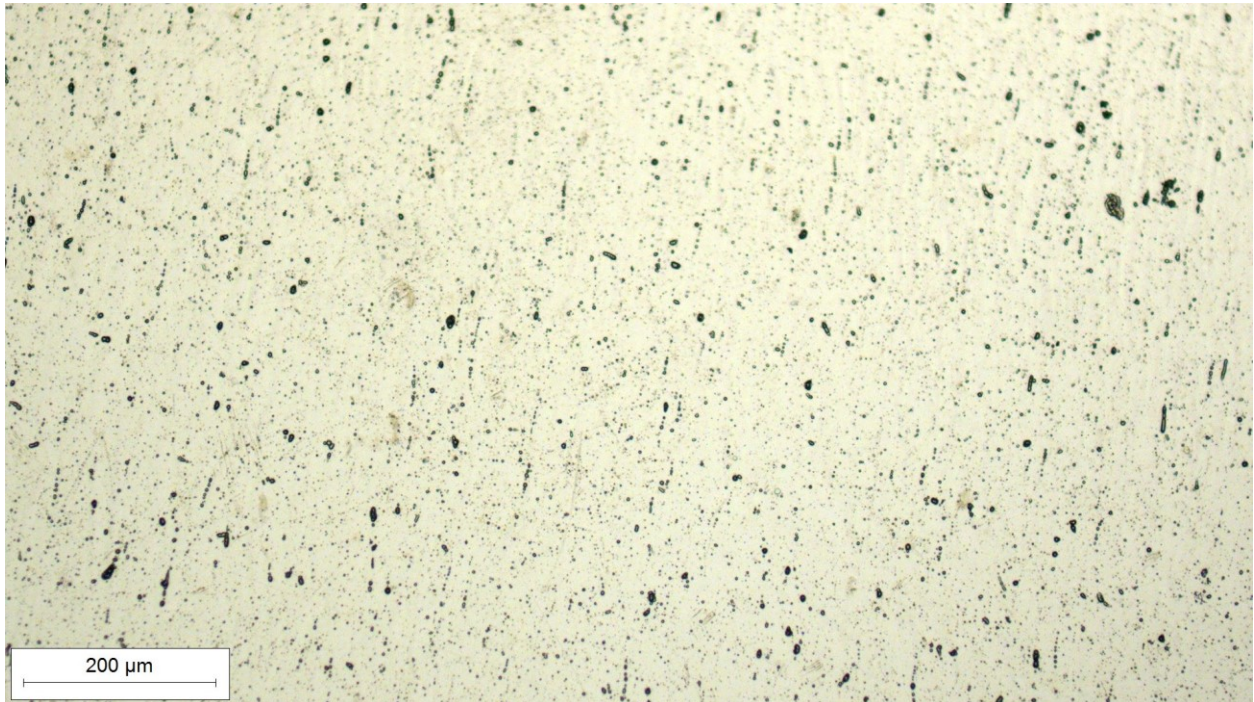


Slika 22. Mikrostruktura uzorka u poliranom stanju snimljena pri povećanju 200x

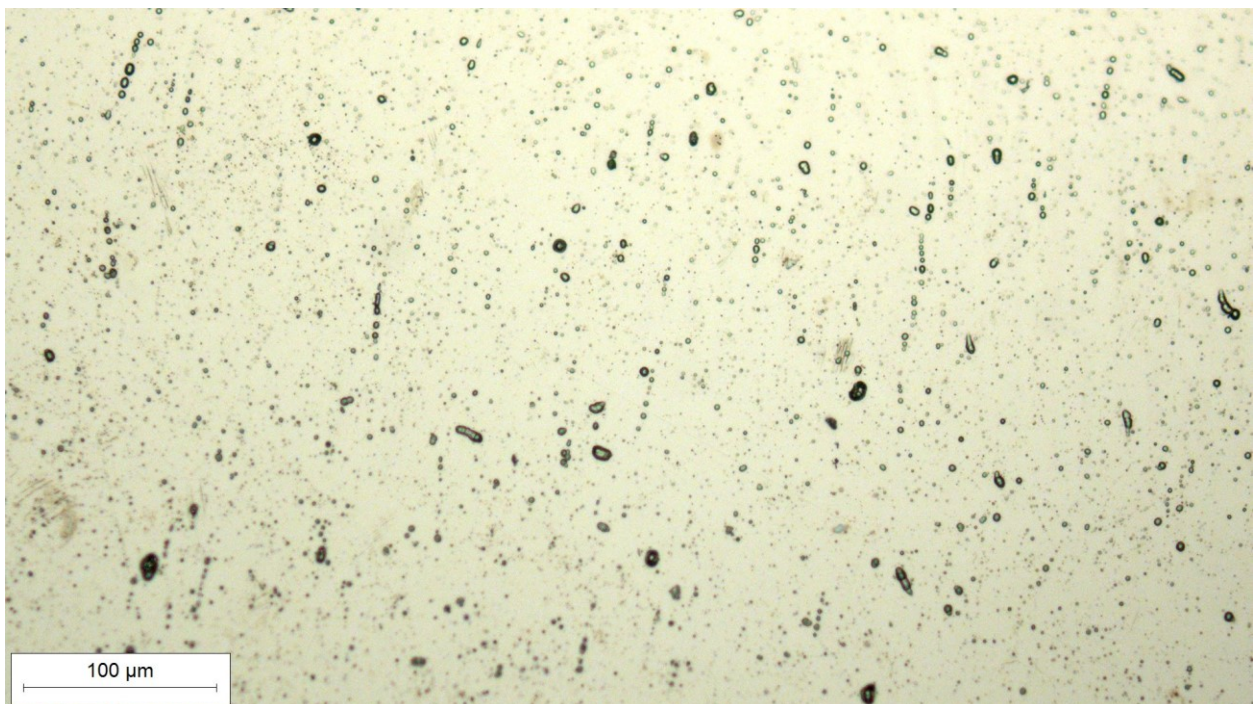
Na slikama 23, 24, 25 i 26 prikazana je mikrostruktura površine pločice u nagriženom stanju, snimljena pri raznim povećanjima. U nagriženom stanju jasnije se vidi delta-ferit. Kvantitativnom analizom pomoću programa ImageJ izmjeren je volumni udio delta-ferita od 5,48 %.



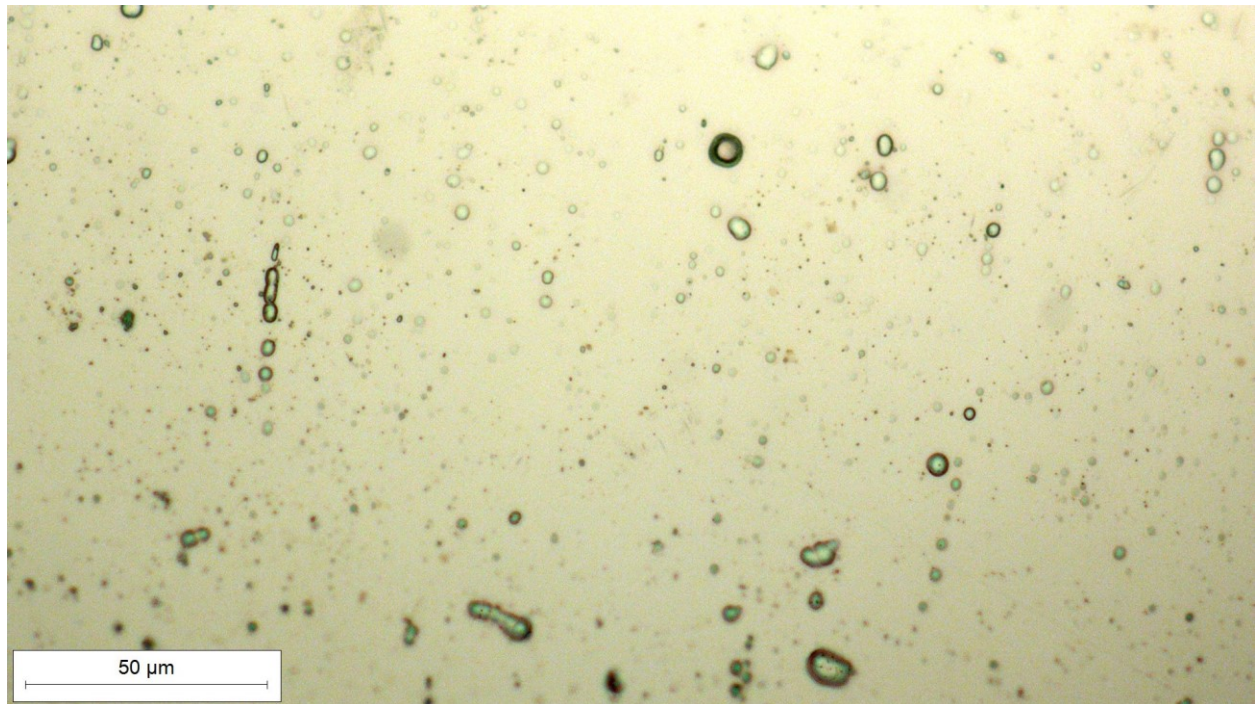
Slika 23. Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 50x



