



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

BIODEGRADABILNÍ KOSTNÍ IMPLANTÁTY NA BÁZI ŽELEZA

BIODEGRADABLE BONES IMPLANTS BASED ON FE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tereza Tkáčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

BRNO 2020

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Tereza Tkáčová

ID: 155614

Ročník: 2

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Biodegradabilní kostní implantáty na bázi železa

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se kostními implantáty na bázi železa.

Připravte vzorky implantátů na bázi železa a PUR polymerů.

Sledujte korozní potenciál a změnu jejich vlastností v prostředí fyziologických roztoků a simulovaných tělesných kapalin.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucí práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 3.6.2020

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá biologicky degradabilnými kostnými implantátmi na báze železa. V súčasnosti využívané implantáty na báze kovu majú nevýhodu v tom, že často je nutný sekundárny operačný zákrok na ich odstránenie. Preto v súčasnosti prebieha výskum biodegradabilných kostných implantátov. Táto práca skúma materiály na báze železa s prídavkom horčíku. Vyrobené vzorky boli ponorené do roztoku NaCl a roztoku simulujúceho ľudskej tekutiny, SBL. Následne podstúpili pravidelné analýzy zmien korózneho potenciálu, pH, vodivosť a bol sledovaný aj úbytok hmotnosti.

Kľúčové slová

implantáty, biodegradabilní, kostní implantáty, kosti, železo, zinek, horčík

Abstract

This thesis writes about biodegradable bone implants based on iron. The currently used metal-based implants have disadvantage in an often need of secondary surgery intervention to remove the implant. Therefore, there is a big research of biodegradable bone implants nowadays. In this work, iron-based materials with the addition of zinc and magnesium are being investigated. The produced samples have been immersed in a solution of NaCl and simulated body fluid, SBL. Subsequently there were regularly analysed changes of corrosion potential, pH, conductivity and also weight loss was watched.

Keywords

implants, biodegradable, bone implants, bones, iron, zinc, magnesium

Bibliografická citácia:

TKÁČOVÁ, Tereza. *Biodegradabilní kostní implantáty na bázi železa* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127492>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcej diplomovej práce doc. Ing Marii Sedlaříkové, CSc. za účinnú pedagogickú a odbornú pomoc a vedenie, Ing. Pavlovi Čudkovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Starému, Ph.D. a Bc. Janovi Hrabovskému za pomoc pri plnení jednotlivých úloh tejto práce .

V Brne, dňa 25. mája 2020

.....
Podpis autora

Prehlásenie

„Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému Biodegradabilné kostné implantáty na báze železa, som vypracovala samostatne pod vedením vedúcej semestrálne práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto semestrálne práce som neporušila autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121 / 2000 Zb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka č. 40/2009 Zb.“

V Brne dňa: **25. mája 2020**

.....

Obsah

1.	Úvod.....	12
2.	Kosti	13
2.1	Stavba kostí	13
2.2	Makroštruktúra kostí	14
2.3	Metabolizmus kostí	15
2.4	Osteoporóza.....	16
2.5	Markery kostného metabolizmu.....	17
2.6	Zlomeniny	17
3.	Biodegradabilné materiály	19
3.1	Kovy v ľudskom tele.....	19
3.1.1	Železo.....	19
3.1.2	Horčík	20
3.1.3	Zinok.....	22
3.2	Mechanické vlastnosti.....	22
4.	Korózia	24
4.1	Korózia vybraných kovov	25
4.2	Druhy korózie.....	26
5.	Implantáty	28
5.1	Keramika	28
5.2	Polyméry	29
5.3	Kovy.....	30
5.4	3D tlačené implantáty	30
5.5	Riziká spojené s implantátmi	31
6.	Praktická časť	32
6.1	Príprava vzoriek	32
6.2	EDX analýza a mapovanie prvkov.....	33
6.3	Pozorovanie štruktúry	35
6.4	Meranie korózneho potenciálu	38
6.5	Zmeny korózneho prúdu	47
6.6	Pozorovanie zmien pri pôsobení roztokov	49
6.7	Zhrnutie	54
7.	diskusia.....	56
8.	Záver	58

Zoznam symbolov a skratiek

FEKT	...	Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií
VUT	...	Vysoké učení technické v Brně
NADPH	...	Nikotínamidadeníndinukleotidfosfát
ATP	...	adenozíntrifosfát
ADP	...	adenozíndifosfát
PLA	...	kyselina polymliečna
ALP	...	alkalická fosfatáza
SBL	...	simulated body liquid
PIGE	...	parafínom impregnovaná grafitová elektróda
EDX	...	energiovo - disperzná röntgenová analýza
BSE	...	spätne odrazené elektróny
PS	...	polystyrén
PP	...	polypropylén
PE	...	polyetylén
PMMA	...	polymetylmetakrylát
i_{corr}	...	korózny prúd
E_{corr}	...	korózny potenciál
j_{corr}	...	korózna prúdová hustota

Zoznam obrázkov

Obrázok 1: Vnútorná stavba kosti [4].....	14
Obrázok 2: štruktúra dlhej kosti [6].....	15
Obrázok 3: Osteoporóza. Vľavo zdravá kosť, vpravo kosť zrednutá vplyvom osteoporózy [11]	17
Obrázok 4: Rovnováha horčička v ľudskom tele	21
Obrázok 5: Elektrochemický rad napätia kovov.....	24
Obrázok 6: Pourbaixov diagram-závislosť redoxných reakcií na pH roztoku [22]..	25
Obrázok 7: Druhy korózie [26].....	27
Obrázok 8: Zubný implantát z keramiky [31]	28
Obrázok 9: Príklad použitia PLA implantátu [32].....	29
Obrázok 10: Kovový kostný implantát vyrobený na 3D tlačiarňi [34]	30
Obrázok 11: Vypálené vzorky s PUR matricou.....	33
Obrázok 12: Prvková analýza Fe s PUR matricou: Materiál okrem železa obsahuje veľké množstvo kyslíku, uhlíku a rôzne nečistoty (S, Na, Mg).....	34
Obrázok 13: Štruktúra vzorku Fe s PUR matricou, zväčšenie 50x. Štruktúra je hubovitá	36
Obrázok 14: Štruktúra vzorku Fe+Mg s PS, zväčšenie 5000x. Štruktúra je veľmi hutná.....	37
Obrázok 15: Mapovanie prvkov, kompozit Fe-Mg. Červená značí železo, zelená horčičk.	37
Obrázok 16: Polarizačná krivka.....	38
Obrázok 17: Potenciodynamická polarizačná krivka po preklopení hodnôt potenciálu do logaritmickej mierky	39
Obrázok 18: Zmena na povrchu vzorku s PS pojivom v dôsledku korózie.....	47
Obrázok 19: Tafelova analýza	47
Obrázok 20: Prvková analýza vzorky Fe s PUR matricou po namáhaní v roztoku NaCl.....	51

Zoznam grafov

Graf 1: Korózný potenciál železa s PUR matricou pri pôsobení roztoku NaCl	40
Graf 2: Korózný potenciál železa s PUR matricou pri pôsobení roztoku SBL	40
Graf 3: Korózný potenciál kompozitu železa a 0,5 % Mg s PUR matricou pri pôsobení roztoku NaCl	41
Graf 4: Korózný potenciál kompozitu železa a 0,5 % Mg s PUR matricou pri pôsobení roztoku SBL	41
Graf 5: Korózný potenciál kompozitu železa a 0,5% Mg s polystyrénovým pojivom pri pôsobení roztoku SBL	42
Graf 6: Porovnanie korózneho potenciálu na začiatku merania pre koncentráciu Mg 5 % v rôznych roztokoch	43
Graf 7: Porovnanie korózneho potenciálu na konci merania pre koncentráciu Mg 5 % v rôznych roztokoch	43
Graf 8: Porovnanie korózných potenciálov vzoriek železa a kompozitov železa s horčíkom s PUR matricou pred pôsobením roztokov	44
Graf 9: Porovnanie korózných potenciálov vzoriek železa a kompozitov železa s horčíkom s PUR matricou po pôsobení roztoku NaCl	44
Graf 10: Porovnanie korózných potenciálov vzoriek železa a kompozitov železa s horčíkom s PUR matricou po pôsobení roztoku SBL.....	45

Zoznam tabuliek

Tabuľka 1: Mechanické vlastnosti vybraných materiálov [16][13].....	22
Tabuľka 2: Koróznny potenciál vybraných kovov [13].....	25
Tabuľka 3: Zastúpenie jednotlivých prvkov u vzorky Fe s PUR matricou	34
Tabuľka 4: Zastúpenie jednotlivých prvkov u vzorky Fe_5 % Mg s PUR matricou	35
Tabuľka 5: Zastúpenie jednotlivých prvkov u vzorku Fe + 2,5 % Mg s PS pojivom	35
Tabuľka 6: Hodnoty koróznych potenciálov E_{corr} [V] v priebehu pôsobenia roztokov NaCl a SBL.....	46
Tabuľka 7: porovnanie nameraných koróznych potenciálov a prúdových hustôt	48
Tabuľka 8: Korózne rýchlosti vybraných vzoriek pred ponorením a 1 mesiac po namáhaní roztokmi	49
Tabuľka 9: Zmeny hmotnosti pri pôsobení roztokov	49
Tabuľka 10: Zmeny vodivosti σ [mS/cm] pri pôsobení roztokov NaCl a SBL.....	50
Tabuľka 11: Zmeny pH pri pôsobení roztokov NaCl a SBL.....	50
Tabuľka 12: Zastúpenie jednotlivých prvkov vzorky Fe s PUR matricou po namáhaní v roztoku NaCl	52
Tabuľka 13: Zastúpenie jednotlivých prvkov vzorky Fe s PUR matricou po namáhaní v roztoku SBL	52
Tabuľka 14: Zastúpenie prvkov vo vzorke Fe+5 % Mg s PUR matricou po namáhaní v roztoku NaCl.....	53
Tabuľka 15: Zastúpenie prvkov vo vzorke Fe+5 % Mg s PUR matricou po namáhaní v roztoku SBL.....	53
Tabuľka 16: Zastúpenie prvkov vo vzorke Fe+5 % Mg s polystyrénom po namáhaní v roztoku SBL.....	54
Tabuľka 17: Porovnanie analýz na vzorke Fe v NaCl, v SBL a Fe+5 % Mg v SBL	54

1. ÚVOD

V súčasnosti je všeobecne kladený čoraz väčší dôraz na zdravotníctvo, liečbu vážnych úrazov či chronických chorôb, liečbu seniorov. Ľudia skúšajú čoraz väčšiu záťaž, dopriavajú si extrémne športy, športovci sa snažia prekonať výkony tých pred nimi, dopravné nehody sú stále častejšie. Všetky tieto aktivity bývajú spojené s vážnejšími zraneniami, ktoré vyžadujú dlhodobú liečbu. Táto práca sa zaoberá biodegradabilnými kostnými implantátmi. Teda implantátmi, ktoré, na rozdiel od tých trvalých, nevyžadujú sekundárny chirurgický zákrok, podporujú osteosyntézu vlastnej kosti a časom sa úplne degradujú bez negatívneho účinku na ľudský organizmus. Takéto implantáty by mohli byť prevratom v liečbe zlomenín, preto v posledných pár rokoch prebieha intenzívny výskum v tejto oblasti.

Implantáty ako také sa v súčasnosti už veľmi hojne využívajú. Od zubných implantátov cez umelé kĺby až po stenty v kardiochirurgii. Podľa použitia sa tiež využívajú rôzne materiály ako keramika, kovy, plasty. Pre účely biodegradabilných kostných implantátov sa momentálne už využívajú polymérne zlúčeniny na báze PLA (kyseliny polymliečnej), ktoré však disponujú malou pevnosťou. Preto sa stále ako najlepšie javia kovy, ktoré ľudské telo dobre znáša a ich odolnosť je podstatne vyššia. Medzi také kovy patrí železo, zinok, horčík, ktoré sa v súčasnosti študujú najintenzívnejšie. Táto práca sa zaoberá implantátmi na báze železa, ktoré má ideálnu pevnosť, no slabšie degradabilné účinky. Preto sa k železu pridávajú rôzne zliatiny, v tejto práci to bude horčík a zinok. Práca je rozdelená na teoretickú a praktickú časť. Teoretickou časťou je rešerš na tému kostných implantátov na báze železa, teda úvod do kostí, implantáty, odbúravanie prvkov v ľudskom tele. Praktická časť sa zaoberá priamo tvorbou vzoriek vo vhodnom pomere a procese tvorby tak, aby vznikol ideálny materiál. Vzorky budú podrobené testom zmeny korózneho potenciálu a ich vlastností v prostredí fyziologických roztokov a simulovaných telesných kvapalín.

2. KOSTI

Kosti sú najtvrdším biologickým materiálom a tiež hlavnou oporou ľudského tela. Sú veľmi pevné, ľahké, no na druhú stranu aj pružné. [1] Medzi najhlavnejšie funkcie v ľudskom tele patrí:

- Mechanická - kosti vytvárajú oporu ľudského tela
- Ochranná - kosti tvoria ochranu orgánom (srdce, mozog, pľúca)
- Zásobná - v kostiach sa ukladajú minerálne látky (vápnik, fosfor), ktoré sú pri nedostatku uvoľňované do krvi. Takto kosti udržuujú vnútornú rovnováhu.
- Krvotvorná - v kostnej dreni prebieha tvorba krvných elementov a krvných doštičiek
- Pohybová - v spolupráci so svalmi nám kosti umožňujú pohyb [3]
- Energetická - žltá kostná dreň ukladá tuk

Počas života človeka je kosť veľmi namáhaná tlakom, ťahom, skrúcaním. Tiež má ale schopnosť regenerácie a remodelácie, v závislosti na potrebe. [1]

2.1 Stavba kostí

Kosti sa skladajú z troch druhov buniek a to osteoblastov, osteocytov a osteoklastov. Osteoblasty a osteocyty slúžia na syntézu nového kostného tkaniva, tvorbu kostnej matrix a mineralizáciu. Ich činnosť je ovplyvňovaná viacerými hormónmi (napr. parathormón, kalcitriol, estrogény). Osteoklasty slúžia na rozrušovanie kostí, resp. ich resorpciu. [1]

Okrem buniek je kosť tvorená z medzibunečnej matrix, ktorú tvorí organická zložka (kolagény) a anorganická zložka. Hlavnými minerálnymi zložkami anorganickej hmoty sú hydroxylapatit, hydrogénfosforečnan vápenatý, hydrogénfosforečnan horečnatý a uhličitan vápenatý. [2]

Všeobecne sa kosti skladajú z troch vrstiev: [2]