Slika 24. Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 100x



Slika 25. Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 200x



Slika 26. Mikrostruktura uzorka u nagriženom stanju snimljena pri povećanju 500x

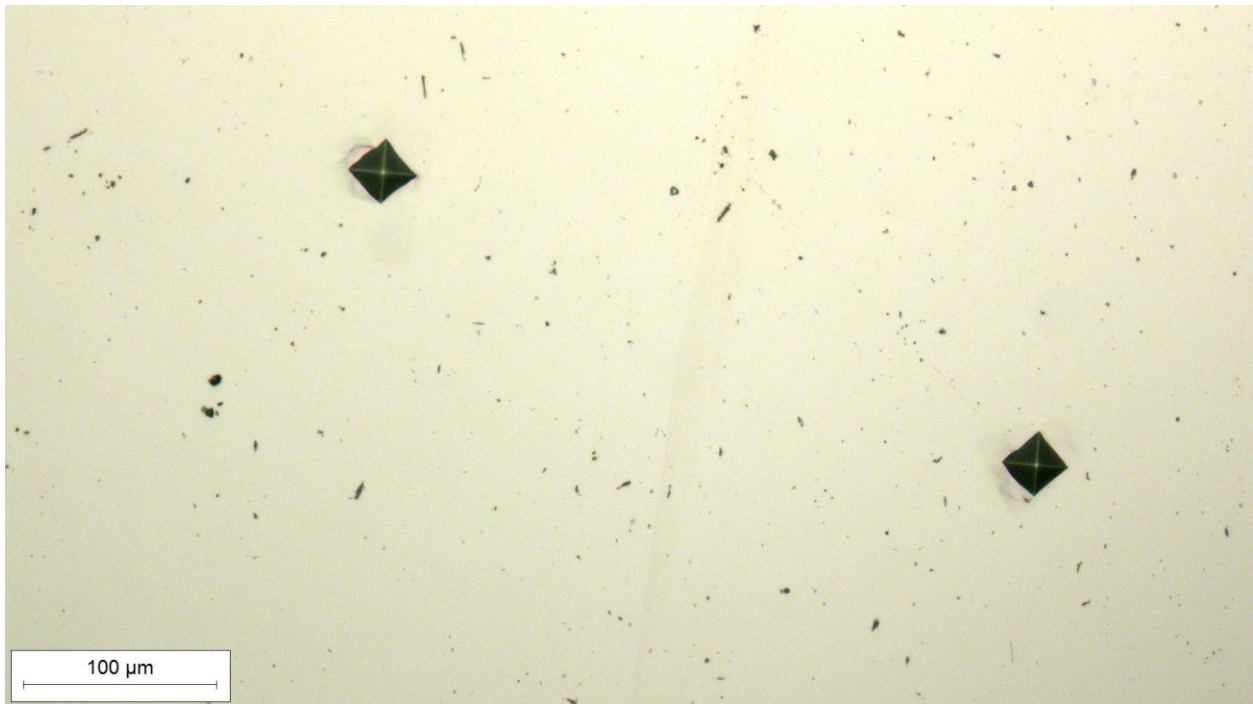
6.5. Mjerenje mikrotvrdoće HV0,2

Mjerenje mikrotvrdoće također je provedeno u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Mikrotvrdoća uzorka izmjerena je metodom po Vickersu na mikrotvrdomjeru PMT-3, slika 27. Postupak se sastoji od namještanja uzorka ispod indentora koji se zatim utiskuje na površinu uzorka u trajanju od otprilike 15 sekundi. Indentor je četverostrana dijamanantna piramida s vršnim kutom od 136° . Za opterećenje korišten je uteg od 200 g (HV0,2). Mikrotvrdoća uzorka dobivena je kao srednja vrijednost pet uzastopnih mjerenja.

Na slici 28 prikazani su otisci koje je dijamanantna piramida ostavila na poliranoj površini uzorka. Dobivene vrijednosti mikrotvrdoće HV0,2 kao i srednja vrijednost prikazane su u tablici 16.



Slika 27. Mikrotvrdomjer PMT-3



Slika 28. Prikaz otisaka tvrdoće na površini uzorka pod povećanjem 200x

Tablica 16. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće HV0,2

broj mjerenja	HV0,2
1.	423
2.	391
3.	391
4.	423
5.	423
srednja vrijednost	410

6.6. Ispitivanje korozijske postojanosti u simuliranoj fiziološkoj otopini

Kako bi se odredila korozijska postojanost materijala ortopedске pločice uzorci su uronjeni u simuliranu fiziološku otopinu i ostavljeni u njoj kroz 44 dana. Nakon toga utvrđena je promjena mase uzoraka, a otopina u koju su uzorci bili uronjeni podvrgnuta je masenoj spektrometriji.

6.6.1. Priprema simulirane fiziološke otopine

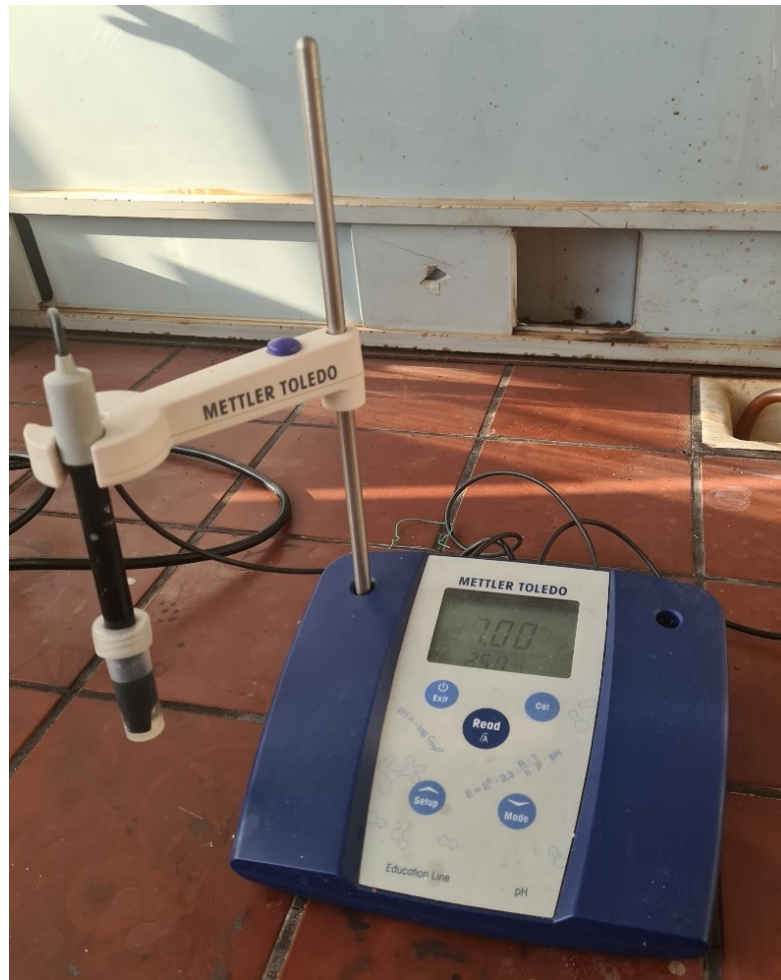
Simulirana fiziološka otopina pripremljena je u Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Navedena otopina poznata je i pod nazivom Hanksova otopina, a njezin kemijski sastav prikazan je u tablici 17.

Tablica 17. Kemijski sastav simulirane fiziološke otopine

Kemijski spoj	Koncentracija, g/L
NaCl	8,00
KCl	0,40
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
NaHCO_3	0,35
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,06
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,19
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,40
$\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0,06
glukoza	1,00

Pripremljenoj otopini izmjerena je pH-vrijednost digitalnim pH metrom marke Mettler Toledo. Na slici 29 prikazan je navedeni pH metar. Za kalibraciju pH elektrode korištena je pufer otopina pH 7,00. Izmjerena pH-vrijednost osnovne otopine je 7,21.

Promjenom pH-vrijednosti iz osnovne otopine dobiveno je osam otopina u koje su uronjeni uzorci izrezani iz ortopedске pločice. Početna pH-vrijednost (7,21) mijenjala se dodatkom klorovodične kiseline koncentracije 0,1 M. Na taj način dobivene su otopine s pH-vrijednostima u rasponu od 4,07 do 6,17 prikazane u tablici 18. Uz svaku pH-vrijednost navedeni su i brojevi uzoraka koji su uronjeni u konkretnu otopinu.



Slika 29. pH metar marke Mettler Toledo

Tablica 18. pH-vrijednosti otopine u koje su uzorci uronjeni

oznaka uzorka	pH-vrijednost otopine
1A i 1B	7,21
2A	6,08
2B	6,17
3A	5,46
3B	5,21
4A	5,01
4B	4,99
5A	4,07
5B	4,12

6.6.2. Promjena mase uzoraka

Prije uranjanja u otopinu uzorci su očišćeni u ultrazvučnoj kupelji. Čišćenje se provodi u svrhu uklanjanja nečistoća s površine uzoraka kako bi mjerenje mase bilo što preciznije. Uzorci su prvo stavljeni u čaše s destiliranom vodom, a zatim su zajedno s čašama smješteni u ultrazvučnu kupelj. Na slici 30 prikazani su uzorci u ultrazvučnoj kupelji.



Slika 30. Čišćenje uzoraka u ultrazvučnoj kupelji

Čišćenje uzoraka trajalo je desetak minuta, a potom su uzorci izvađeni iz vode i ostavljeni da se osuše. Nakon što su se osušili, uzorcima je izmjerena početna masa na analitičkoj vagi u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Analitička vaga je prikazana na slici 31, a rezultati mjerenja početne mase uzoraka u tablici 19.



Slika 31. Analitička vaga

Tablica 19. Početne mase uzoraka

Oznaka uzorka	Početna masa, g
1A	6,6750
1B	6,7375
2A	6,7917
2B	6,6710
3A	6,7614
3B	6,6897
4A	6,7235
4B	6,7598
5A	6,8475
5B	7,0036

Nakon vaganja uzorci su uronjeni u pripremljene otopine. Volumen otopine za svaki pojedini uzorak određen je prema početnoj masi uzorka.