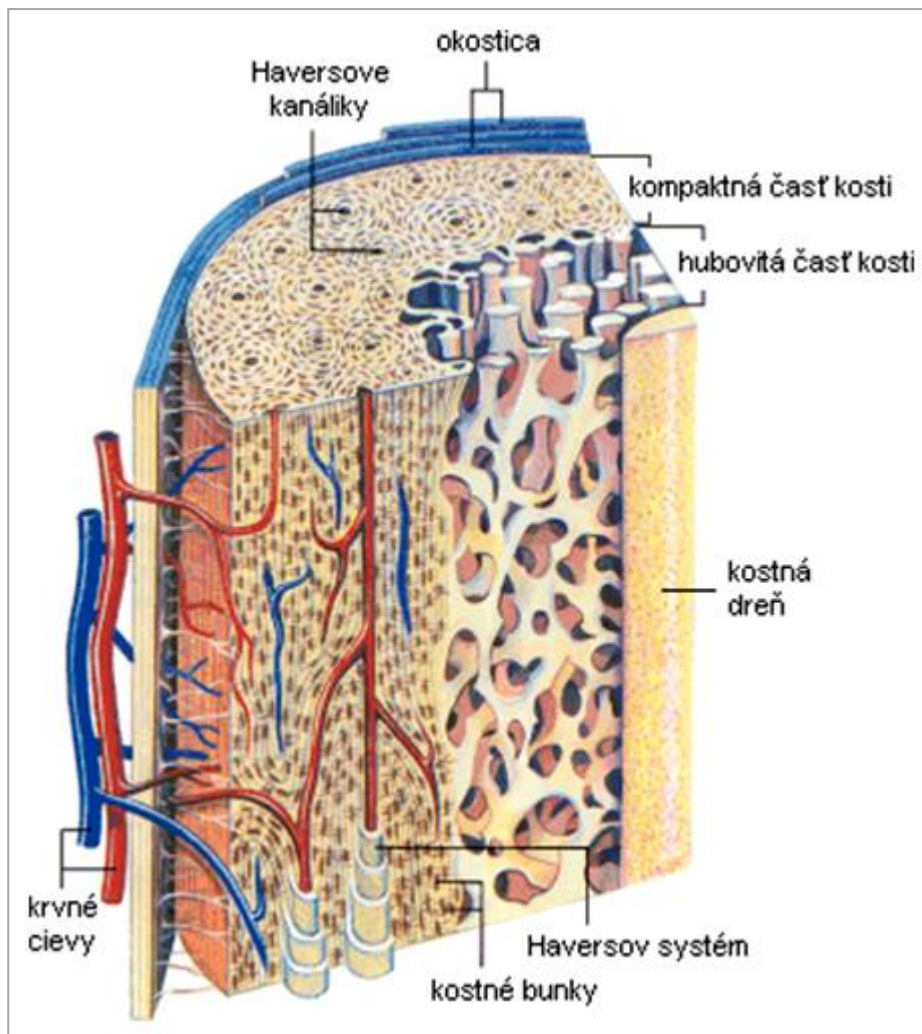
- Okostica
- Kostné tkanivo
- Kostná dreň

Okostica sa nachádza na povrchu kosti a je to tenká väzivová blana. Okostica má vyživujúcu funkciu, je bohato zásobená cievami a nervami, preto jej narušenie je bolestivé a spôsobuje odumieranie kosti. Tiež obsahuje osteoblasty, takže má kosťotvornú funkciu a pri narušení kosti ju vyhojí. Tiež má dôležitú funkciu pri raste kosti do hrúbky. [3]

Kostné tkanivo sa delí na laminárne a väzivové. Väzivové kostné tkanivo je u človeka zachované len v malej miere a predstavuje prechod medzi väzivom a kosťou. Laminárne kostné tkanivo sa skladá z lamiel. Ak sú lamely usporiadané do trámčov, nazývame takúto kosť trámcová (spongiózna). Trámce sú usporiadané v tom smere, v akom je kosť namáhaná a toto špecifické usporiadanie sa nazýva architektonika kosti. V priebehu života je toto tkanivo schopné prispôbiť sa aktuálnemu rozloženiu síl. Ak sú lamely usporiadané koncentricky, hovoríme o kompaktnej kosti. Kompaktné kostné tkanivo je hutné a pevné, koncentrickým usporiadaním lamiel vznikajú tzv. osteóny, ktorú sú základnou stavebnou jednotkou takejto kosti. Stredom osteónov prechádzajú tzv. Haversove kanáliky, ktoré obsahujú nervy a cievy a tak zabezpečujú výživu, rast a regeneráciu kosti. [2] [5]

Kostná dreň je mäkké tukovité tkanivo vyplňajúce dutiny kostí. Jej hlavnou úlohou je krvotvorba - tvorba erytrocytov či trombocytov z kmeňových buniek. V priebehu života sa toto tkanivo mení. U mladého jedinca je kostná dreň červená a vykazuje silnú aktivitu

krvotvorby. V priebehu života je nahradzovaná žltou farbou v dôsledku ukládanie tukových buniek a pôvodná červená farba ostáva len v niektorých kostiach (napr. hrudná kosť). U starších ľudí žltá forma degraduje na sivastú dreň. [3]. Stavbu kosti znázorňuje Obrázok 1. [4]



Obrázok 1: Vnútoraná stavba kosti [4]

2.2 Makroštruktúra kostí

Tvar a štruktúra kostí sa medzi jedincami líši - tzv. variabilita kosti. Variabilita je podmienená rôznymi faktormi:

- Rast kostí, teda zmeny vo vývine od plodu až po dospelosť
- Pohlavný dimorfizmus
- Geografická a populačná variabilita
- Variabilita medzi jedincami [5]

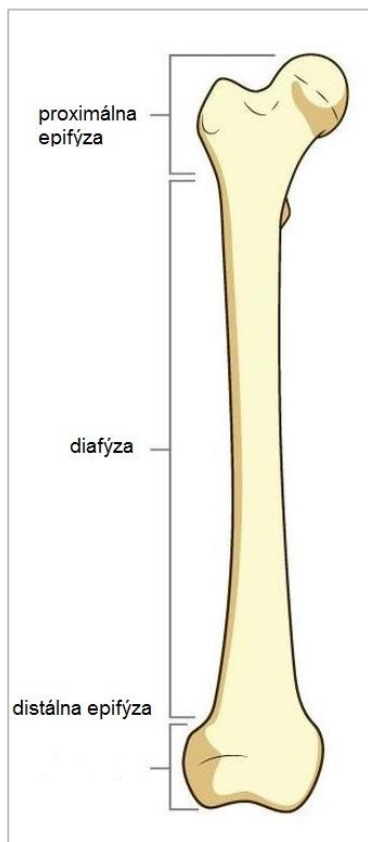
Jednotlivé kosti v ľudskom tele sa líšia tvarom, veľkosťou, funkciou. Všeobecne ich môžeme rozdeliť:

Dlhé kosti - skladajú sa z diafýzy (tela) a dvoch epifýz (koncových častí). Telo je duté a je tvorené prevažne kompaktnou kosťou. Vnútro je tvorené kostnou dreňou. Epifýzy sú tvorené prevažne spongióznou kosťou. Toto rozdelenie znázorňuje Obrázok 2. Patrí sem napríklad stehenná či ramenná kosť a ich hlavnou funkciou je mechanická sila [6] [4]

Krátke kosti - povrch tvorí tenká vrstva kompaktnej kosti, vnútri je vrstva spongióznej kosti. Ku krátkym kostiam patria napríklad zápästné kosti. Hlavnou funkciou je pohyb v rôznych smeroch. [4]

Ploché kosti - vnútorný a vonkajší povrch majú z kompaktnej kosti, vnútro zo spongióznej kosti. Patrí sem hrudná kosť a kosti lebky. Ploché kosti poskytujú najmä ochranu mäkkým tkanivám. [5]

Nepravidelné kosti - patria sem všetky ostatné kosti, ktoré nemôžeme zaradiť, napríklad kosti chrčtice. Tieto kosti teda vykonávajú hlavnú funkciu opory tela. [6]



Obrázok 2: štruktúra dlhej kosti [6]

2.3 Metabolizmus kostí

Prestavba kostí prebieha počas celého života. Remodelácia je veľmi dôležitá, pretože prispôbuje kosť na okolité vplyvy a záťaž, zachováva jej celistvosť a tiež sa podieľa na metabolizme vápniku a fosforu v tele.

Podľa toho, v akej fáze života sa človek nachádza, dochádza k inej aktivite. Do 25 rokov života kosti rastú, teda novotvorba kosti prevažuje nad ostatnými procesmi. Po tejto fáze dochádza k remodelačnej fáze, kedy intenzita resorpcie a kosťotvorby je rovnaká. Po tejto dobe už dochádza k trvalému úbytku kostnej hmoty a to rýchlosťou približne 0,5% ročne. U žien po menopauze, v dôsledku poklesu hormónov, dochádza k zvýšeniu úbytku kostného tkaniva a tým k väčšej náchylnosti na ochorenia. Naopak u ľudí s nadváhou nedochádza až k tak veľkému úbytku, pretože kosti sú všeobecne

prispôsobené na väčšiu záťaž. A záťaž je jedným z hlavných regulujúcich mechanizmov. Všeobecne metabolizmus kostí ovplyvňujú hormóny, mechanické podnety a hladina vápniku a fosfátov v tele. Hormóny môžeme ešte rozdeliť na tie, ktorú ovplyvňujú metabolizmus vápniku a fosfátov a na ostatné systémové hormóny.

Kľúčovú rolu v metabolizme Ca^{2+} a fosfátov hrajú 3 hormóny:

- Parathormón - stimuluje resorpciu kostí zvýšením aktivity osteoklastov. Výsledkom je zvýšené uvoľňovanie vápniku a fosfátov z kostí.
- Kalcitriol - v tenkom čreve stimuluje tvorbu bielkovín, ktoré umožňujú absorpciu vápnika a fosfátov. Tým zaisťujú dostatok látok pre stavbu kosti.
- Kalcitonín - inhibuje resorpciu kostí znížením aktivity osteoklastov. Tým znižuje resorpciu kosti a zvyšuje ukladanie vápnika v kostiach.

Ďalšie systémové hormóny, ktoré ovplyvňujú metabolizmus kostí, sú:

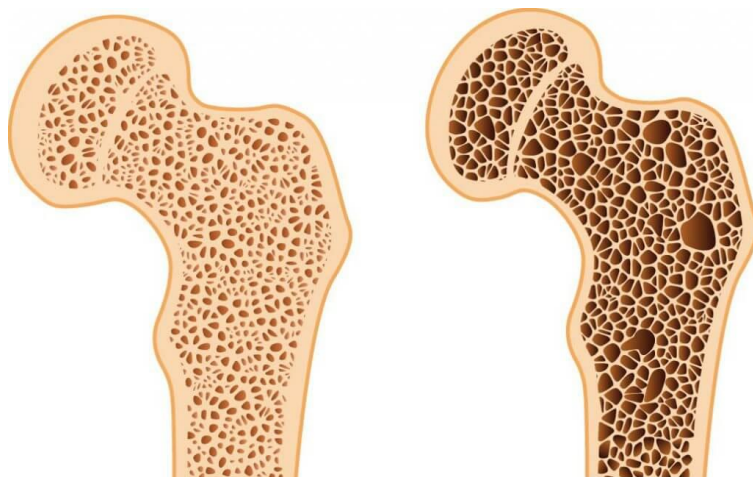
- Estrogény - fungujú podobne ako kalcitonin, inhibujú resorpciu kostí
- Rastový hormón - tvorí lokálne rastové faktory a tým stimuluje rast kosti.
- Inzulín - zvyšuje syntetickú aktivitu osteoblastov. Pri neliečenej cukrovke môže dôjsť k úbytku kostného tkaniva
- Glukokortikoidy - znižujú kost'otvorbu inhibíciou osteoblastov
- Štítna žľaza - hormóny štítnej žľazy podporujú osteoklasty, čím aktivujú remodeláciu kostí. [1]

K parakrinným signálom, ktoré ovplyvňujú metabolizmus kostí patria faktory stimulujúce aktivitu osteoblastov a faktory stimulujúce aktivitu osteoklastov.

2.4 Osteoporóza

Osteoporóza je jedným z desiatich najčastejších ochorení dnešnej doby. Je to metabolické ochorenie kostí, pri ktorom sa neustále znižuje množstvo kostnej hmoty a dochádza k narušeniu architektúry kostného tkaniva. [7] Dôsledkom potom môžu byť zlomeniny aj pri menšom namáhaní. Najčastejšie dochádza k zlomeninám stavcov, predlaktí a bedrových kĺbov. [8]

Príčina tohto ochorenia nie je úplne známa. U žien po menopauze je až o 40% väčšia pravdepodobnosť vzniku osteoporózy, v dôsledku poklesu estrogénu. Tiež postihuje mužov po 60. roku života. Medzi najbežnejšie rizikové faktory patrí: rodinná anamnéza, menopauza, podváha, fajčenie, nedostatok pohybu, metabolické poruchy, hormonálne zmeny. [7] Pri včasnej diagnostike sa osteoporóza dá liečiť, no keďže sa jedná o veľmi komplexné ochorenie, diagnostika a liečba si vyžaduje kooperáciu viacerých špecialistov. Hlavným cieľom u liečby je ale najmä minimalizovať možnosť zlomeniny a zvýšiť množstvo vápnika a vitamínu D. [8] Ukážka zdravej kosti a kosti s osteoporózou je na Obrázok 3.



Obrázok 3: Osteoporóza. Vľavo zdravá kosť, vpravo kosť zrednutá vplyvom osteoporózy [11]

2.5 Markery kostného metabolizmu

Vyšetrenie markerov kostného metabolizmu je dôležité najmä pred a po začatí liečby osteoporózy. Markery sa sledujú tiež pri rôznych iných metabolických procesoch kostí. Laboratórnymi markermi kostného metabolizmu môžu byť rôzne látky. Okrem iónov vápnika a fosfátov sú to hormóny ovplyvňujúce kostný metabolizmus (viď. kap. 2.3) , ale najmä špecifické kostné markery.

Rýchlosť metabolizmu kostí sa dá najlepšie zistiť z metabolizmu organických látok (napríklad pri syntéze a degradácii kolagénu) v kostnej matrix a niektorých enzýmov. Markery potom vieme rozdeliť podľa toho kedy sú zvýšené na markery novotvorby kostí (napr. izoenzým alkalickéj fosfatázy ALP, sérový osteokalcín, P1NP) a markery odbúravania kostí (napr. izoenzým kyslej fosfatázy, močový hydroxyprolin/deoxypyridinolin) [1].

2.6 Zlomeniny

Zlomenina je narušenie celistvosti kosti alebo narušenie pôvodného tvaru. Príčinou býva väčšinou tlak z vonkajšieho prostredia. Medzi hlavné príznaky zlomeniny patrí bolesť, opuch, porucha funkcie. Definitívna diagnostika sa určí pomocou röntgenu alebo iného prístroja. Liečba potom prebieha vo viacerých krokoch. Najprv je nutné kosť napraviť, tzn. natiahnuť kosť, ktorá sa prekrýva v dôsledku práce svalov, prípadne zadaptovať úlomky a obnoviť kontinuitu. V niektorých prípadoch, najmä u trieštivých zlomenín, je potrebný chirurgický zákrok. V druhej fáze je nutné znehybnenie kosti. Na to sa používajú dlahy a sadry, či skrutky a klince prostredníctvom chirurgického výkonu. Posledným krokom je protizápalová a analgetická liečba. Dôležitý je samozrejme pokoj a rehabilitácia. [9]

Pri zlomenine kosti sa poškodia aj okolité cievy, ktoré sa začnú okamžite sťahovať, aby zabránili veľkému krvácaniu. V dôsledku aj menšieho krvácania sú zlomeniny často sprevádzané opuchom. Poškodené tkanivo na okrajoch kostí začne postupne odumierať a osteoklasty ho začnú rozrušovať. Po niekoľkých dňoch sa v tkanive začnú tvoriť fibroblasty, ktoré vytvárajú kolagénové vlákna. Na oboch stranách zlomenej kosti

vybudujú fibroblasty väzivové spojenie v podobe mostu, ktoré časom premenia na kostené spojenie. V závere vybudujú osteoblasty a osteoklasty pevnú kosť.

Doba liečenia je závislá od veku a typu zlomeniny. U dospelých to môže byť 4-14 týždňov. [10]

3. BIODEGRADABILNÉ MATERIÁLY

Biomateriály vhodné na výrobu degradabilných implantátov musia splňovať prísne mechanické a biologické požiadavky. Musia byť flexibilné, korodujúce postupne, netoxické, nekarcinogénne, pevné, odolné, degradabilné [14]. Ideálne sa preto zdajú byť kovy. Oproti používanej keramike alebo polymérnym materiálom sú kovy omnoho pevnejšie. Taktiež ich výroba je veľmi jednoduchá a na ich výrobu sa používajú už zavedené postupy [12]. V súčasnosti sú najpoužívanejšie materiály v ortopédii titan a jeho zlúčeniny, chirurgická oceľ a zlúčeniny na báze kobaltu. V zubnom lekárstve sa využíva oceľ, ušľachtilé kovy a ich zlúčeniny a amalgám. Všetky tieto materiály sa v lekárstve využívajú už dlhú dobu a všeobecne sú považované za bezpečné a nekoroďujúce v ľudskom tele [12].

Biodegradabilné materiály by v ľudskom tele mali postupne korodovať a odbúravať sa tak, aby nespôsobili žiadne toxické či alergické reakcie a telo ich dokázalo postupne spracovať. Biodegradabilné materiály musia plniť svoju funkciu na 100% po dobu, kým sa zlomenina úplne nezahojí. Potom je tento materiál postupne odbúraný a nahradený tkanivom. Oproti obyčajným implantátom je tu teda tá výhoda, že pri biodegradovateľných implantátoch odpadá nutnosť sekundárnej operácie. Tá je v prípade konvenčných implantátov často nevyhnutná, kedy po zhojení kosti je nutné operačne implantát odstrániť. Biodegradovateľné implantáty zvyšujú celkový komfort pacienta a tiež jeho finančné náklady.

V súčasnosti sa používajú biodegradovateľné fixačné prvky a stenty na báze PLA. Tie majú ale mnoho nevýhod, zahrňujúc nedostatočnú pevnosť, tuhosť a odolnosť. Preto neustále prebieha výskum a vývoj nových materiálov, no ako najvhodnejšie sa zdajú byť kovy, ktoré odstraňujú nevýhody implantátov na báze PLA. S ohľadom na znášanlivosť s ľudským telom sú najslubnejšie železo, horčík a zinok.

3.1 Kovy v ľudskom tele

Ľudské telo obsahuje najmenej 60 minerálnych látok. Sú dôležité pre správnu činnosť nervovej sústavy, pre riadenie premeny látok, sú súčasťou stavby kostí a zubov, zúčastňujú sa mnohých reakcií, sú dôležité pre činnosť enzýmov a vitamínov. Minerálne látky tvoria až 4% celkovej váhy človeka a môžeme ich rozdeliť na esenciálne, neesenciálne a škodlivé. [15]

Kovy sa v ľudskom tele vyskytujú v podobe stopových prvkov, ktorých množstvo je 0,02% alebo 8,6 g u dospelého človeka. Toto množstvo sa zdá síce malé, ale kovy sú dôležitou súčasťou a prispievajú k správnej funkcii organizmu. Mnoho z nich je súčasťou rôznych enzýmov a slúžia ako katalyzátory enzymatických reakcií. [18]

3.1.1 Železo

Železo je v ľudskom tele najhojnejším stopovým prvkom, s obsahom 4-5 g. Jeho dôležité funkcie sú:

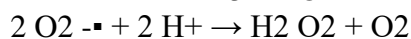
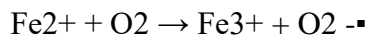
- Syntéza hemoglobínu
- Zabezpečuje prenos kyslíka v tele vo forme hemoglobínu
- Znižuje únavu a chudokrvnosť
- Zvyšuje odolnosť organizmu
- Je súčasťou mnohých oxido-redukčných systémov

- Má význam pre reguláciu génovej expresie
- Je súčasťou NADPH-oxidázy

Doporučená denná dávka železa u dospelých je 10-15 mg, z tohto množstva sa vstrebe približne 0,5-1,5 mg. Dôležitým zdrojom železa je mäso, rastlinné bielkoviny, strukoviny, orechy. Asi 60 % celkového železa v organizme je viazané v hemoglobíne. Železo, ktoré je prijímané z potravy v podobe trojmocného Fe^{3+} (nehémové železo) je nevstrebateľné a musí sa v žalúdku za prítomnosti redukčných činidiel premeniť na Fe^{2+} [19].

Železo sa ukladá vo svaloch, vo vnútorných orgánoch a v kostnej dreni. Straty železa sú minimálne a to najmä močom, kožou, črevom. Keďže človek nemá samostatný systém na vylúčenie nadbytočného železa, jeho množstvo je prísne regulované systémom špeciálnych bielkovín a peptidov. Pri prekročení dávky môže dôjsť k poškodeniu pečene (cirhóza) a srdca (kardiomyopatia) v dôsledku tvorby kyslíkových radikálov [15]. U zdravých jedincov sa však nadbytok železa prejavuje len veľmi zriedkavo. Nedostatok môže vzniknúť po silnom krvácaní alebo pri nedostatku príjmu z potravy. Tiež interakcia s niektorými látkami (Ca, Mg, Al, Zn) a vitamínmi môže znižovať vstrebávanie železa v organizme. To následne vedie k anémii, teda k poruche prenosu kyslíka ku tkanivám. Anémia sa prejavuje bledosťou, nedostatkom energie, únavou, dýchavičnosťou, nechutenstvom [19].

Všeobecne je železo netoxický kov a doterajšie in vivo testy dokazujú relatívne dobrú biokompatibilitu [13]. Nevýhodou železa je ale to, že sa môže vyskytovať vo viacerých mocenstvách a priamo sa podieľať na tvorbe voľných radikálov. Železnatý ión sa uplatňuje v tzv. Haber-Weiss-Fentonovej reakcii, kde iniciuje tvorbu peroxidu vodíka a následne touto reakciou vznikne veľmi reaktívny hydroxylový radikál [20]:



Ľudské telo sa týmito reakciami snaží zabrániť buď likvidáciou peroxidu vodíku alebo oxidáciou Fe^{2+} na Fe^{3+} [20].

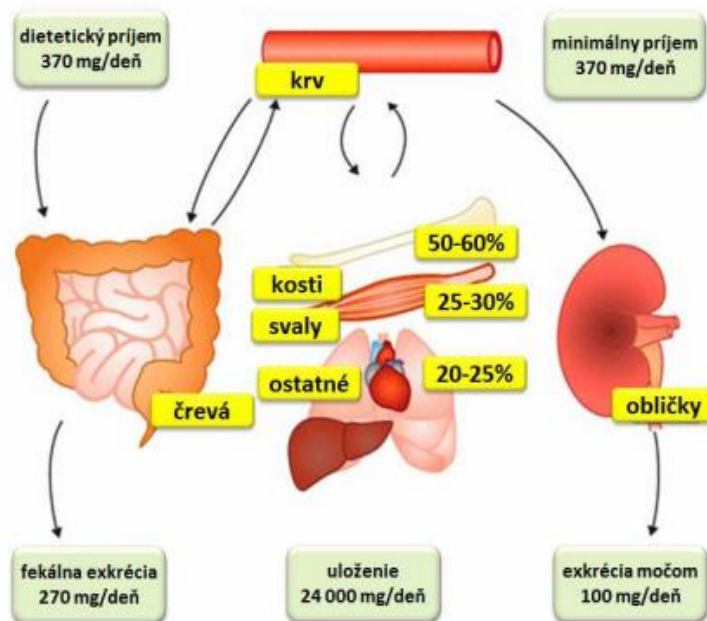
3.1.2 Horčík

Horčík je najdôležitejší makroprvok v ľudskom organizme a piaty najhojnejší prvok. Nachádza sa v kostiach (50-60%), v mäkkých tkanivách (25-30%) a v extracelulárnej tekutine (1%) [17]. Ión Mg^{2+} je pre činnosť organizmu nevyhnutný, keďže má dôležitú úlohu vo fyziologických funkciách mozgu, srdca a svalov. Medzi základné funkcie horčíka patrí:

- Pomáha štiepiť ATP na ADP a tým pádom je nevyhnutný pre zaistenie pohybu svalov.
- Je súčasťou mnohých enzymatických reakcií (až 600) a je nevyhnutný pre nervovo-svalovú činnosť.
- Funguje ako fyziologický antagonista vápnika, teda kontroluje jeho vstup či výstup z bunky, mierni riziká nadmerného príjmu vápnika
- Dôležitý v kardiovaskulárnej sústave, reguluje pohyb draslíka
- Tvorí kostnú matrix
- Pomáha metabolizovať vitamíny
- Pomáha stabilizovať nukleové kyseliny a ribozómy [15]

Obrázok 4 zobrazuje rovnováhu horčíka v ľudskom tele. Jeho množstvo je približne 25 g. Denný príjem horčíku je 320-420 mg. Po absorpcii v črevách a resorpcii v obličkách

zostáva približne 100 mg čistého Mg, ktorý sa ukladá v kostiach, svaloch a extracelulárnej tekutine. Homeostáza je teda závislá na správnej funkcii a spolupráci čriev a obličiek. [17]



Obrázok 4: Rovnováha horčíka v ľudskom tele

Horčík sa nachádza v strukovinách, obilninách, zelenine, ovocí, rybách. Je odhadované, že v posledných rokoch ale jeho množstvo v zelenine a ovocí kleslo až o 30%. Taktiež pri spracovaní múky dochádza k strate až 80% Mg^{2+} . Nedostatok horčíka v ľudskom organizme spôsobuje zhoršenie zdravotného stavu vo všetkých smeroch (vrátane diabetes mellitus, depresie, migrény, hypertenzie), preto sa nachádza vo väčšine doplnkov výživy. Doporučená denná dávka horčíku je 420 mg pre mužov a 320 mg pre ženy a keďže telo ho dokáže veľmi dobre regulovať, predávkovanie (spôsobuje zvracanie, letargiu, bolesti hlavy, návaly horúčav) je veľmi zriedkavé [15]. Najčastejšie sa množstvo horčíka v tele stanovuje zo séra. Tento test ale nie je úplne smerodajný, pretože v sére sa nachádza len 1% celkového Mg^{2+} v tele. Preto tieto sérové testy nedokážu odhaliť možný deficit v kostiach či svaloch.[17]

V minulosti prebehlo niekoľko testov in vitro, ktoré ukázali veľmi dobrú biokompatibilitu čistého horčíka. V kombinácii s inými zlúčeninami výsledok závisel na daných zlúčeninách. Dobré výsledky ale dosiahli kombinácie horčíku a zinku, mangánu a kalcia. Tieto zlúčeniny pri degradácii nespôsobili žiadnu alergickú alebo zápalovú reakciu [13].

3.1.3 Zinok

Zinok je jeden z najdôležitejších stopových prvkov v ľudskom tele. Je súčasťou mnohých enzýmov, hormónov, ovplyvňuje metabolizmus, priaznivo pôsobí na hojenie rán. Jeho hlavné funkcie sú:

- Zúčastňuje sa na procese tvorby nukleovej kyseliny, DNA, proteínov, delenia buniek.
- Pôsobí ako kofaktor rôznych enzýmov
- Zúčastňuje sa viac ako 300 enzymatických reakcií
- Udržiava zdravie ciev, znižuje hladinu cholesterolu v krvi
- Udržiava optimálne pH v krvi
- Priaznivo ovplyvňuje imunitnú funkciu
- Má protizápalové a proti infekčné účinky
- Podporuje správny vývoj a funkciu pohlavných orgánov
- Podporuje správnu funkciu inzulínu

Množstvo zinku v ľudskom tele je 2-3 g a jeho zásoby v pečeni sú malé. Preto jeho nedostatok sa prejaví pomerne rýchlo. Hlavné zdroje v potrave sú pečeň, cvikla, mäso, vajcia, klíčky a čerstvé ustrice. Doporučená denná dávka pre dospelú osobu je 10-20 mg (navyšuje sa pri tehotenstve a u športovcov) a krátkodobé predávkovanie nespôsobuje výrazné problémy [15]. Nedostatok sa prejavuje nechúťou k jedlu, tráviacimi ťažkosťami, únavou. Taktiež pôsobí na kvalitu vlasov a nechtov. Dlhodobý nadbytočný príjem zinku (viac ako 40 mg/deň) vedie k zníženiu imunity, zvýšeniu LDL a zníženiu HDL cholesterolu. Príjem nad 200 mg/deň je toxický a prejaví sa zvracaním a hnačkami. Zvýšený príjem zinku tiež interferuje s absorpciou Cu a Fe a pri dlhodobom stave môže spôsobiť ich nedostatok v organizme [15].

Zinok bol tiež už testovaný na biokompatibilitu u testovacích potkanov, kedy zinkový drôt bol implantovaný do aorty potkanov. Neboli zistené žiadne zápalové reakcie, no na overenie, že zinok skutočne nie je nijak škodlivý, bude potrebné urobiť ešte mnoho testov [13].

3.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti železa, horčíka a zinku sú zhrnuté v Tabuľka 1 [16][13]. Pre porovnanie je v tabuľke zahrnutá aj ľudská kosť. Z tabuľky je zjavné, že hodnoty kovov sú vo všetkých smeroch vyššie ako hodnoty kosti. Materiály teda môžu byť použité ako implantáty, ktoré musia znášať veľké mechanické namáhanie.

Tabuľka 1: Mechanické vlastnosti vybraných materiálov [16][13]

Materiál	Hustota [g*cm ⁻³]	Pevnosť v ťahu [MPa]	Youngov modul [GPa]	Maximálne predĺženie [%]
Fe	8	275-620	211	1-15
Mg	1,74-2	170-270	45	6-20
Zn	7	100-400	90	5
kosť	1,7-2	80-150	3-20	1-7

Horčík má z kovov najnižšiu hustotu a hodnotou sa najviac približuje ku kosti. Ku kosti sa tiež blíži hodnotami pevnosti v ťahu a elasticitou. Nízka hodnota elasticity je

výhodná, pretože zabezpečí správny presun mechanického namáhania medzi kosťou a implantátom a teda proces hojenia je dobrý.

Zinok má hodnoty už trochu vzdialenejšie od kosti, no stále nie sú až tak rozdielne. Vyššie hodnoty ale môžu negatívne ovplyvniť proces hojenia z dôvodu nerovnomerného rozdelenia mechanického namáhania medzi kosť a implantát.

Železo má spomedzi sledovaných kovov najvyššie hodnoty hustoty, pevnosti aj elasticity. To z neho robí dobrého kandidáta na implantáty používané vo vysokej záťaži, napríklad fixačné šrouby. Youngov modul pružnosti je ale oproti kosti veľmi vysoký a tento fakt by spôsobil problémy pri hojení. Ideálne by teda boli implantáty na báze železa s prímiesou iného kovu, zinku alebo horčíka [13].