U tablici 20 prikazani su volumeni otopina za sve uzorke.

Otopine su ulivene u plastične čašice, a potom su u njih smješteni uzorci. Plastične čašice su zatvorene parafilmom. Uzorci su ostavljeni da odstoje u otopinama 44 dana.

Na slici 32 vide se čašice s uzorcima u otopini.

Tablica 20. Volumeni otopine za pojedine uzorke

Oznaka uzorka	Volumen otopine, mL
1A	10,006
1B	10,100
2A	10,181
2B	10,000
3A	10,136
3B	10,028
4A	10,079
4B	10,133
5A	10,265
5B	10,499



Slika 32. Uzorci uronjeni u otopine

Nakon 44 dana uzorci su izvađeni iz otopine. Očišćeni su u ultrazvučnoj kupelji, osušeni i nakon toga izvagani. Za svaki uzorak izračunata je promjena mase u odnosu na početnu masu prije uranjanja. U tablici 21 prikazane su izmjerene vrijednosti mase nakon izlaganja uzoraka otopinama i izračunati gubitak mase (Δm).

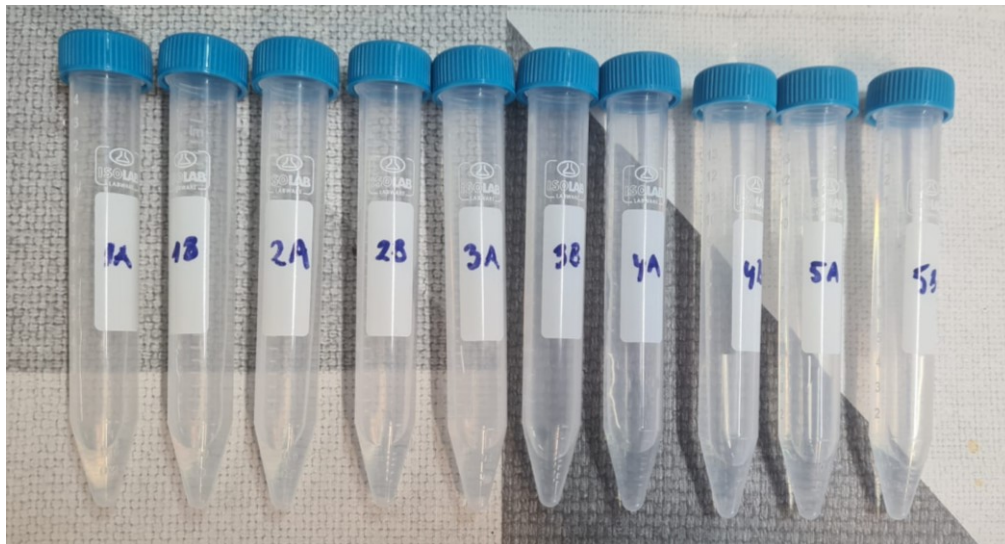
Tablica 21. Masa uzoraka i gubitak mase nakon izlaganja uzoraka u otopinama

Oznaka uzorka	Masa nakon izlaganja otopini, g	Δm , g
1A	6,6744	0,0006
1B	6,7369	0,0006
2A	6,7912	0,0005
2B	6,6708	0,0002
3A	6,7612	0,0002
3B	6,6895	0,0002
4A	6,7234	0,0001
4B	6,7595	0,0003
5A	6,8471	0,0004
5B	7,0033	0,0003

6.6.3. Masena spektrometrija

Nakon vađenja uzoraka iz otopina, otopine su premještene u sterilne epruvete čime je omogućeni lakši transport do Laboratorija za veziva i ekologiju u Zavodu za materijale i konstrukciju Instituta IGH gdje je provedena masena spektrometrija otopina.

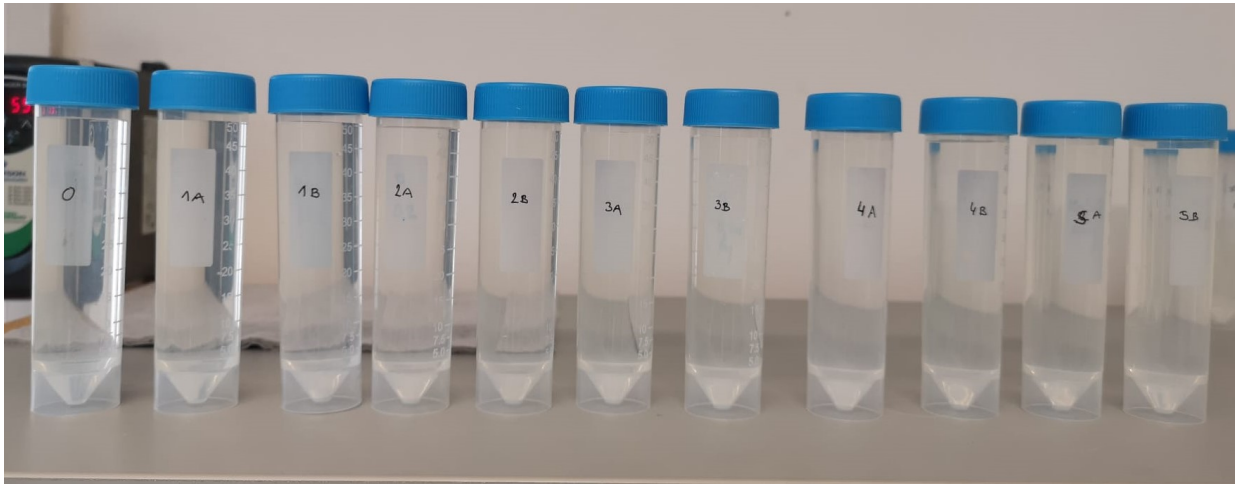
Na slici 33 vide se epruvete s otopinama.



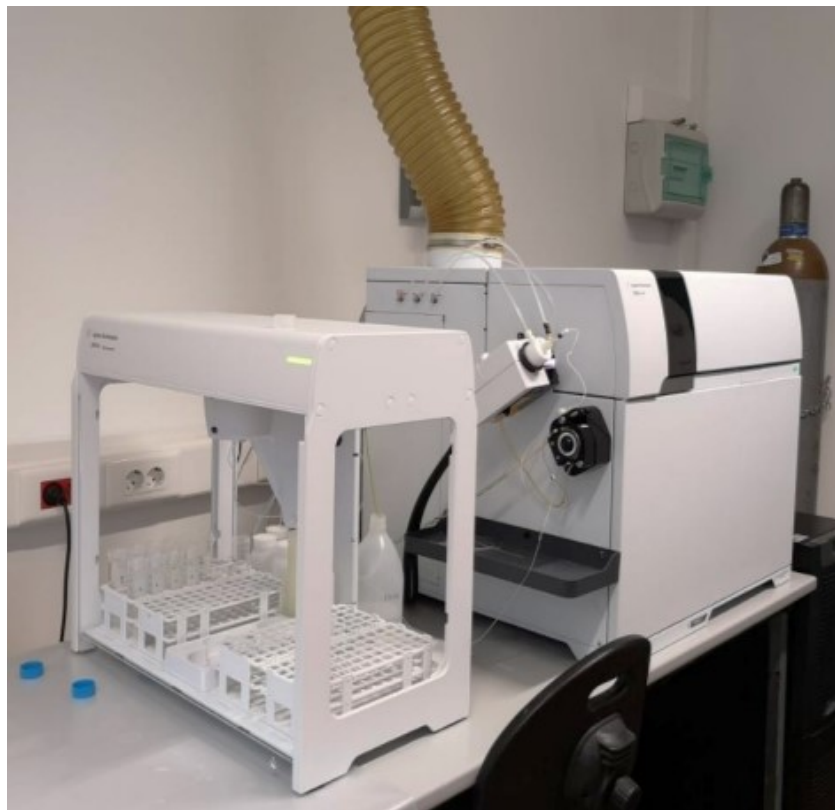
Slika 33. Otopine premještene u sterilne epruvete

Masenom spektrometrijom se ionizirani kemijski spojevi razvrstavaju prema njihovom omjeru mase i naboja. Za potrebe ovog rada korištena je metoda masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS), a ispitivanje je provedeno na ICP-MS uređaju Agilent 7800. Kako bi se izmjerila koncentracija iona metala u otopinama, iz epruveta je uzeto po 5 mL otopine. Otopine su zatim stavljene u epruvete zapremnine 50 mL, a potom su u svaku od njih dodane klorovodična (0,30 mL) i dušična (0,25 mL) kiselina te interni standard (25 μ L). Ostatak volumena epruvete ispunjen je ultračistom vodom.

Na slici 34 prikazane su epruvete s otopinama spremnim za analizu dok je na slici 35 vidljiv uređaj za masenu spektrometriju.



Slika 34. Epruvete s pripremljenim otopinama prije same analize



Slika 35. Uređaj za masenu spektrometriju Agilent 7800

Rezultati masene spektrometrije prikazani su u tablicama 22 i 23. Otopina 0 označava osnovnu fiziološku otopinu u koju nije bio uronjen uzorak pločice i koja služi kao referentna otopina, a sve ostale otopine imaju oznake prema uzorcima. Koncentracije otpuštenih iona uzoraka oznake 1A i 1B prikazane su kao srednja vrijednost budući da su obje otopine u kojima su uzorci bili uronjeni imale istu pH-vrijednost.

Tablica 22. Rezultati masene spektrometrije – prvi dio

	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	V
otopina 0, µg/L	< 0.000	< 0.000	6,715	2,228	2,135	0,884
otopina 1, µg/L	< 0.000	< 0.000	4,748	0,306	< 0.000	1,373
otopina 2A, µg/L	< 0.000	8,972	5,841	9,159	10,363	1,974
otopina 2B, µg/L	< 0.000	4,410	4,772	6,929	5,863	1,933
otopina 3A, µg/L	0,107	12,616	4,698	9,069	6,999	1,994
otopina 3B, µg/L	1,187	17,263	5,983	13,249	8,139	2,425
otopina 4A, µg/L	1,288	19,184	13,670	13,319	10,492	2,977
otopina 4B, µg/L	1,144	14,437	13,597	11,184	16,155	1,520
otopina 5A, µg/L	9,095	22,034	13,423	11,867	13,922	1,583
otopina 5B, µg/L	6,901	23,522	13,124	11,983	14,921	2,103

Tablica 23. Rezultati masene spektrometrije – drugi dio

	Si	P	S	Fe	Na
otopina 0, mg/L	< 0.000	80,626	19,760	< 0.000	3183,388
otopina 1, mg/L	< 0.000	69,798	23,165	0,007	3208,868
otopina 2A, mg/L	< 0.000	89,209	37,179	0,018	3390,411
otopina 2B, mg/L	< 0.000	83,584	25,242	0,014	3171,890
otopina 3A, mg/L	< 0.000	86,894	29,619	0,020	3385,671
otopina 3B, mg/L	< 0.000	110,555	41,002	0,025	4298,340
otopina 4A, mg/L	< 0.000	110,120	46,441	0,021	4354,989
otopina 4B, mg/L	< 0.000	81,446	28,212	0,014	3226,337
otopina 5A, mg/L	< 0.000	75,095	23,365	0,242	2912,727
otopina 5B, mg/L	< 0.000	73,912	24,587	0,239	2917,576

7. ANALIZA REZULTATA

7.1. Osvrt na rezultate analize kemijskog sastava materijala ortopedske pločice

Iz rezultata kemijske analize materijala ortopedske pločice jasno se zaključuje da se radi o austenitnom nehrđajućem čeliku oznake X2CrNiMo17-2-2 (AISI 316L). Za kemijski sastav ovog čelika karakterističan je nizak sadržaj ugljika, visoki udjeli kroma i nikla te ostali legirni elementi prisutni u manjim količinama. Nehrđajući čelik X2CrNiMo17-2-2 najčešće je korišten čelik za ortopedske implantate pa je ovakav rezultat očekivan. Zbog štetnog učinka nikla na ljudsko tijelo, odobren je za primjenu samo u privremenim implantatima, u koje se svrstava ortopedska pločica.

7.2. Osvrt na rezultate analize mikrostrukture

Na temelju rezultata analize mikrostrukture u poliranom i nagriženom stanju može se uočiti da se radi o austenitnoj mikrostrukturi s malom količinom δ -ferita čime se još jednom potvrđuje da je riječ o austenitnom nehrđajućem čeliku tipičnom za izradu ortopedskih implantata. Količina δ -ferita uglavnom ovisi o kemijskom sastavu austenitnog nehrđajućeg čelika. Zbog visokog stupnja ugnječenja δ -ferit u mikrostrukturi vidljiv je u obliku trakica.

7.3. Osvrt na rezultate mjerenja mikrotvrdoće

Izmjerene vrijednosti mikrotvrdoće su u rasponu od 391 do 423 HV_{0,2}. Na temelju tih vrijednosti dobivena je srednja vrijednost mikrotvrdoće koja iznosi 410 HV_{0,2}, što je uobičajena vrijednost za mikrotvrdoću austenitnih nehrđajućih čelika s obzirom na visoki stupanj ugnječenja.

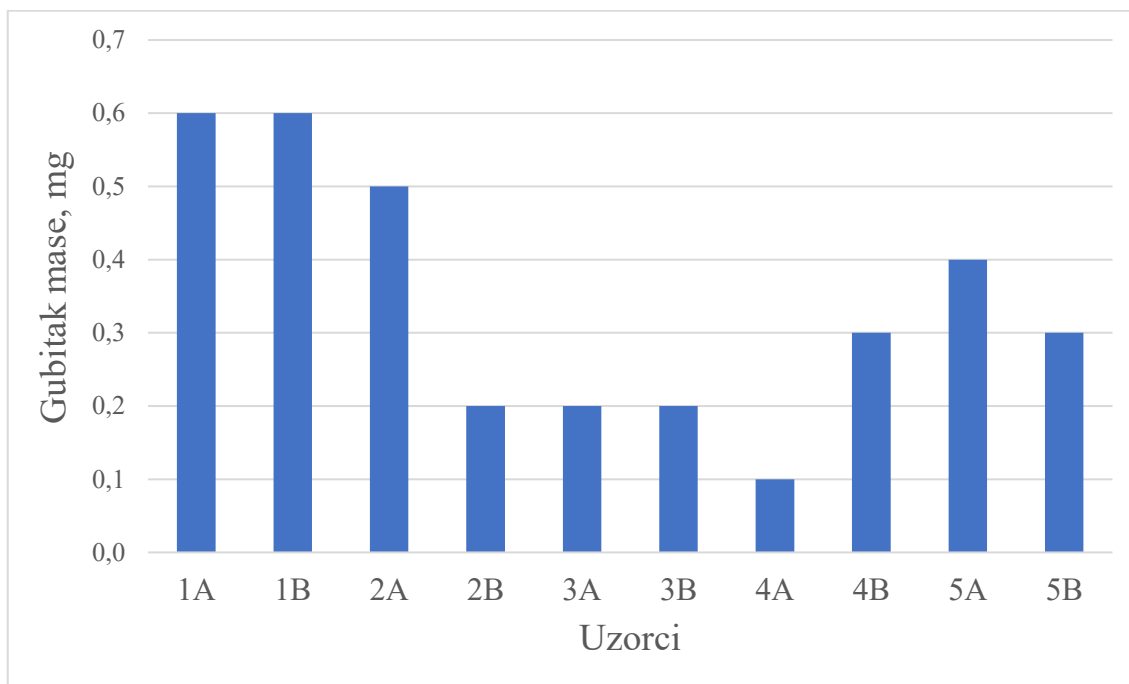
7.4. Osvrt na rezultate mjerenja mase

Rezultati mjerenja mase pokazuju da je kod svih uzoraka došlo do gubitka mase nakon njihovog 44-dnevnog izlaganja otopinama različitih pH-vrijednosti.

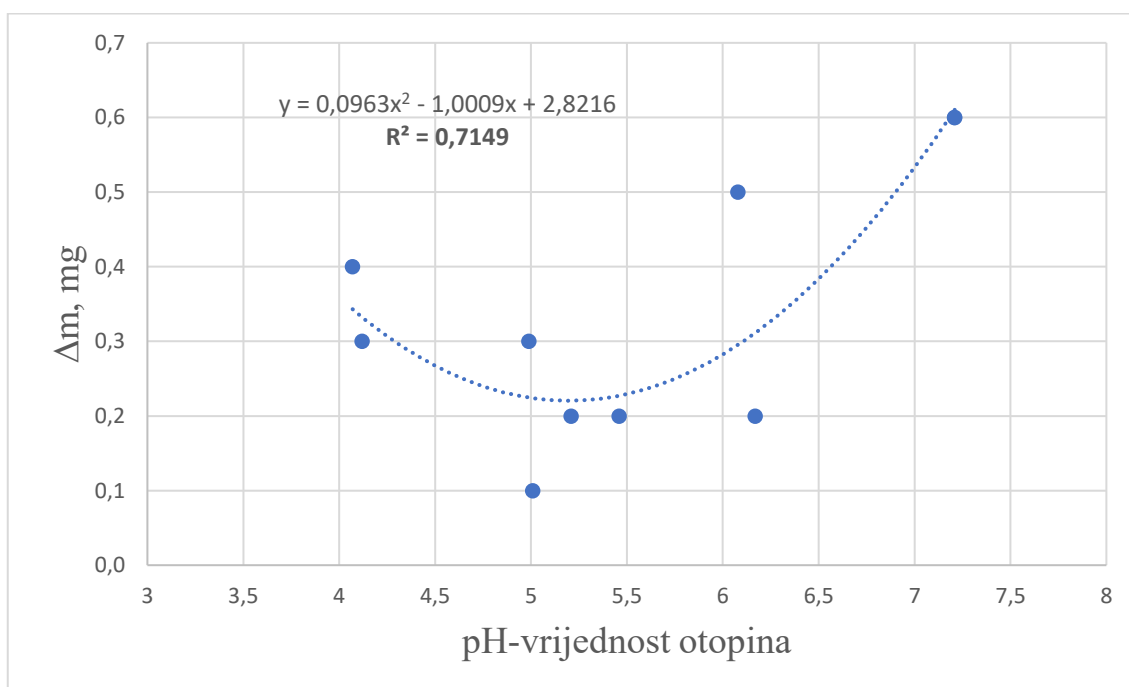
Najveći gubitak mase izmjeren je kod uzoraka koji su bili uronjeni u osnovnu fiziološku otopinu kod koje je pH-vrijednost iznosila 7,21, a svi ostali uzorci imaju manji gubitak mase.

Na slici 36 prikazane su vrijednosti gubitka mase za sve uzorke.

Na slici 37 prikazano je kako se mijenja gubitak mase uzoraka s promjenom pH-vrijednosti otopina u koje su uzorci bili uronjeni. Ovisnost između gubitka mase i pH-vrijednost može se aproksimirati polinomom 2. stupnja uz vrlo visoki koeficijent korelacije $R=0,846$ ($R^2=0,7149$).