4. KORÓZIA

Korózia je reakcia kovu alebo nekovových organických a anorganických materiálov s vonkajším prostredím, najčastejšie vo vode a zvýšenej vlhkosti. Výsledkom tejto reakcie je zmena fyzikálnych, chemických aj mechanických vlastností daného materiálu. Koróziu môžeme rozdeliť na elektrochemickú a chemickú.

K chemickej korózii dochádza v elektricky nevodivých prostrediach a nedochádza k žiadnej elektrochemickej reakcii. Patrí sem oxidácia kovov pri vysokých teplotách, korózia plastov a korózia kovov v nevodivej tekutine. Oproti tomu k elektrochemickej korózii dochádza v elektricky vodivom prostredí. Je to teda napríklad korózia kovov v elektrolytoch, vo vode, v pôde či atmosfére [22]. Korózný proces zahŕňa anódovú a katódovú reakciu. U anódovej reakcie dochádza k emisii elektrónov kovu (rozpustenie kovu) do prostredia. Tieto elektróny sú následne sekundárne spracované v katódovej reakcii. Elektrochemické pochody sa riadia princípom elektrochemického potenciálu, ktorý je základnou materiálovou vlastnosťou. Látky sú tak zoradené do tzv. elektrochemického radu napätia kovov, viz. Obrázok 5 [23].

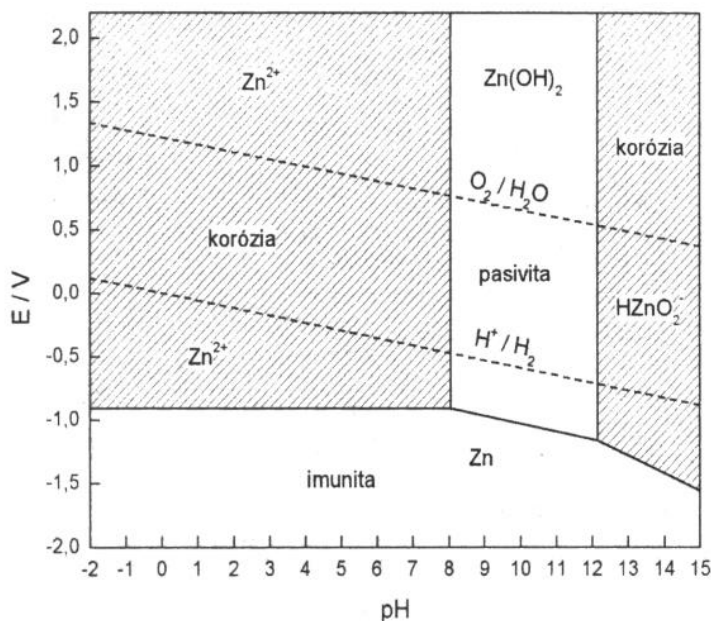
vytesňujú vodík

Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Hg Pt Au
neušľachtilé kovy ušľachtilé kovy

Obrázok 5: Elektrochemický rad napätia kovov

Tento elektrochemický rad vie veľa prezradiť o oxidačno-redukčných vlastnostiach danej látky. Čím viac vľavo sa kov nachádza, tým ochotnejšie emituje svoje elektróny, teda tým lepšie sú jeho redukčné vlastnosti. Naopak, prvky na pravej strane majú lepšie oxidačné vlastnosti, lepšie prijímajú elektróny. Neušľachtilé kovy pri reakcii s kyselinami vytesňujú vodík a dochádza ku korózii [23].

Korózia je tiež veľmi závislá na pH okolitého prostredia. Túto závislosť zobrazujú Pourbaixove diagramy, viz. Obrázok 6 [22], ktorý zobrazuje závislosť redoxných reakcií zinku na pH. Na osi x je zobrazené pH roztoku, na osi y potom elektrochemický potenciál daného kovu. Daný diagram vyjadruje redoxný potenciál pre rôzne formy zinku v rozličných oxidačných stavoch. Pri konštrukcii diagramu je potrebné brať do úvahy všetky možné formy, v ktorých sa daný kov môže za daných podmienok nachádzať. Jednotlivé čiary rozdeľujú zlúčeniny na základe acidobázickej rovnováhy a na základe redoxnej rovnováhy [22]. Z diagramu možno vyčítať, že v kyslom prostredí majú zlúčeniny zinku vysoký oxidačný potenciál, ktorý ale značne klesá pri prechode do zásaditého prostredia. V alkalickom prostredí sú teda zlúčeniny stabilnejšie. Diagram je rozdelený na jednotlivé regióny, ktoré nám dávajú informácie o správaní kovu v rôznom prostredí. Jedná sa o imunitný región, v ktorom nedochádza k rozpusteniu kovov, korozívny región, kde dochádza k rozpusteniu kovov a región pasivácie, kde dochádza k vzniku ochranného povlaku [21].



Obrázok 6: Pourbaixov diagram-závislosť redoxných reakcií na pH roztoku [22]

U biodegradabilných materiálov je nevyhnutné, aby si zachovali 100% svojej pôvodnej pevnosti minimálne 6 mesiacov po implantácii. Úplná degradácia by nemala nastať skôr ako za 6-12 mesiacov [13]. Preto je veľmi dôležité sledovať korózne potenciály materiálov. Rýchlosť korózie závisí od viacerých faktorov, no veľmi dôležité je prostredie, v ktorom sa materiál nachádza. Napríklad v prostredí s vyšším obsahom chloridov dochádza k rýchlejšiemu zničeniu ochrannnej vrstvy a ku korózii dochádza rýchlejšie. Na druhú stranu v niektorých komplexnejších tekutinách, napríklad SBL, ktoré obsahujú viac organických zlúčenín, dochádza k pomalšiemu korodovaniu. Žiadne in vitro testy ale nedokážu posúdiť korózne potenciály tak, ako by k nim dochádzalo v ľudskom tele. Okrem pomalého priebehu korózie je nutné, aby korózia bola uniformná. Pri bodovej korózii by mohlo dôjsť k toxicite a rýchlemu zničeniu implantátu.

4.1 Korózia vybraných kovov

Tabuľka 2 [13] ukazuje korózne potenciály Fe, Mg a Zn zlúčenín v prostredí SBL, teda v simulovanom prostredí ľudských tekutín.

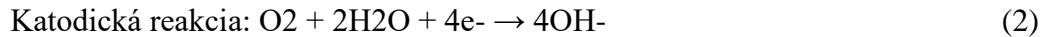
Tabuľka 2: Korózny potenciál vybraných kovov [13]

Materiál	Korózny potenciál/rok [mm]
Fe zlúčeniny	0,1-0,9
Mg zlúčeniny	0,3-20
Zn zlúčeniny	0,1-0,5

Z tabuľky je zrejmé, že horčík má násobne väčší korózný potenciál ako železo či zinok. To je spôsobené nižšou ušľachtilosťou v porovnaní s ostatnými prvkami v tabuľke. Štandardný potenciál horčíka je -2,4V, železa -0,4V a zinku -0,8V. Riešenie by mohlo spočívať v zlúčeninách týchto prvkov.

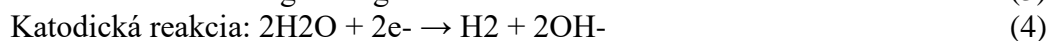
Všeobecne môžeme reakcie korodovania kovov rozdeliť na anodické a katodické.

Mechanizmus korózie železa je nasledujúci:



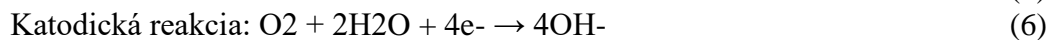
Korózný proces železa neprodukuje vodík a proces je pomalý. To je ale aj nevýhoda, pretože u procesu degradácie je korózia žiadúca. Tento problém by sa dal vyriešiť pridaním iných prvkov, čo je v súčasnosti cieľom mnohých výskumov.

Mechanizmus korózie horčíka [13]:



Ako už bolo spomenuté vyššie, korózia u horčíka prebieha omnoho rýchlejšie ako u železa a zinku. Taktiež pri katodickej reakcii vzniká nežiadúci vodík. [13] Obidve tieto skutočnosti spôsobia v okolí implantátu zvýšenie pH, čo má za následok narušenie procesu hojenia a rastu nového tkaniva. Veľké množstvo vodíku ľudské telo nedokáže absorbovať a môže dôjsť k tvorbe bublín. V ortopedických aplikáciách môže vodík spôsobovať ešte väčšie problémy z dôvodu nízkeho prietoku krvi. Dochádza k nesprávnej funkcii implantátu, oddeľovaniu tkaniva, dokonca môže dôjsť ku krvnej zrazenine. V dôsledku vyššieho korózneho potenciálu môže dôjsť k praskaniu implantátu [16].

Mechanizmus korózie zinku:



U zinku možno povedať, že má relatívne dobrú odolnosť voči korózii, jej priebeh je pomalý. Druhý pozitívny fakt je, že pri reakciách nedochádza k vzniku nežiadúceho vodíku [13].

4.2 Druhy korózie

Koróziu môžeme na základe typu reakcie, materiálu, zloženia, deliť podľa vzhľadu (rovnomerná a nerovnomerná), mechanizmu, korózneho činiteľa a prostredia. Existuje mnoho druhov korózie, najčastejšie sa vyskytujúce ukazuje Obrázok 7:

Rovnomerná korózia

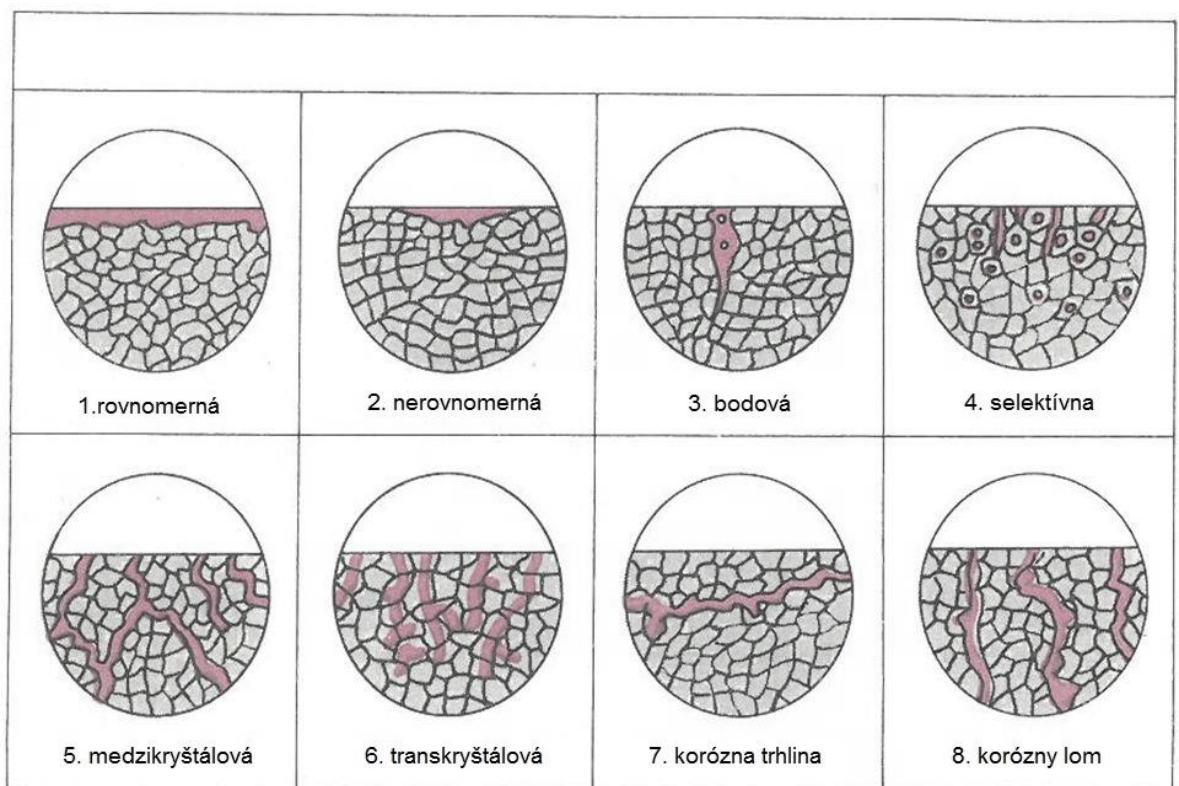
- Celková

Prebieha rovnomerne po celom povrchu kovu. Je ľahko viditeľná a preto sa jedná o jeden z najpriaznivejších typov korózie. Povrchový účinok je vyvolaný priamou chemickou alebo elektrochemickou reakciou [22]. Pri celkovej korózii dochádza k značnej deštrukcii materiálu, no umožňuje relatívne ľahko určiť rýchlosť úbytku materiálu a tým zaviesť potrebné opatrenia. Zabrániť sa dá napríklad antikoróznym náterom [24].

Nerovnomerná korózia

Prebieha nerovnomerne, napadá len časť povrchu alebo vnútra materiálu. Preto je omnoho nebezpečnejšia, nemusí ju byť na prvý pohľad vidno [22]. Preniká do rôznej šírky a hĺbky. Patrí sem:

- **Bodová korózia** - materiál koroduje na ojedinelých bodoch, preniká viacej do hĺbky. Bodová korózia vzniká v miestach rozpustenia pasívnej vrstvy
- **Selektívna** - Prebieha v zliatinách s dvoj a viac fázovou štruktúrou, napríklad v medených zliatinách.
- **Medzikryštalická** - prebieha pozdĺž hraníc kryštálov až do hĺbky materiálu. U tejto korózie nevidno zmenu, no materiál stráca svoje mechanické vlastnosti, prejavuje sa praskaním a rozpadaním materiálu.
- **Transkryštalická** - korózne trhliny sa šíria priamo v štruktúre kovu
- **Korózne praskanie** - vyvoláva ho vplyv prostredia, resp. súčasne ťahové namáhanie a prostredie. V materiáli vznikajú trhliny, ktorú neskôr vedú k praskaniu a k lomom. U tohto typu korózie dochádza k náhlej strate mechanických vlastností materiálu. [25]



Obrázok 7: Druhy korózie [26]

5. IMPLANTÁTY

V dnešnej dobe je liečba v oblasti ortopédie veľkou témou. Vedci a doktori sa snažia poskytnúť pacientom plnohodnotný život aj po komplikovaných zlomeninách či po skončení životnosti kĺbu. Kvôli tomu neustále prebieha veľký výskum v oblasti implantátov v ľudskom tele. Na opravu a liečbu poškodených kostí sa v súčasnosti využíva množstvo rôznych materiálov. Môžeme ich rozdeliť na organické (polyméry) a anorganické (keramika, kovy). Väčšinou sa používajú ako kompozity, nie len vo svojej čistej forme, aby sa dosiahla najlepšia možná funkcionálna. V súčasnosti sa ale aj tak najviac využívajú kovy (až 70% aplikácií) v dôsledku ich dobrej pevnosti a odolnosti.

Implantáty ale nenájde len v kostných aplikáciách. V dnešnej dobe sa využívajú implantáty najrôznejších funkcií. Napríklad zubné implantáty, sluchové, pri liečbe srdcových ochorení zas stenty či náhrady niektorých častí tkaniva [29].