Slika 36. Gubitak mase uzoraka



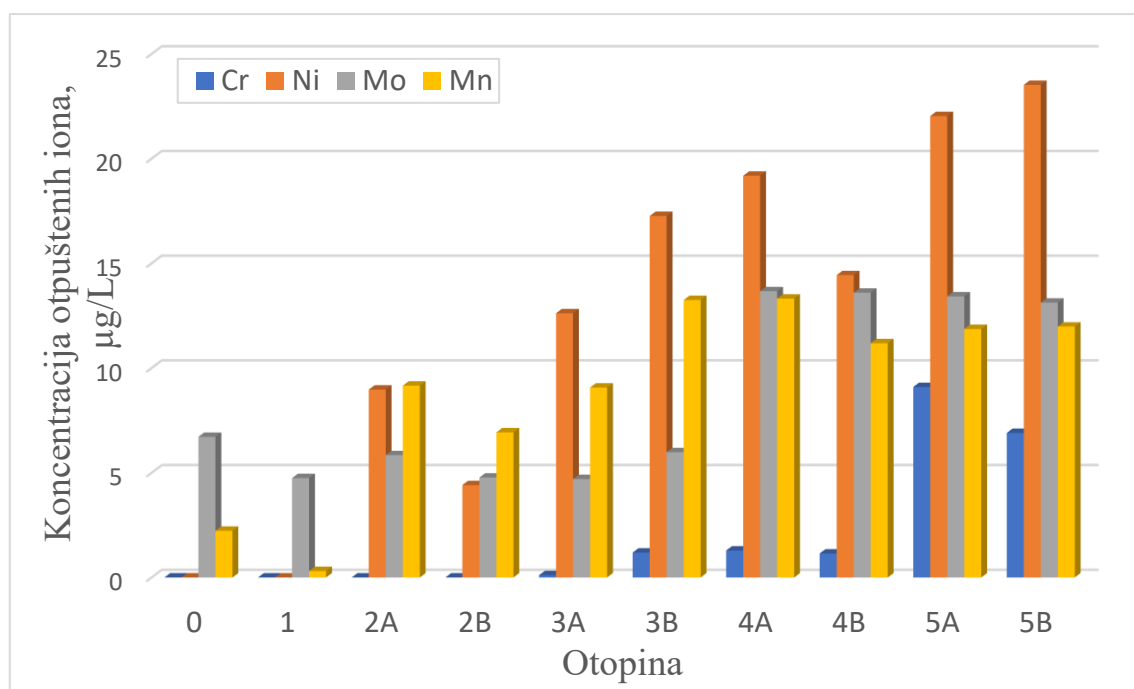
Slika 37. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na gubitak mase uzoraka

7.5. Osvrt na rezultate masene spektrometrije

Masenom spektrometrijom dobiveni su rezultati koji prikazuju promjene otpuštanja iona metala u ovisnosti o pH-vrijednosti primijenjenih otopina. Referentna otopina bila je simulirana fiziološka otopina, odnosno Hanksova otopina, pH-vrijednosti 7,21.

Dijagram na slici 38 prikazuje koncentraciju otpuštenih iona najznačajnijih legiranih elemenata austenitnih nehrđajućih čelika.

Vidljivo je da porastom kiselosti otopine najviše dolazi do otpuštanja iona nikla. Na isti način mijenjale su se i koncentracije kroma, molibdena i mangana, s tim da se krom otpuštao u manjim koncentracijama nego što je očekivano s obzirom na njegov maseni udio u austenitnim nehrđajućim čelicima.

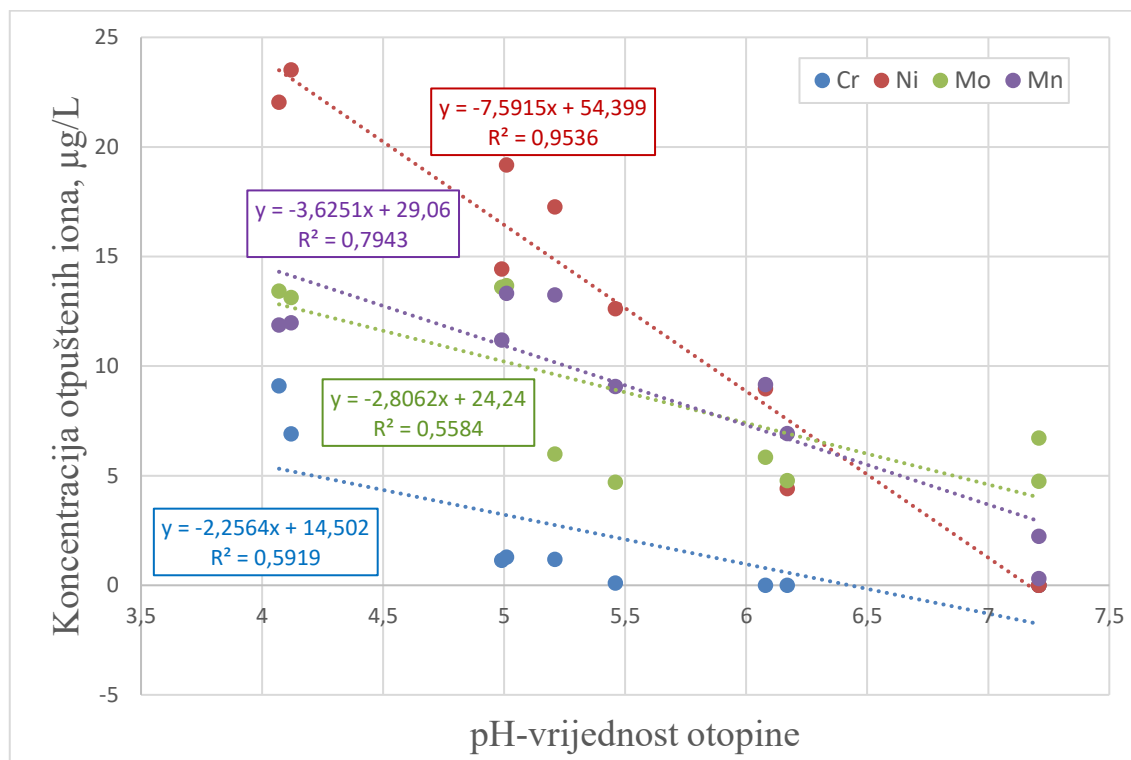


Slika 38. Koncentracija otpuštenih iona kroma, nikla, molibdena i mangana nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini

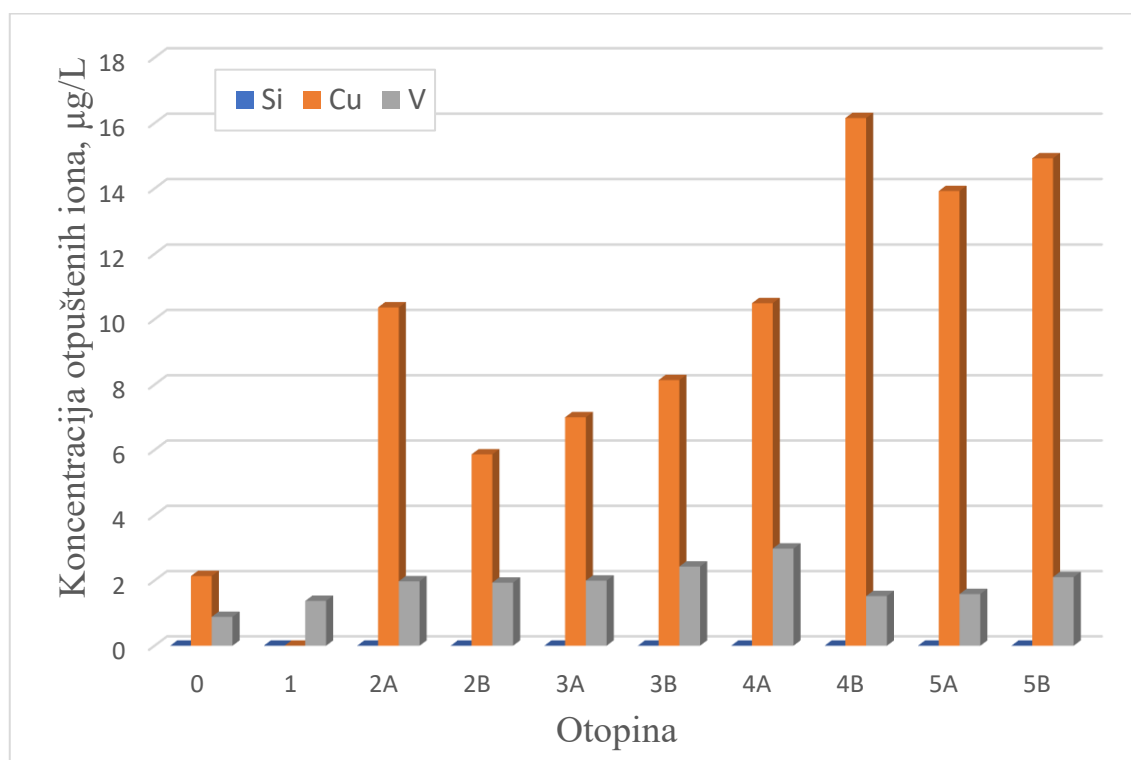
Na slici 39 prikazano je kako se s promjenom pH-vrijednosti mijenja koncentracija otpuštenih iona kroma, nikla, molibdena i mangana. S povećanjem pH-vrijednosti (i smanjenjem kiselosti) otopine smanjuje se i količina otpuštenih iona. Ova ovisnost je linearna, a koeficijent linearne korelacije (R) je vrlo visok.