5.1 Keramika

Keramické materiály sú veľmi nádejné čo sa týka použitia ako kostných implantátov. Vďaka za to svojej dobre biokompatibilite a štruktúre podobnej ľudskej kosti, vysokej odolnosti voči korózii, tvrdosti a chemickej odolnosti. Na druhú stranu, keramika má nevýhodu v tom, že je krehká a má malú húževnatosť, teda malú odolnosť voči rastu trhlín. Medzi keramické materiály patria zlúčeniny obsahujúce oxidy hliníku, titanu, zirkónu, kalcium fosfáty. Materiály s kalcium fosfátom sú široko využívané, najmä v dentálnych a ortopedických aplikáciách. Využívajú sa buď vo forme nanočastíc, povrchovej vrstvy alebo ako pojivo. Do skupiny keramických materiálov radíme hydroxyapatit a trikalcium fosfát [30].

Najväčšie využitie našla keramika ako zubné implantáty, viz. Obrázok 8 . Nahradila tak pôvodné titanové implantáty využívané v zubnom lekárstve [29].



Obrázok 8: Zubný implantát z keramiky [31]

5.2 Polyméry

Polyméry môžeme rozdeliť na resorbovateľné a neresorbovateľné. Medzi neresorbovateľné polymérne materiály patrí PUR, PE, PP, PMMA, hydrogely. Ľudské telo ich nedokáže rozložiť, takže sa z nich vyrábajú najmä trvalé implantáty. Používajú sa v rôznych biomedicínskych aplikáciách, napríklad aj k výrobe nevstrebateľného šicieho materiálu.

V posledných rokoch boli polymérne materiály intenzívne skúmané s ohľadom na ich použitie ako degradovateľné materiály. Takéto polymérne materiály musia byť netoxické, nespôsobovať mutácie a ich odolnosť musí vydržať po dobu hojenia kosti. Tieto materiály sú po degradácii buď z tela odplavené, alebo sú telom vstrebané. Mechanizmy odbúrania polymérneho materiálu sú hydrolytická degradácia a enzymatická degradácia. Hydrolytická reakcia je najčastejším typom odbúrania a prebieha tak, že dochádza k reakcii molekúl vody s chemickými väzbami vnútri polymérneho reťazca. Tým dochádza k rozpadu pôvodného reťazca a vznikajú kratšie reťazce. Takto degradujú napríklad polyestery [29]. Enzymatická degradácia je závislá na druhu polyméru. Dochádza k nej najmä u látok, ktoré sa normálne nachádzajú v ľudskom tkanive, napríklad kolagén. Pôsobením enzýmu dochádza k rozštípeniu primárnej chemickej väzby a následnej k vstrebaniu. Najsľubnejšia zo skupiny vstrebateľných polymérov je kyselina polymliečna (PLA). Je veľmi jednoduchá na výrobu, (z kukuričného škrobu alebo z cukrovej trstiny), je obnoviteľná, má výbornú biokompatibilitu a je degradovateľná. Má veľmi široké použitie. Obrázok 9 ukazuje príklad použitia PLA implantátu, ako degradovateľné skrutky. Najväčšou výhodou je to, že takéto implantáty nevyžadujú sekundárny chirurgický zákrok [30].



Obrázok 9: Príklad použitia PLA implantátu [32]

Z prírodných resorbovateľných polymérov využíva kolagén, želatína, celulóza či kyselina hyaluronová. Syntetické resorbovateľné polyméry sú flexibilnejšie, ich výroba sa môže prispôbiť požiadavkám výsledného materiálu. Patria sem polyestery, polyuretany, polyanhydridy [29]. Voľba vhodného polyméru ako implantátu závisí najmä na funkcii, akú plnilo pôvodné tkanivo [30].

5.3 Kovy

Kovy sa oproti polymérom a keramike vyznačujú vysokou pevnosťou a tvrdosťou. Využívajú sa ako náhrady kostí, kĺbov, vyrábajú sa z nich stenty. Majú ale aj mnoho nevýhod ako náchylnosť ku korózii, možnosť spôsobenia alergickej reakcie (napr. nikel), vysoká tvrdosť oproti kosti. To je nevýhoda najmä preto, že po odstránení implantátu často dochádza k opätovnej fraktúre v dôsledku toho, že kov na seba prenášal všetku tlakovú silu a kosť sa neposilovala. Jedny z najbežnejších kovov, ktoré sa využívajú je titan a jeho zliatiny, zliatiny chrómu a kobaltu a oceľ, v zubnom lekárstve amalgám. Tieto kovy a zliatiny sú ale v ľudskom tele nebiologickou zložkou, cudzím materiálom, a telo ich nedokáže biologicky odbúrať, takže sú to najmä permanentné implantáty [29]. Preto sa hľadajú nové materiály v oblasti kovov, ktoré by sa dokázali v ľudskom tele rozložiť a vstrebať, bez negatívneho vplyvu na organizmus. Tu sa ako najvhodnejšie zatiaľ javí železo, ktoré je intenzívne skúmané, zinok a horčík. Nevýhoda železa je to, že jeho degradácia je veľmi pomalá, takže sa hľadajú spôsoby, akými by sa dala urýchliť. Riešenie by mohlo byť práve v tvorbe kompozitov s horčíkom či zinkom, ktoré majú omnoho vyššiu rýchlosť degradácie [13].

5.4 3D tlačené implantáty

3D tlačené implantáty sú novinkou úplne posledných rokov a predpokladá sa, že tento trend porastie. Výhody takejto výroby sú obrovské. Chýbajúca kosť sa jednoducho vymodeluje podľa CT skenu a tento model je potom vytlačený „na mieru“ na 3D tlačiarňi. Tá dokáže perfektne simulovať štruktúru reálnej kosti. Dokonca výskumy ukázali aj to, že takáto náhrada kosti dokáže stimulovať rast novej kosti [35]. Obrázok 10 zobrazuje príklad kovového kostného implantátu vyrobeného na 3D tlačiarňi. Na výrobu sa využívajú kovy (napr. titan) alebo keramika, no intenzívne sa pracuje aj na tvorbe degradabilného materiálu. Dobrí adepti sú polymérne vlákna, napríklad vlákna z PLA. Takéto implantáty by boli oproti súčasne využívaným trvácnejšie a tiež omnoho lacnejšie. Výhodou je hlavne štruktúra - do hubovitej štruktúry implantátu môže kosť nová prerastať a tak postupne na seba prenášať mechanický tlak. Takéto implantáty poskytujú veľkú nádej najmä pacientom s rakovinou kostí [33].



Obrázok 10: Kovový kostný implantát vyrobený na 3D tlačiarňi [34]

5.5 Riziká spojené s implantátmi

Aby boli implantáty naozaj vhodné na to, aby mohli byť zavedené do tela, musia spĺňať prísne požiadavky tak, aby sa minimalizovali nežiadúce účinky spojené so zavádzaním cudzieho materiálu do tela. Medzi najväčšie riziká patrí:

- Zápal v tele - môže byť spôsobený uvoľňovaním mikroskopických častí kovu alebo polyméru pri pohybe do tela
- Materiál - V prípade, že materiál použitý na implantát je omnoho pevnejší ako kosť, všetok mechanický tlak je prenášaný na implantát. Kosť je tak oslabovaná a môže dochádzať k častejším zlomeninám
- Reaktívnosť - ľudské telo reaguje na každý cudzí materiál v tele. Môže dôjsť k zápalu, otrave buniek či dokonca k tvorbe rakovinotvorných buniek
- Alergická reakcia - K alergii môže dôjsť najmä pri použití kovových implantátov - nikel, kobalt, chróm. To potom spôsobuje komplikácie v podobe opuchov či ekzémov [29].

6. PRAKTICKÁ ČASŤ

Cieľom praktickej časti bolo nájsť vhodný materiál, ktorý by spĺňal náročné požiadavky na biodegradabilné materiály. Jednalo sa najmä o dostatočnú pevnosť materiálu a jeho degradabilné vlastnosti.

V práci sú použité tri druhy kompozitov

- Čisté Fe
- Fe + Mg
- Fe + Zn

a dva druhy nosnej matrice. Vo väčšine prípadov je ako matrica použitý bulpren, no použitý bol aj tekutý polystyrén, ktorý namiesto matrice vytvoril pre práškový kov pojivo. Vyrobené vzorky boli následne podrobené analýzam:

- EDX analýza a mapovanie prvkov pred namočením aj po pôsobení roztokov
- Analýza štruktúry materiálov
- Sledovanie korózneho potenciálu a korózných prúdov
- Meranie vodivosti
- Sledovanie úbytku hmotnosti vzoriek
- Sledovanie zmien pH

6.1 Príprava vzoriek

V prvej fáze prípravy vzoriek boli použité železo, horčík a zinok. Ako nosná matrica slúžil polyuretán (PUR) bulpren. Ten zaistil potrebnú hubovitú štruktúru výsledného materiálu.

U tvorby suspenzie bolo vždy použité 3 g práškového železa, potrebné percentuálne množstvo druhého kovu a 4 ml destilovanej vody. Princíp bol taký, že do suspenzie boli potom namočené vzorky polyuretanu a po dostatočnom obalení boli vzorky premiestnené do sušičky (37°C) na 24 hodín. Boli namiešané vzorky čisté železo, 0,5%; 1%; 2,5% a 5% horčík a zinok.

Druhý spôsob, ktorý bol použitý, bol bez použitia nosnej matrice. Ako polymér bol zvolený polystyrén, ktorého výhodou je to, že neobsahuje viazaný kyslík a teda je tam predpoklad zníženej tvorby nežiadúcich oxidov. Polystyrén bol zmiešaný v pomere 1 ml vody na 0,05 g PS. Výsledkom bola lepkavá zmes, ktorá slúžila ako pojivo práškových kovov. Boli vždy použité 3 g prášku a 3 ml pojiva, s koncentráciou horčíka v železe 0,5; 1; 2,5 a 5%. Vzniknutá suspenzia bola naliata do formy z polytetrafluorethylenu a celá forma bola uložená do sušičky pri teplote 37°C po dobu 24 hodín.

Všetky vzorky boli následne vyžíhané. To zaistilo potrebnú pevnosť a odstránenie nosnej matrice vzorku. Toto žíhanie bolo urobené na Ústave chemie materiálov Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brne. Bol použitý už známy teplotný profil [14], teda najprv 2 hodiny na 450°C a potom 1 hodina na 1120°C v dusíkovej atmosfére. Týmto došlo k úplnému odstráneniu polymérovej matrice a k vzniku pevného materiálu s hubovitou štruktúrou. Vzniknuté vzorky, položené na keramickej podložke sú zobrazené na Obrázok 11.



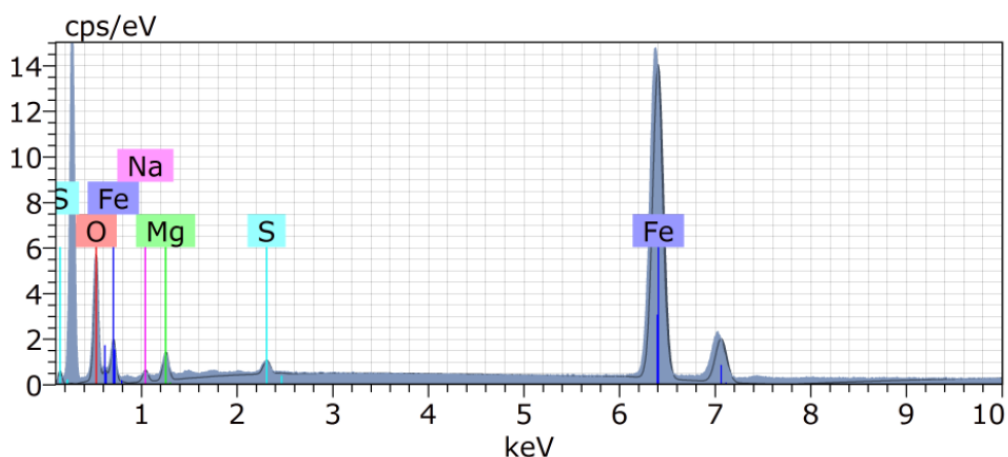
Obrázok 11: Vypálené vzorky s PUR matricou

Všetky vzorky si po vyžihaní z väčšej časti zachovali svoj tvar. Boli tiež dostatočne pevné. Vzorky s PS pojivom praskli, no samo o sebe boli mimoriadne pevné. Prasknutie mohlo zapríčiniť nedostatočné premiešanie pojiva s práškom alebo poškodenie už pri vyberaní z formy, pred samotným žíhaním.

6.2 EDX analýza a mapovanie prvkov

Energiovo disperzná analýza, EDX, je elektroanalytická metóda, ktorá sa používa spolu s rastrovacím elektrónovým mikroskopom, resp. s detektorom BSE. EDX detektor meria množstvo vyžiarených rontgenových lúčov v porovnaní s ich energiou. Keď sa paprsek dostane k detektoru, vytvorí sa impulz, ktorý je úmerný energii tohto žiarenia. Tento impulz je prevedený na napäťový impulz a ďalej spracovávaný v počítači. Výsledkom je zloženie objemu analyzovanej látky [28].

Vzorky železa a železa so zinkom a horčíkom boli podrobené prvkovej analýze. Z analýzy môžeme usúdiť, že železo pravdepodobne obsahovalo aj vedľajšie prvky a celkovo boli vzorky znečistené. To mohlo byť spôsobené manipuláciou v laboratóriu, v miestach výpalu a pri mikroskope. Vzorek s čistým železom obsahoval aj síru, sodík, horčík. Vo veľkej miere sa vo vzorku nachádzal aj uhlík, ktorý bol v analýze potlačený. Uhlík bol pozostatok polyuretanovej matrice a tiež sa nachádzal na stojane v mikroskope. Kyslík, ktorý je nežiadúci z hľadiska korózie, bol v zastúpení približne 30% a túto hodnotu si držal u všetkých vzoriek. Obrázok 12 ukazuje graf zastúpenia jednotlivých prvkov vo vzorku s čistým železom a Tabuľka 3 vyjadruje percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov.



Obrázok 12: Prvková analýza Fe s PUR matricou: Materiál okrem železa obsahuje veľké množstvo kyslíku, uhlíku a rôzne nečistoty (S, Na, Mg)

Tabuľka 3: Zastúpenie jednotlivých prvkov u vzorky Fe s PUR matricou

Spectrum: vz 866

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	30,04	55,05	5,76
Magnesium	12	K-series	6,41	7,73	0,67
Iron	26	K-series	57,85	30,37	2,33
Sulfur	16	K-series	1,22	1,12	0,15
Sodium	11	K-series	4,49	5,72	0,59
Total:			100,00	100,00	

Všetky vzorky s obsahom horčička na prvkovej analýze skutočne ukázali jeho prítomnosť. Bohužiaľ niektoré prvky nečistoty sa ukázali s väčším zastúpením. Tu ale hrá veľkú rolu to, aká časť vzorku bola použitá na analýzu. Horčik nemusel byť rozmiešaný úplne homogénne a teda vo vzorku sa nachádza nepravidelne. Kyslíku je v tomto vzorku oproti čistému železu menej, no stále je tu veľké znečistenie niklom. Tabuľka 4 ukazuje percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov.