S povećanjem kiselosti značajno se povisila koncentracija bakrovih iona dok se koncentracija vanadija neznatno mijenjala. Koncentracija silicija ostala je u svim otopinama jednaka nuli.

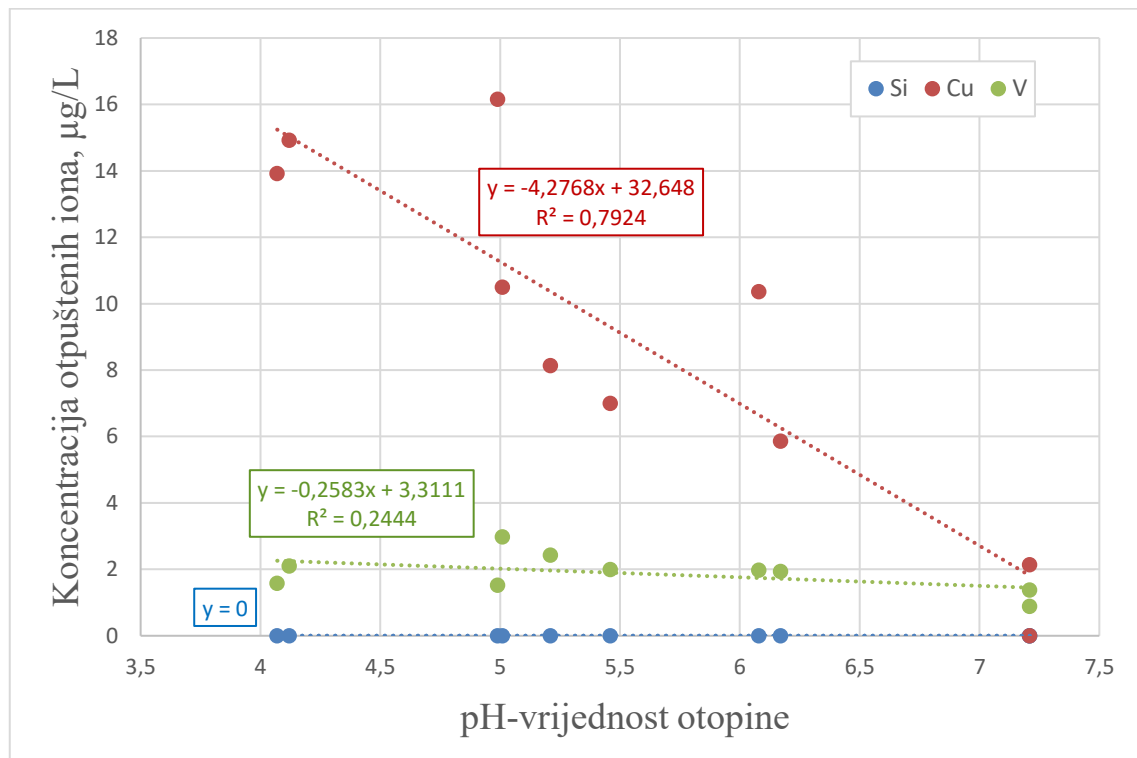
Na slici 40 prikazana je koncentracija otpuštenih iona silicija, bakra i vanadija u svim otopinama.



Slika 39. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Cr, Ni, Mo i Mn



Slika 40. Koncentracija otpuštenih iona silicija, bakra i vanadija nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini



Slika 41. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Si, Cu i V

Na slici 41 prikazan je utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona silicija, bakra i vanadija. Visoki koeficijent linearne korelacije prisutan je samo kod bakra.

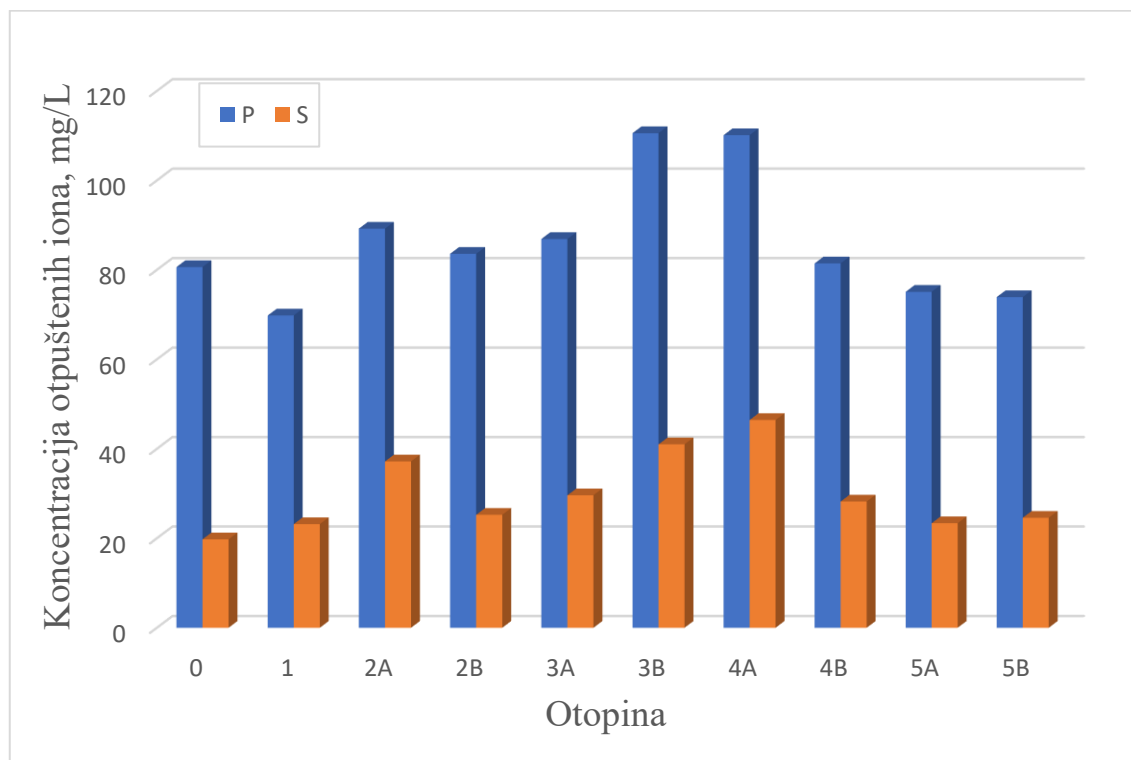
U dijagramu na slici 42 prikazana je koncentracija otpuštenih iona fosfora i sumpora. Koncentracija obadviiju primjesa nije značajno varirala s padom pH-vrijednosti.

Na slici 43 prikazan je utjecaj pH-vrijednosti koncentraciju otpuštenih iona fosfora i sumpora. Ne postoji značajna linearna korelacija između ovih dviju veličina ni za jedan od navedenih elemenata.

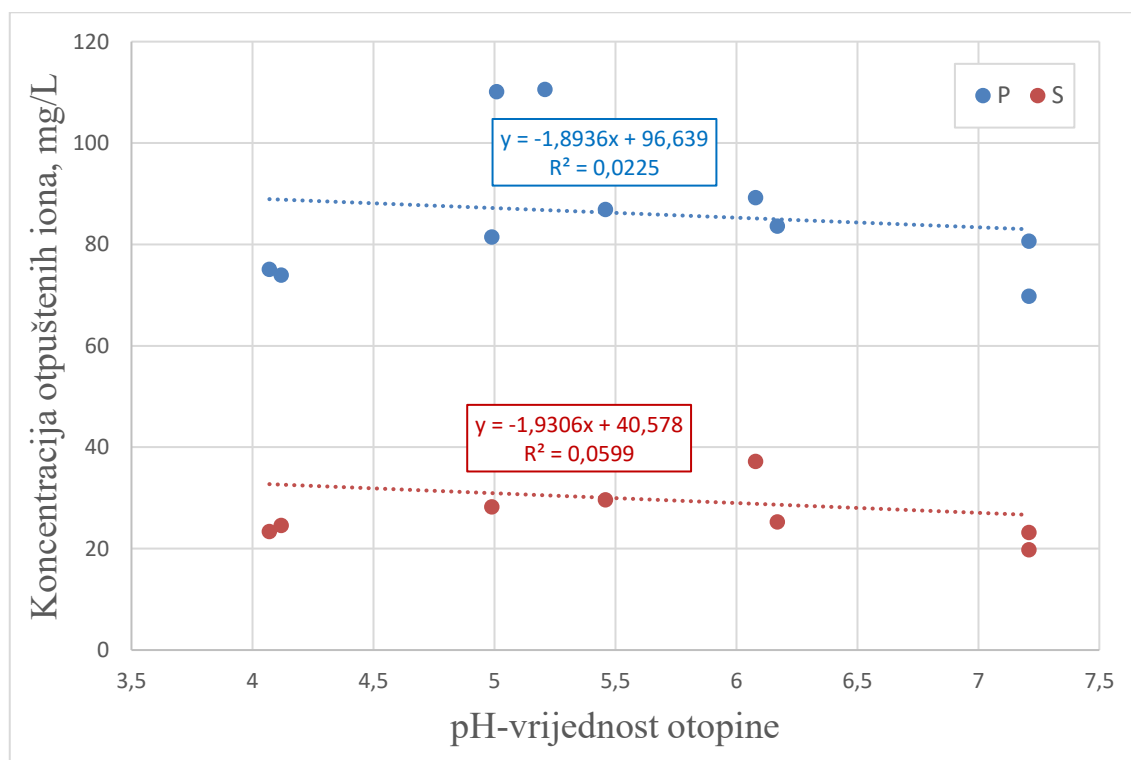
U dijagramu na slici 44 prikazana je koncentracija željeza u otopinama. Iz dijagrama je vidljivo da se u otopinama s najmanjom pH-vrijednosti otpuštalo najviše iona željeza. Koncentracija željezovih iona u otopini 5A povećala se za više od 30 puta u odnosu na otopinu 1.