Tabuľka 4: Zastúpenie jednotlivých prvkov u vzorky Fe_5 % Mg s PUR matricou

Spectrum: vz 865

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	22,64	49,55	5,68
Iron	26	K-series	67,88	42,56	3,49
Magnesium	12	K-series	2,64	3,80	0,39
Nickel	28	K-series	6,85	4,09	0,46
Total:			100,00	100,00	

U vzorku s polystyrénom, bez polyuretanovej matrice, bolo podľa predpokladu najmenej kyslíku. Taktiež sa tu nachádzalo najmenej nečistôt. To mohlo byť spôsobené tým, že tento typ vzorku je omnoho tvrdší, hutnejší a menej drobivý, tým pádom do svojej štruktúry nepustí tak ľahko nečistoty.

Tabuľka 5: Zastúpenie jednotlivých prvkov u vzorku Fe + 2,5 % Mg s PS pojivom

Spectrum: vz 870

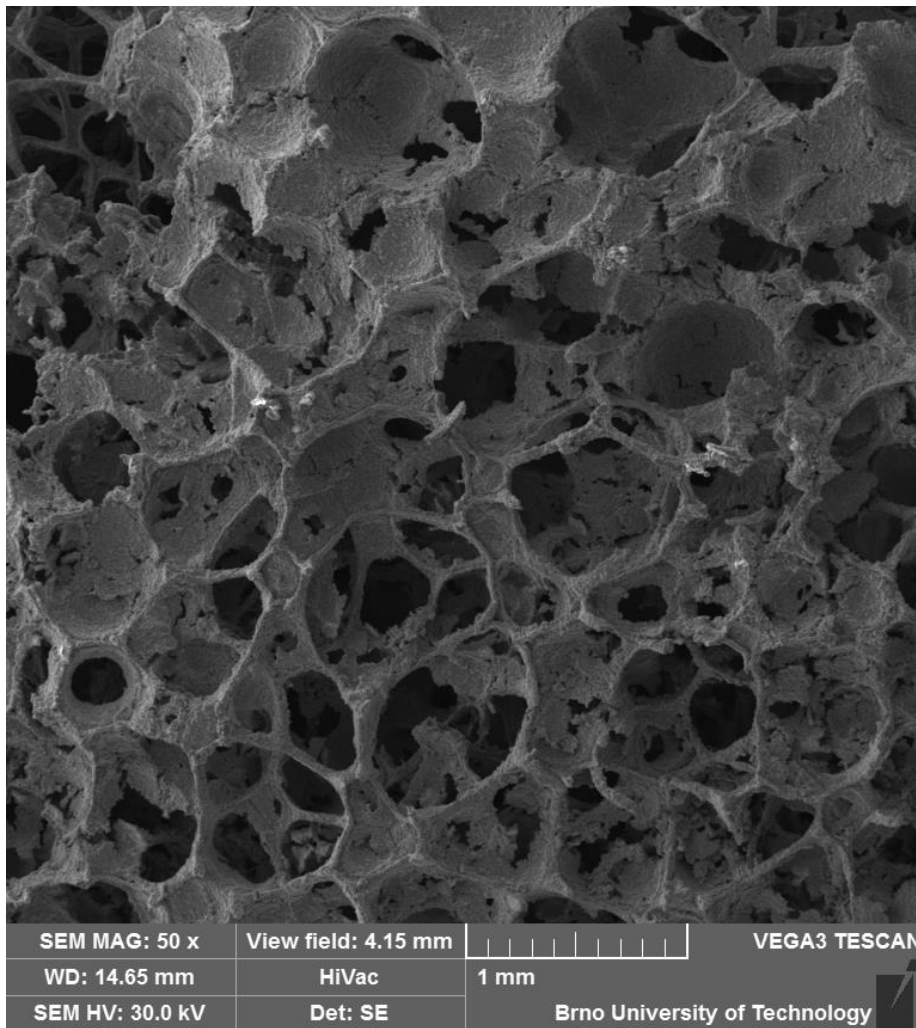
Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Iron	26	K-series	73,02	45,07	3,05
Oxygen	8	K-series	23,41	50,44	4,78
Magnesium	12	K-series	2,54	3,60	0,33
Calcium	20	K-series	1,03	0,89	0,13
Total:			100,00	100,00	

Vzorky so zinkom boli vyrobené aj vypálené rovnakým postupom ako vzorky s horčíkom. Na prvkovej analýze sa ale ukázalo, že vzorky zinok neobsahujú ani na povrchu, ani na vydrobených častiach, ani vnútri v štruktúre. Môže byť niekoľko dôvodov, ako došlo k „zmiznutiu“ zinku z týchto vzoriek. Najviac pravdepodobné je to, že keďže teplota topenia zinku je iba 420°C, zo štruktúry sa v priebehu vypekania na 1120°C odparil. Možné je aj to, že minimálne množstvo (0,15 g), ktoré bolo použité na miešanie zmesi, ostalo nerozmiešané, prípadne stieklo zo štruktúry na podložku. Výsledná prvková analýza neukazuje ani náznak prítomnosti zinku.

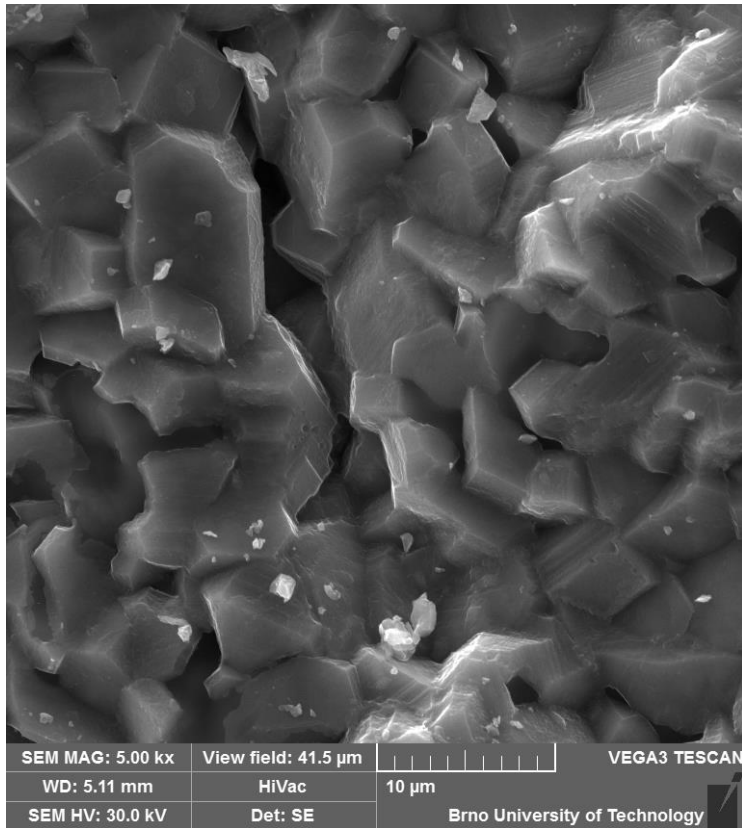
6.3 Pozorovanie štruktúry

Vzorky boli pozorované na elektrónovom mikroskope VEGA3XMU. Už na pohľad okom je veľmi jasne vidieť rozdiely v štruktúre vzoriek s polyuretanovou matricou a tých s polystyrénovým pojivom. Vzorky s PU matricou majú peknú hubovitú štruktúru. Na druhú stranu sú veľmi krehké a neustále dochádza k ich drobeniu. Štruktúra je zobrazená

na Obrázok 13, z obrazom zväčšeným 50x. Vzorky s PS pojivom sú naopak veľmi tvrdé a je veľmi ťažké z nich odškrábnuť či oddroliť. Na Obrázok 14 vidno, že štruktúra je omnoho hustejšia a celkovo dosť odlišná. Tento obrázok bol vytvorený pri zväčšení 5000x.

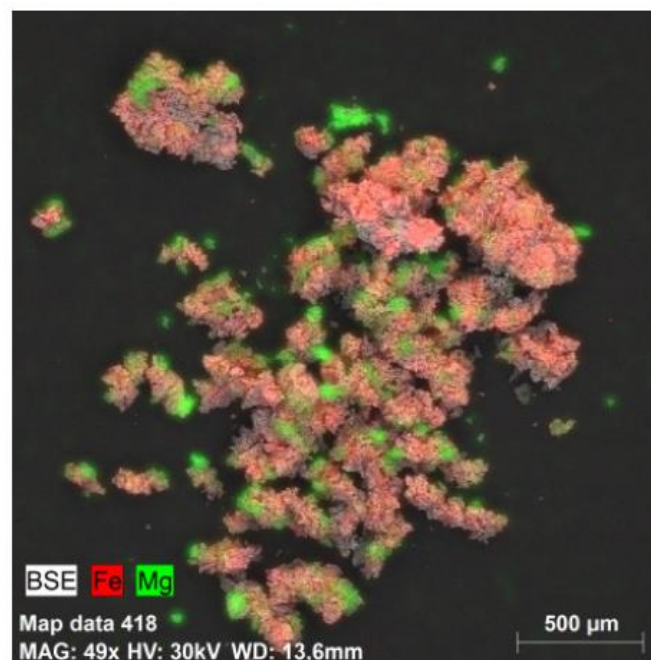


Obrázok 13: Štruktúra vzorku Fe s PUR matricou, zväčšenie 50x. Štruktúra je hubovitá



Obrázok 14: Štruktúra vzorku Fe+Mg s PS, zväčšenie 5000x. Štruktúra je veľmi hutná

Bola urobená aj analýza mapovanie prvkov. Obrázok 15 ukazuje rozloženie prvkov na vzorke kompozitu Fe-Mg. Červenou farbou je znázornené železo, zelenou horčík. Horčík je v materiáli pekne rovnomerne rozložený.



Obrázok 15: Mapovanie prvkov, kompozit Fe-Mg. Červená značí železo, zelená horčík.

6.4 Meranie korózneho potenciálu

Ako už bolo spomenuté v teoretickej časti tejto práce, korózia je elektrochemický proces, pri ktorom dochádza k rozpúšťaniu kovu v roztoku v dôsledku anodickej reakcie. U biodegradabilných materiálov je tento proces žiadúci, no nesmie nastať skôr, ako dôjde k zahojeniu zlomeniny. K úplnej degradácii nesmie nastať skôr ako za 6-12 mesiacov. Preto boli sledované korózne potenciály jednotlivých vzoriek.

Korózny potenciál E_{cor} je hodnota, pri ktorej sa rýchlosť katodickej reakcie (produkcie elektrónov oxidáciou) rovná rýchlosti anodickej reakcie (spotreby elektrónov redukciou) a meria sa vo forme napätia medzi pracovnou a referenčnou elektródou. Oxidácia a redukcia prebiehajú rýchlosťou podľa rovníc:

$$j_k = j_0 \cdot \exp \frac{\eta}{b_k}$$

(7)

$$j_a = -j_0 \cdot \exp \frac{\eta}{b_a} \tag{8}$$

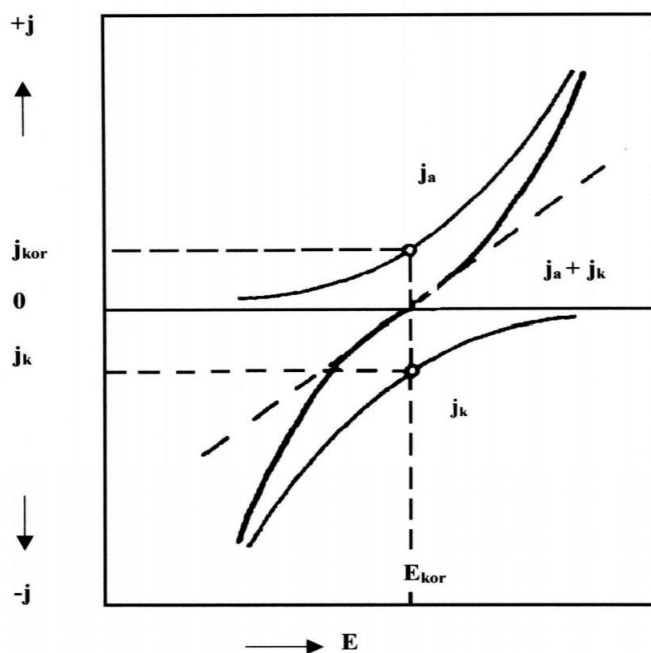
kde j_a a j_k sú anodická a katodická prúdová hustota,

j_0 je prúdová hustota charakterizujúca rýchlosť čiastkového deja

η je prepätie

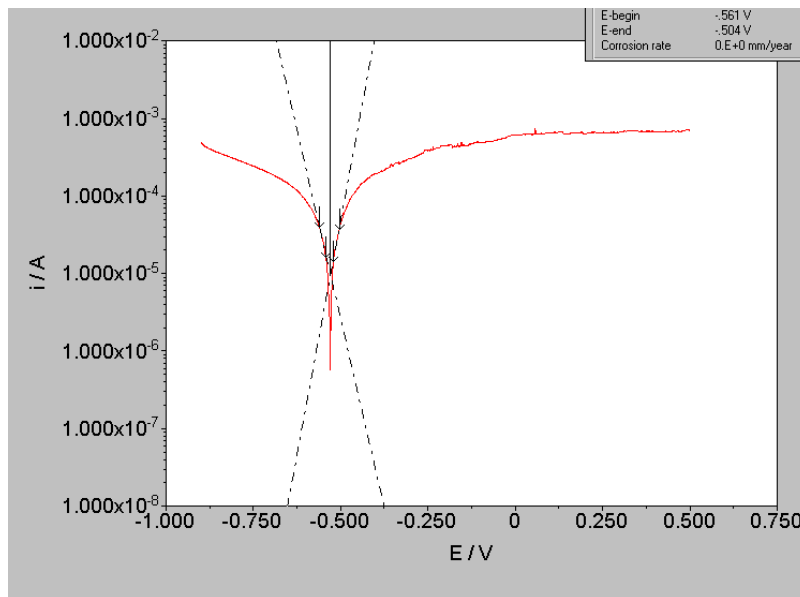
b_a a b_k sú konštanty.

Pri všetkom musí byť splnená podmienka elektroneutrality $j_a + j_k = 0$. Grafickým vyjadrením medzi potenciálom elektródy E_{cor} a rýchlosťou reakcie vyjadrenou prúdovou hustotou j je polarizačná krivka, vid'. Obrázok 16.



Obrázok 16: Polarizačná krivka

Pre spracovanie výsledkov sa táto krivka vynáša v logaritmických hodnotách prúdu oproti lineárnym hodnotám potenciálu. Výsledkom je potenciometrická krivka, ktorá je v blízkosti korózneho potenciálu zakrivená, vid'. Obrázok 17.



Obrázok 17: Potenciodynamická polarizačná krivka po preklopení hodnôt potenciálu do logaritmickkej mierky

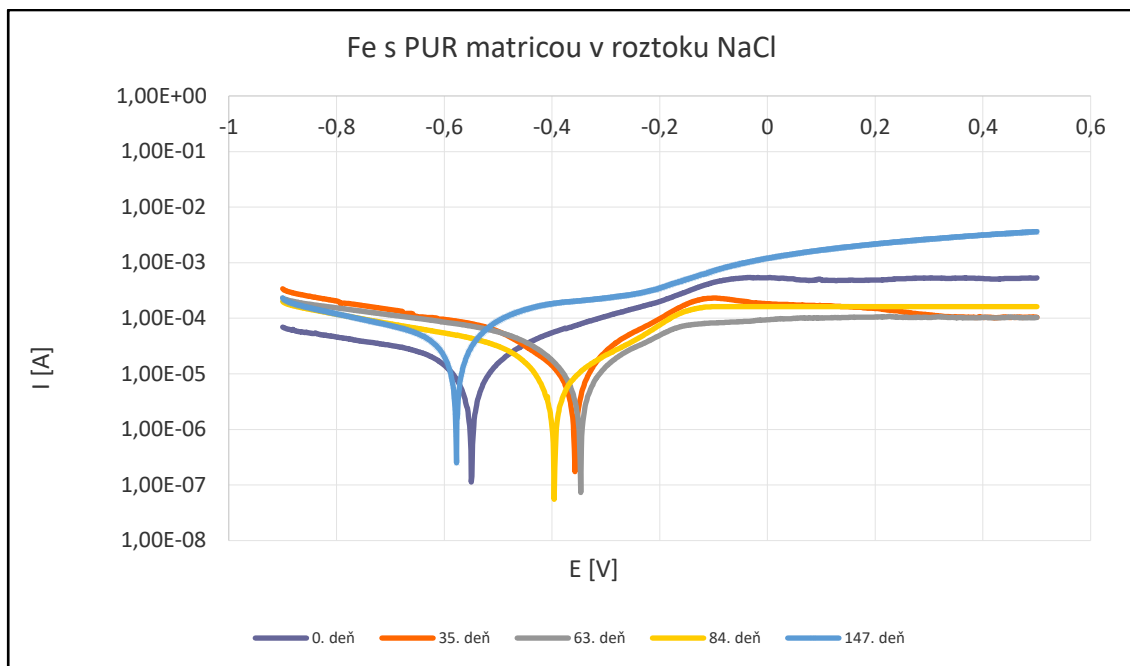
Čím vyššia je ochota elektrónov kovu prechádzať do vyšších oxidačných stavov, tým zápornejšia je hodnota korózneho potenciálu. [27]

Na stanovenie korózneho potenciálu bola použitá potenciostatická metóda kvôli jej jednoduchosti a pomerne vysokej presnosti. Všetky merania boli realizované na počítačom riadenom potenciostate AUTOLAB TYPE II. Bolo použité trojelektrodové zapojenie - pracovná (PIGE), pomocná (platinová elektróda) a referenčná (Ag/AgCl) elektróda. Tieto elektródy boli ponorené do roztoku NaCl.

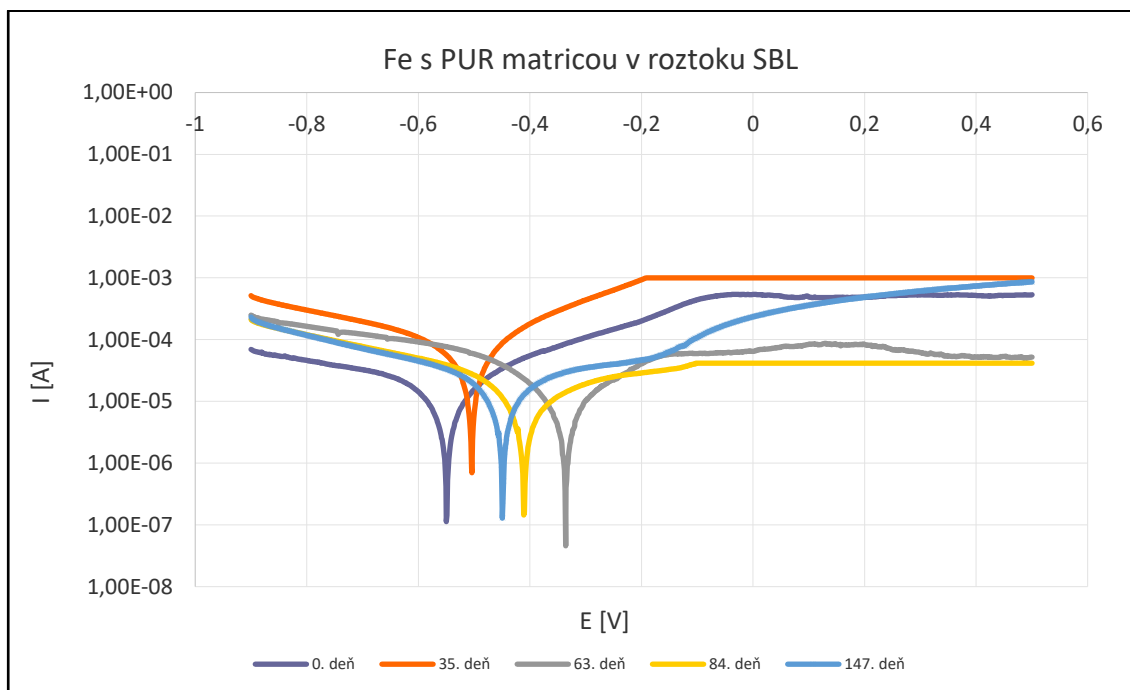
Nastavenie potenciostatu bolo nasledovné:

- Začiatkový potenciál: -0,9 V
- Konečný potenciál: -0,1 V
- Krok: 0,001 V
- Scan rate: 0,01 V/s

Z nameraných údajov boli po prevedení hodnôt napätia do logaritmickkej mierky zostrojené grafy.



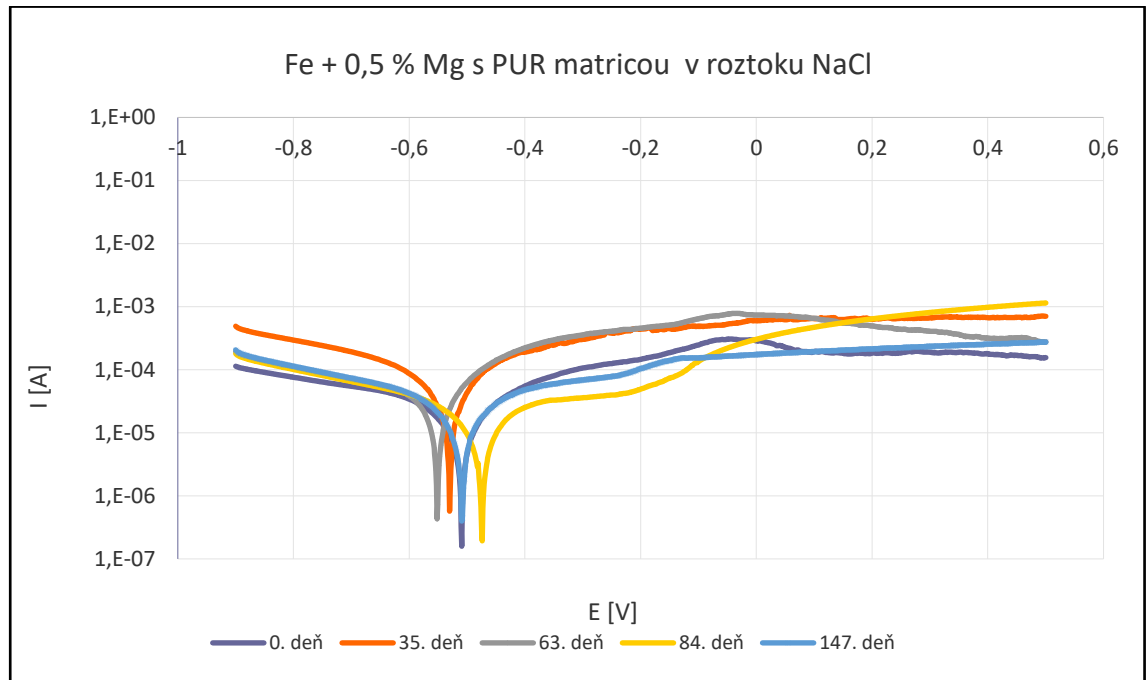
Graf 1: Korózný potenciál železa s PUR matricou pri pôsobení roztoku NaCl



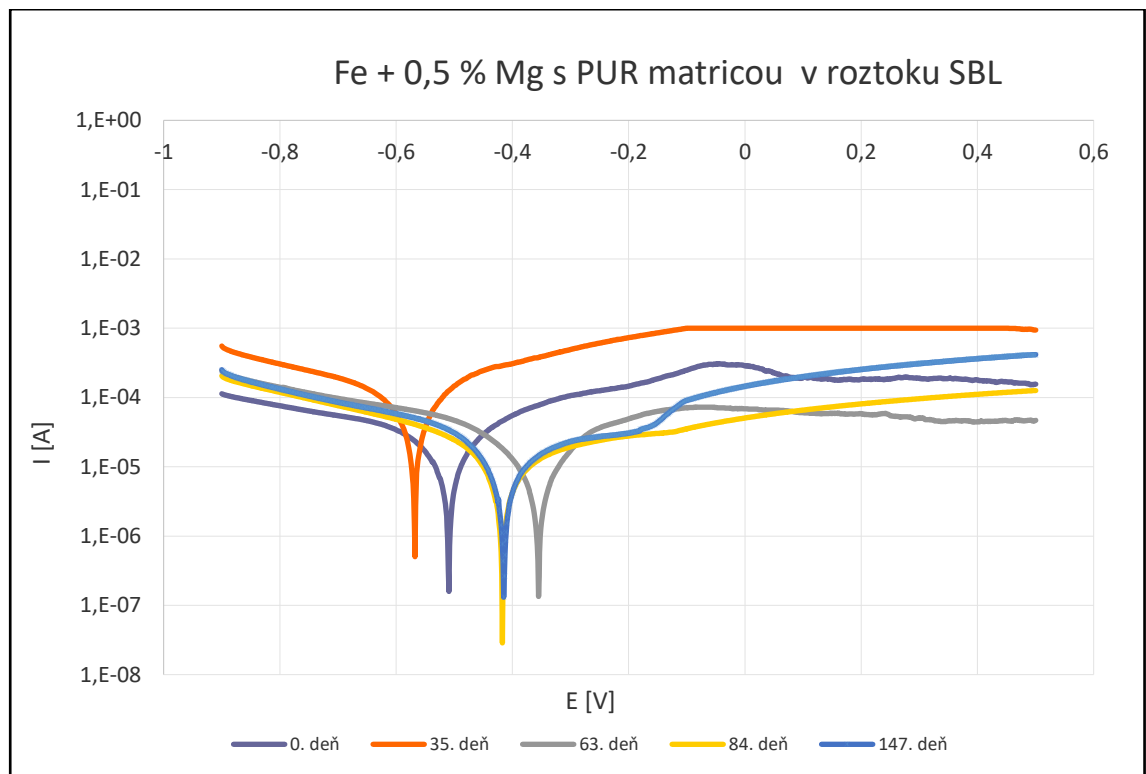
Graf 2: Korózný potenciál železa s PUR matricou pri pôsobení roztoku SBL

Roztok NaCl obsahuje len niektoré ióny nachádzajúce sa v ľudskom tele. Naopak roztok SBL obsahuje väčšinu iónov zastúpených v ľudskom tele a tak dokáže omnoho lepšie simulovať vnútorné prostredie ľudského tela. SBL obsahuje chloridové aj fosforečnanové ióny, ktoré pôsobia na pasívnu vrstvu rôzne. Fosforečnanové ióny podporujú vznik pasívnej vrstvy, naopak chloridové ju narušujú. V závislosti na aktivite týchto iónov sa potom posúva krivka korózneho potenciálu ku kladným či

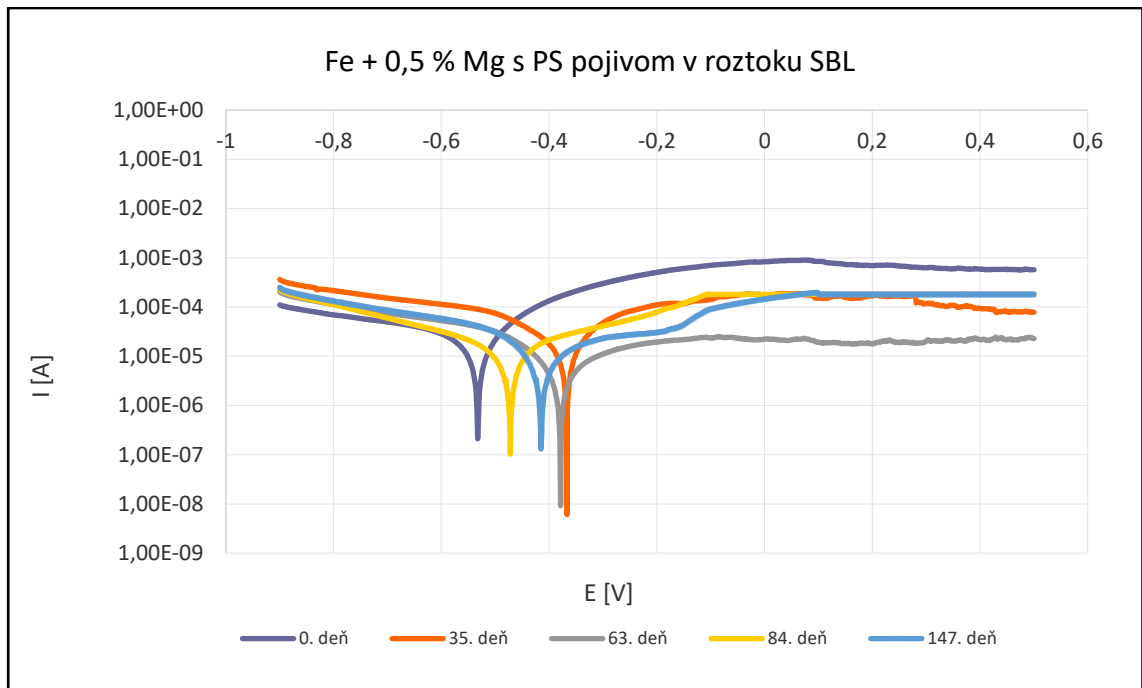
záporným hodnotám. Z grafov 1-2 môžeme povedať, že pôsobenie iónov bolo v prípade čistého železa nerovnomerné v obidvoch roztokoch.