Na slici 45 prikazan je utjecaj pH-vrijednosti na koncentraciju otpuštenih iona željeza. Iz dijagrama se vidi da postoji visoki koeficijent linearne korelacije između ovih dviju veličina.

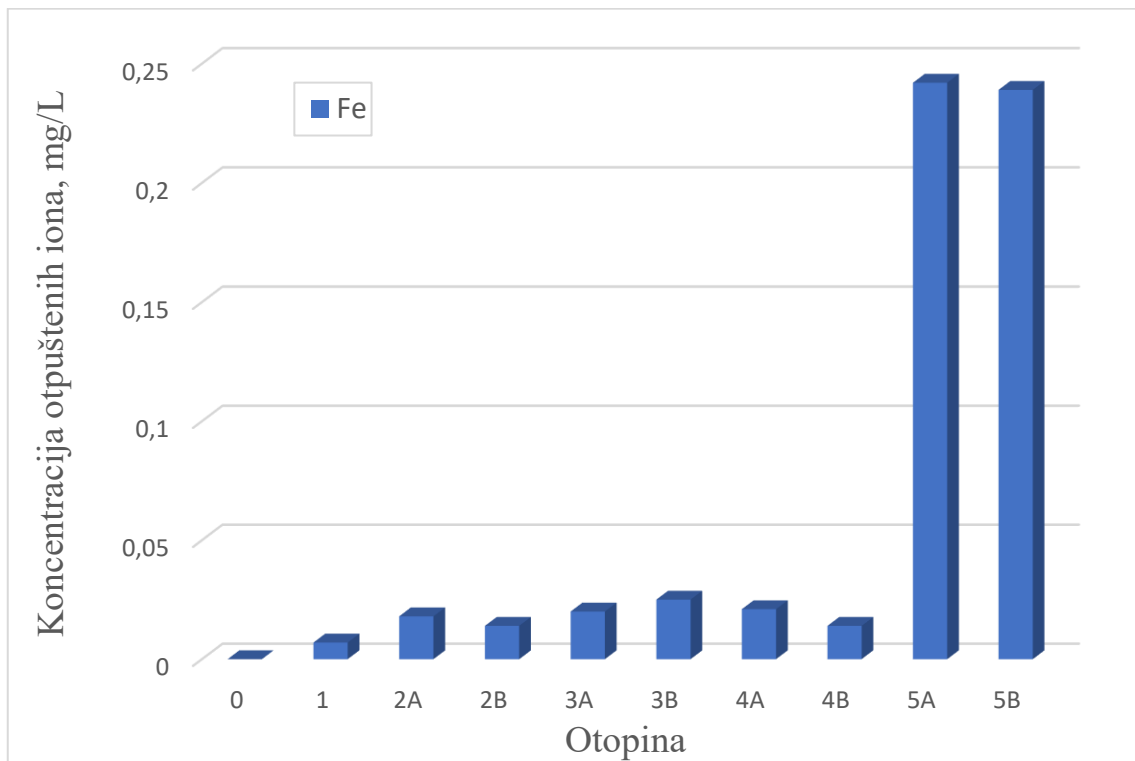
U dijagramu na slici 46 prikazana je koncentracija natrija u različitim otopinama, a u dijagramu na slici 47 vidi se da promjena pH-vrijednosti ne utječe na koncentraciju otpuštenih iona natrija.



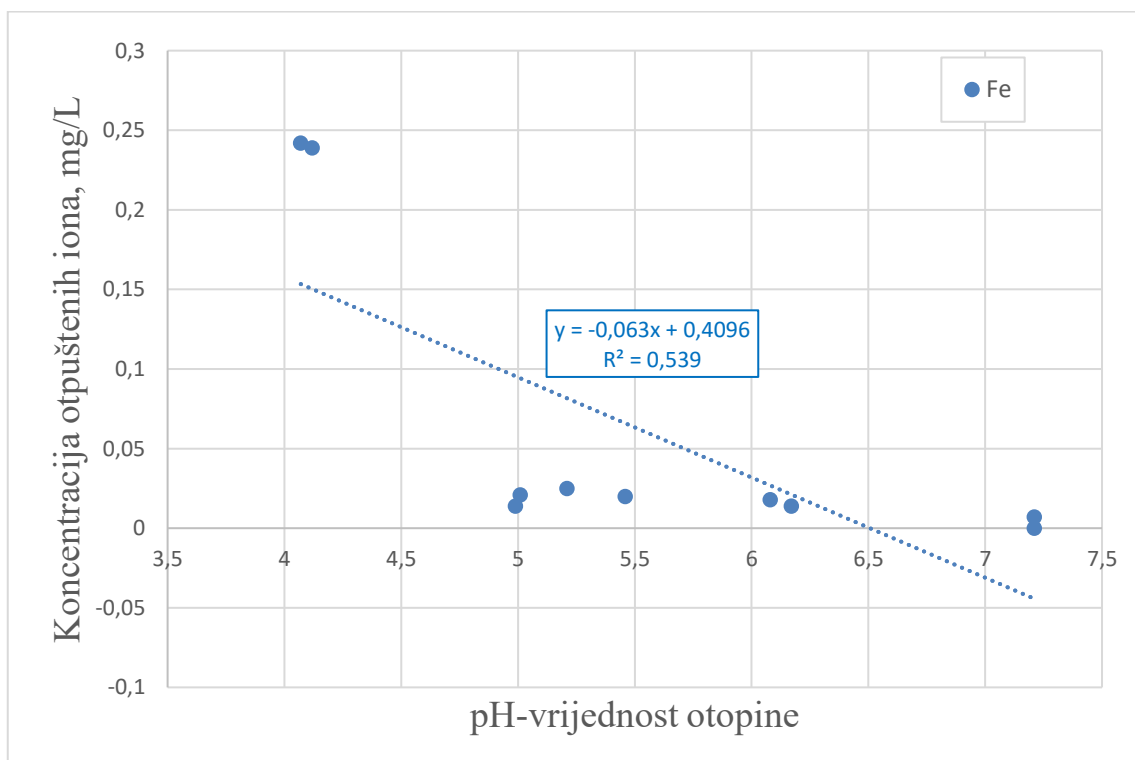
Slika 42. Koncentracija otpuštenih iona fosfora i sumpora nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini



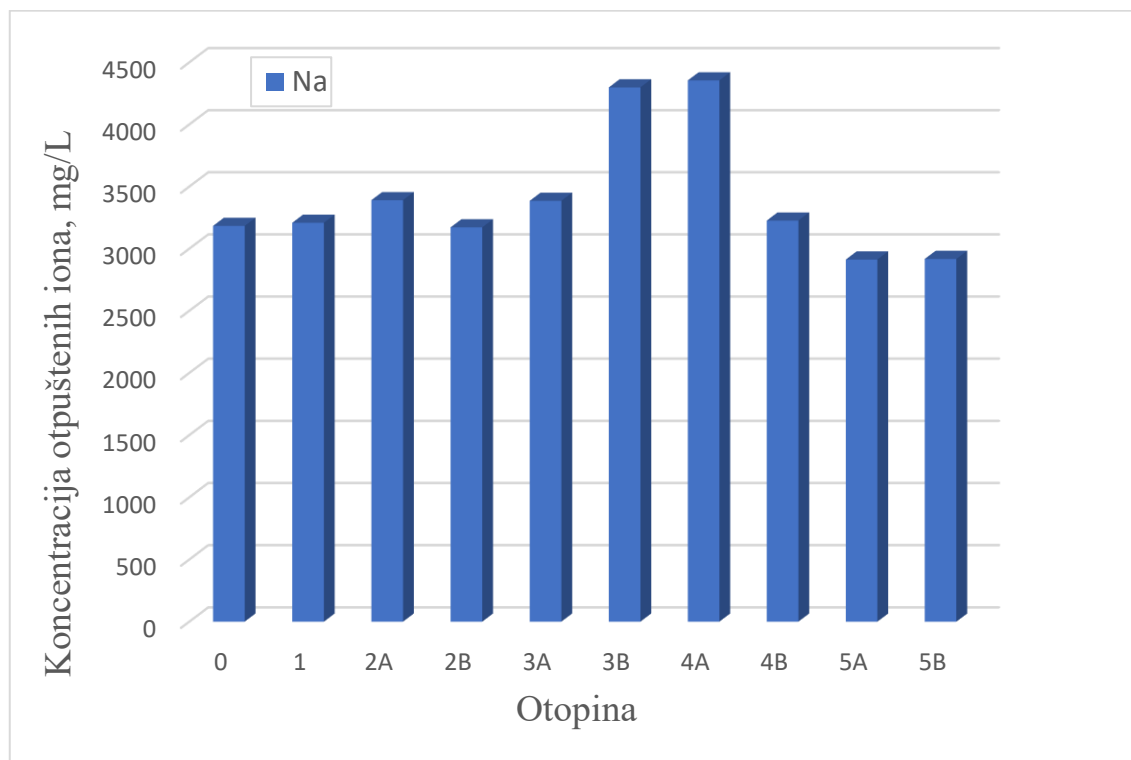
Slika 43. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona P i S



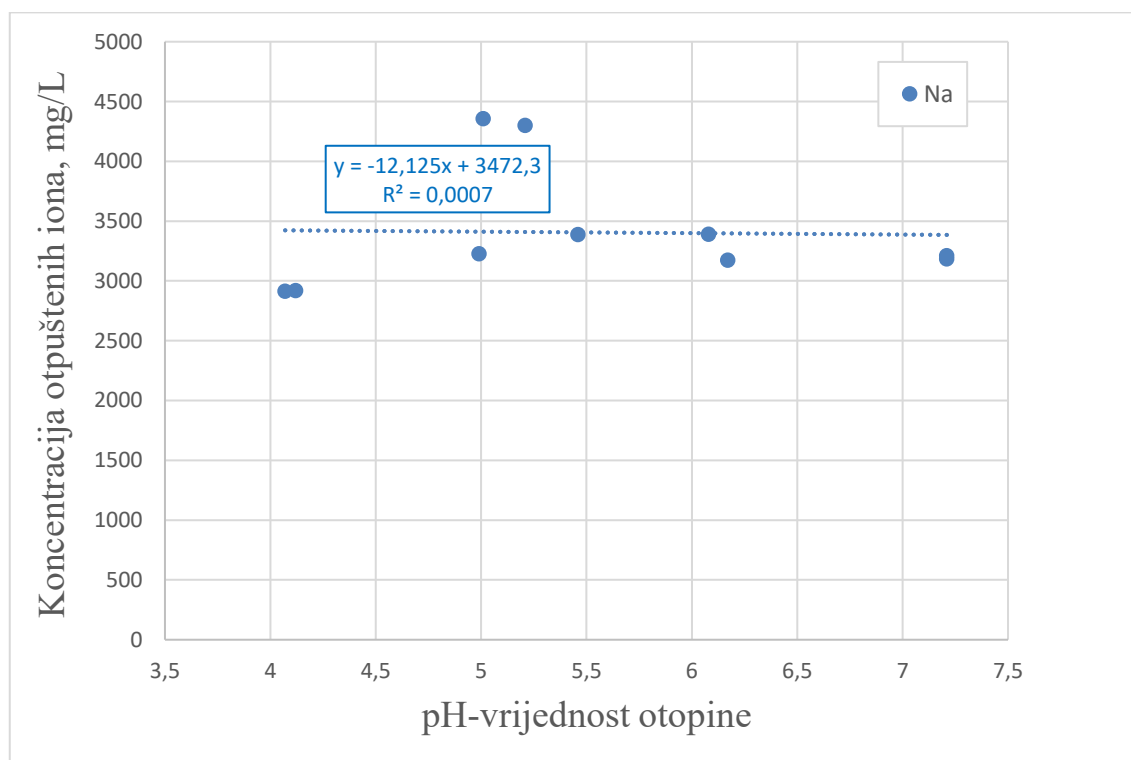
Slika 44. Koncentracija željeza nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini



Slika 45. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Fe



Slika 46. Koncentracija otpuštenih iona natrija nakon 44 dana izlaganja uzoraka u otopini



Slika 47. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na koncentraciju iona Na

8. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- kemijskom analizom utvrđeno je da je ortopedska pločica izrađena od austenitnog nehrđajućeg čelika oznake X2CrNiMo17-2-2
- mikrostruktura ovog čelika većinom je austenitna uz malu količinu δ -ferita (oko 5 %)
- srednja vrijednost pet uzastopnih mjerenja mikrotvrdoće iznosi 410 HV_{0,2}
- nakon 44-dnevnog izlaganja uzoraka u simuliranim fiziološkim otopinama došlo je do gubitka mase kod svih uronjenih uzoraka, a najveći gubitak mase izmjeren je za pH-vrijednost od 7,21
- koncentracija iona kroma, nikla, molibdena, mangana, bakra i željeza u svim otopinama relativno je visoka, a koeficijent linearne korelacije između koncentracije njihovih iona i pH-vrijednosti otopine je vrlo visok
- koncentracija iona natrija u otopinama najviša je od svih elemenata i ne ovisi o pH-vrijednosti otopine
- koncentracija vanadijevih iona u svim otopinama je vrlo niska, a pH-vrijednost ne utječe na njihovu koncentraciju
- koncentracija iona sumpora i fosfora u svim otopinama je relativno visoka, ali promjena pH-vrijednosti nema utjecaj na njihovu koncentraciju
- ni u jednoj otopini nije zabilježeno otpuštanje iona silicija.

9. LITERATURA

- [1] Hernigou P, Pariat J. History of internal fixation (part 1): early developments with wires and plates before World War II. *International Orthopaedics* 2017;41:1273–83. <https://doi.org/10.1007/s00264-016-3347-4>.
- [2] Kulinets I. *Biomaterials and their applications in medicine. Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices*, Elsevier Inc.; 2015, p. 1–10. <https://doi.org/10.1533/9780857099204.1>.
- [3] Markatos K, Tsoucalas G, Sgantzos M. HALLMARKS IN THE HISTORY OF ORTHOPAEDIC IMPLANTS FOR TRAUMA AND JOINT REPLACEMENT GLAVNA OBILJEŽJA POVIJESTI ORTOPEDSKIH IMPLANTANATA KOD TRAUMA I ZAMJENE ZGLOBOVA. vol. 14. 2016.
- [4] *Biomaterials: Basic principles. An Introduction to Biomaterials Science and Engineering*, WORLD SCIENTIFIC; 2021, p. 82–93. https://doi.org/10.1142/9789811228186_0004.
- [5] Raghavendra GM, Varaprasad K, Jayaramudu T. *Biomaterials: Design, Development and Biomedical Applications. Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*, Elsevier Inc.; 2015, p. 21–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-32889-0.00002-9>.
- [6] Bhat S v. *Biomaterials in Ophthalmology. Biomaterials*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2002, p. 163–70. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0328-5_10.
- [7] Dharadhar S, Majumdar A. *Biomaterials and Its Medical Applications. Application of Biomedical Engineering in Neuroscience*, Singapore: Springer Singapore; 2019, p. 355–80. https://doi.org/10.1007/978-981-13-7142-4_18.
- [8] Marchant RE. materials science - Thermosets | Britannica n.d. <https://www.britannica.com/technology/materials-science/Thermosets#ref32306> (accessed December 15, 2021).
- [9] Mišković R. *Karakterizacija implantata u ortopediji* 2018.
- [10] Malegowd Raghavendra G, Varaprasad K, Jayaramudu T. Chapter 2. *Biomaterials_ Design, Development and Biomedical Applications* 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-32889-0.00002-9>.
- [11] Jin W, Chu PK. *Orthopedic Implants. Encyclopedia of Biomedical Engineering*, Elsevier; 2019, p. 425–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.10999-7>.
- [12] Ptičar A. *Umjetni kuk kod prijeloma proksimalnog femura* 2017.
- [13] *Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices* 2003.
- [14] Ibrahim MZ, Sarhan AAD, Yusuf F, Hamdi M. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;714:636–67. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.231>.
- [15] Hanawa T. *Overview of metals and applications. Metals for Biomedical Devices*, Elsevier; 2019, p. 3–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102666-3.00001-8>.
- [16] Kožuh S. *Specijalni čelici* 2010.

- [17] Ćorić D. Posebni metalni materijali - III Dio 2017.
- [18] Zardiackas LD. STAINLESS STEELS FOR IMPLANTS n.d.
- [19] Stainless Steel - Grade 316L (UNS S31603) n.d. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2382> (accessed December 22, 2021).
- [20] Dziubińska A, Surdacki P, Winiarski G, Bulzak T, Majerski K, Piasta M. Analysis of the New Forming Process of Medical Screws with a Cylindrical Head of 316 LVM Steel. *Materials* 2021, Vol 14, Page 710 2021;14:710. <https://doi.org/10.3390/MA14040710>.
- [21] Radovanović M, Janković P, Petković D, Madić M. OPTIMIZATION OF TURNING PARAMETERS OF MEDICAL STAINLESS STEEL BASED ON CUTTING FORCE USING TAGUCHI METHOD n.d.
- [22] Sandvik 316LVM — Sandvik Materials Technology n.d. <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/bar-and-hollow-bar/bar/sandvik-316lvm/> (accessed December 22, 2021).
- [23] Yang K, Ren Y. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials* 2010;11:014105. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/1/014105>.
- [24] Jačan J, Horvat T. POBOLJŠANJE SVOJSTAVA BIOMEDICINSKE LEGURE ASTM F 1537 NANOŠENJEM BIOKOMPATIBILNE PACVD TiN PREVLAKE. Zagreb: 2017.
- [25] Yao. Surgical orthopedic implants made from wear-resistant cobalt—chromium—molybdenum alloys 2012.
- [26] Hanawa T. Titanium-tissue interface reaction and its control with surface treatment. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2019;7:170. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2019.00170/BIBTEX>.
- [27] Madison J, Oliver JAN, Zhu D. Bioactive Glasses in Orthopedic Applications. *Racing for the Surface: Antimicrobial and Interface Tissue Engineering* 2020:557–75. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34471-9_21.
- [28] Razum M. BIOSTAKLO - OD SINTEZE DO PRIMJENE 2021.
- [29] Dearnley PA. A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys. *Surface and Coatings Technology* 2005;198:483–90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.067>.
- [30] Sirovec N. Adhezijska otpornost medicinskih polimera 2020.
- [31] Gohil S v, Suhail S, Rose J, Vella T, Nair LS. Chapter 8. Polymers and Composites for Orthopedic Applications. *Materials and Devices for Bone Disorders* 2016:349–404. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802792-9.00008-2>.