Graf 3: Koróznny potenciál kompozitu železa a 0,5 % Mg s PUR matricou pri pôsobení roztoku NaCl

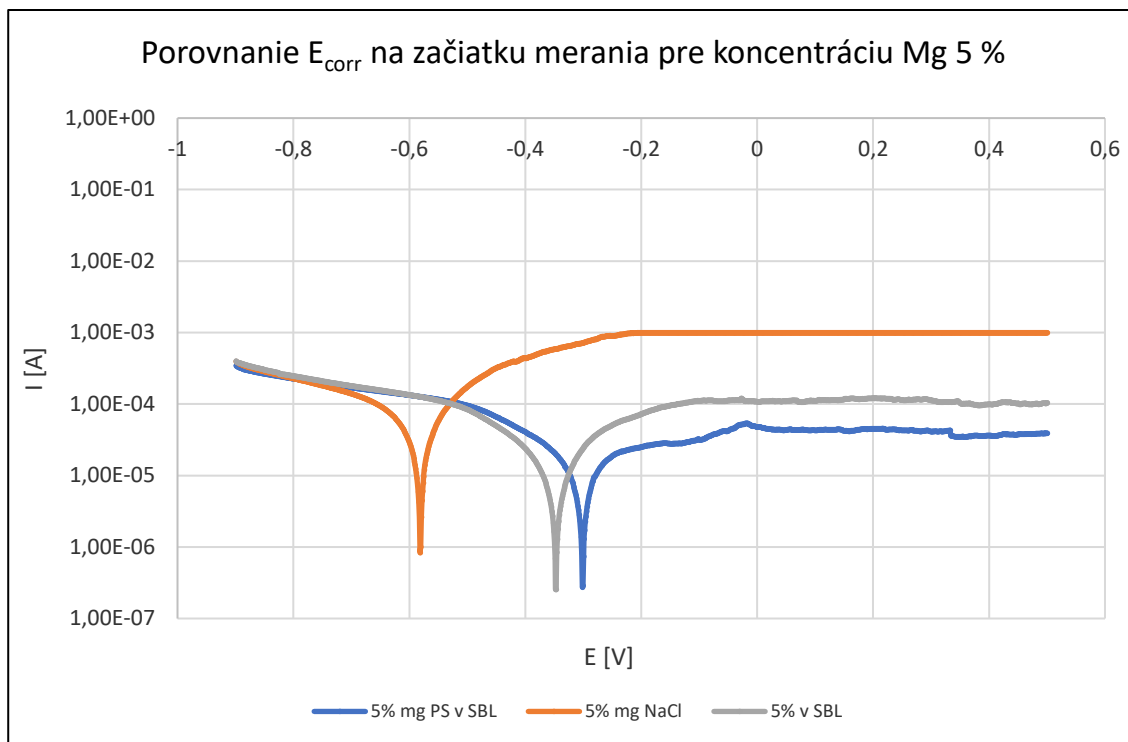


Graf 4: Koróznny potenciál kompozitu železa a 0,5 % Mg s PUR matricou pri pôsobení roztoku SBL

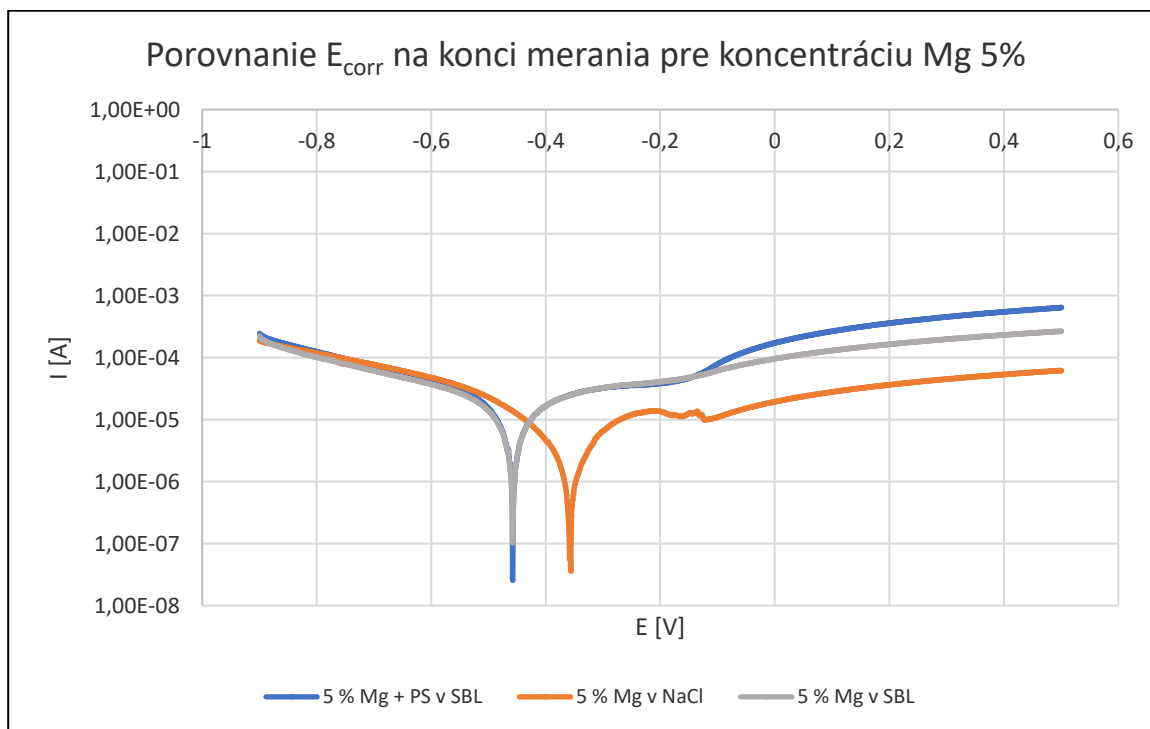


Graf 5: Korózný potenciál kompozitu železa a 0,5% Mg s polystyrénovým pojivom pri pôsobení roztoku SBL

V grafoch pôsobenia roztokov na vzorky s 0,5 % Mg vidíme zásadný rozdiel medzi SBL a NaCl. Pri NaCl, Graf 3, sa hodnoty korózneho potenciálu pohybujú stále okolo počiatočnej hodnoty. Je to z toho dôvodu, že chloridové ióny narušujú pasívnu vrstvu, ktorá bráni korózii a tým pádom zostáva zachovaná schopnosť korodovať. V prípade vzoriek ponorených do roztoku SBL, Graf 4, vidíme, že v priebehu pôsobenia roztoku na vzorku dochádzalo k výraznejšiemu posunu hodnôt. Po 35 dňoch sa pravdepodobne uplatnil vplyv chloridových iónov a hodnoty sa posunuli do záporu, korózia sa zrýchlila. Následne boli namerané kladnejšie hodnoty, preto možno predpokladať, že sa uplatnili fosforečnanové ióny, ktoré spôsobili spomalenie korózie (Február). Pri posledných dvoch meraniach už došlo k ustáleniu korózneho potenciálu okolo hodnoty -0,41 V.



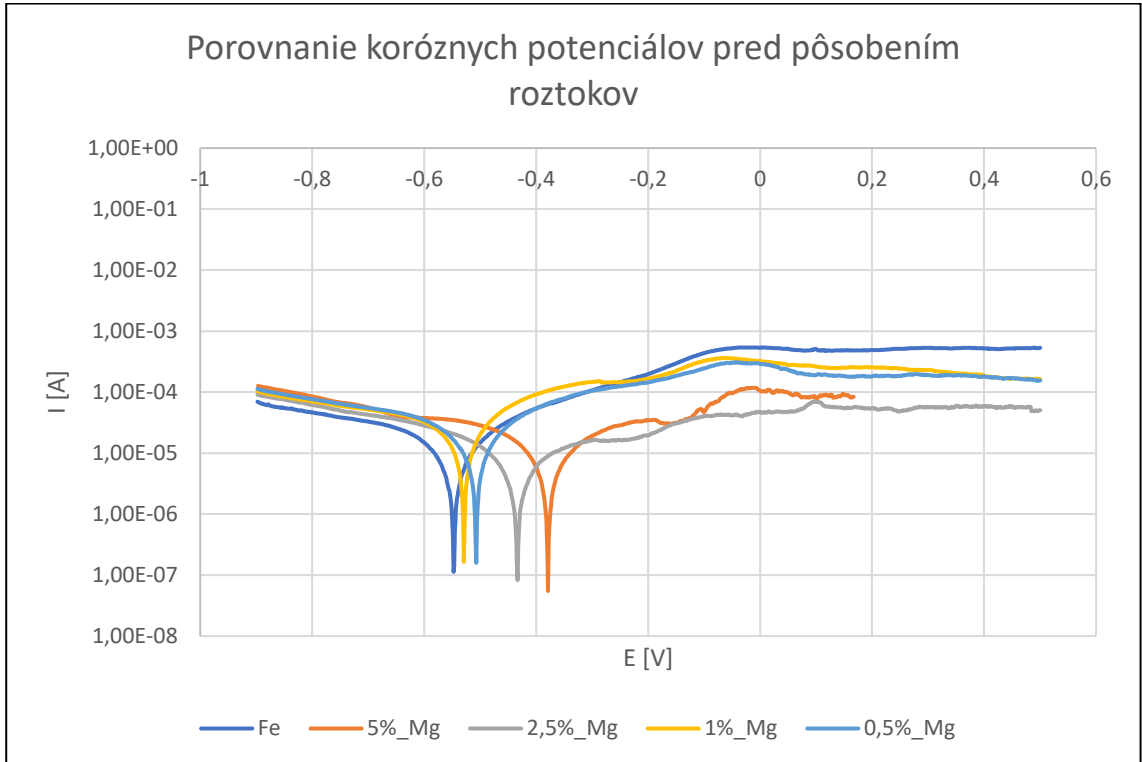
Graf 6: Porovnanie korózneho potenciálu na začiatku merania pre koncentráciu Mg 5 % v rôznych roztokoch



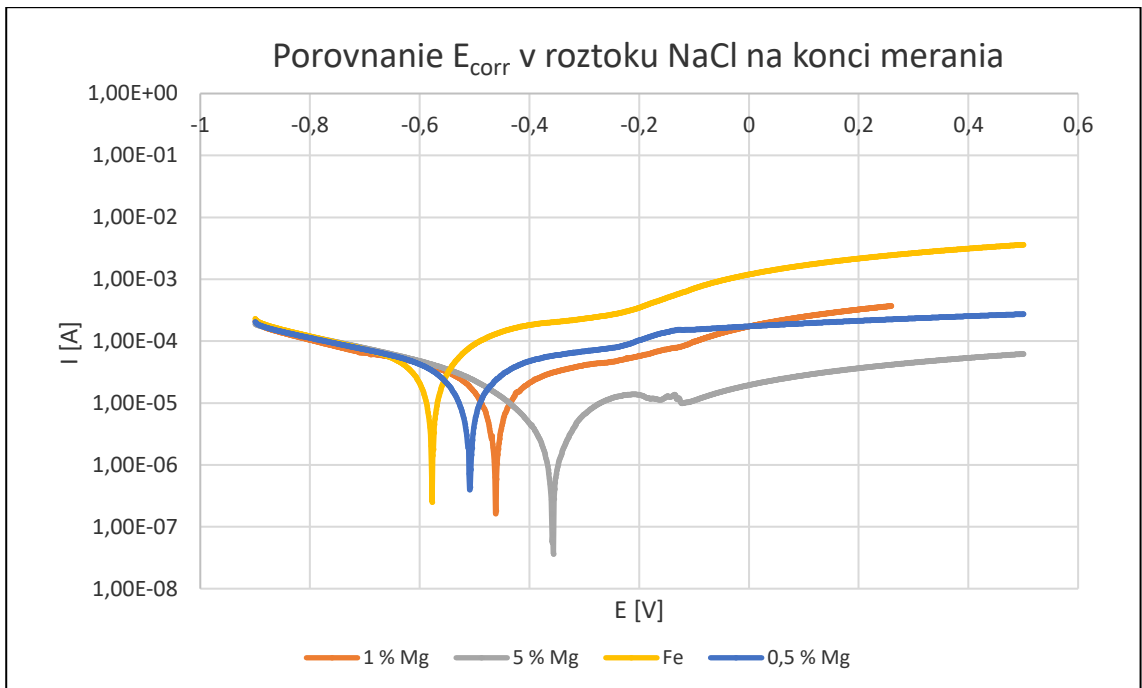
Graf 7: Porovnanie korózneho potenciálu na konci merania pre koncentráciu Mg 5 % v rôznych roztokoch

U Grafov č. 6-7 sú porovnané korózne potenciály po 35 dňoch od ponorenia do roztokov a po 147 dňoch. U NaCl došlo k posunu ku kladnejším hodnotám, zatiaľčo

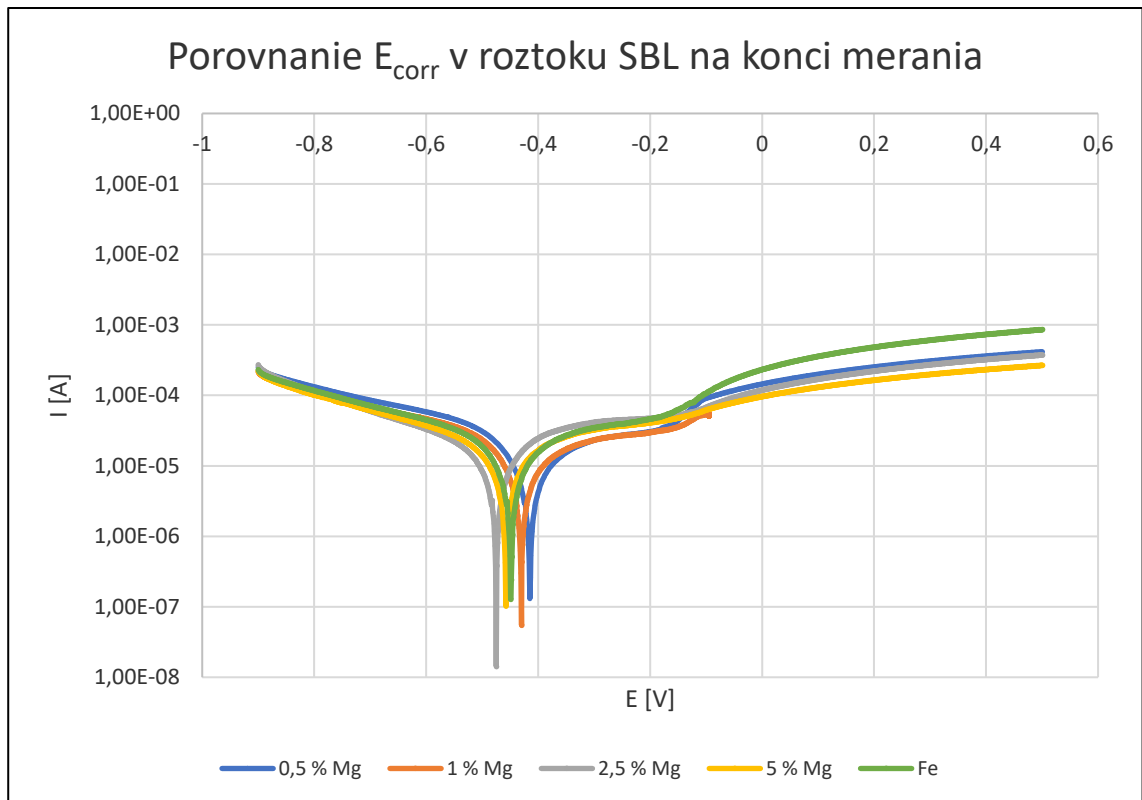
u oboch vzoriek ponorených do SBL došlo k posunu do záporných hodnôt a korózne potenciály sa ustálili na hodnote -0,45 V. U SBL teda dochádza k väčšej koróznej aktivite.



Graf 8: Porovnanie koróznych potenciálov vzoriek železa a kompozitov železa s horčíkom s PUR matricou pred pôsobením roztokov



Graf 9: Porovnanie koróznych potenciálov vzoriek železa a kompozitov železa s horčíkom s PUR matricou po pôsobení roztoku NaCl



Graf 10: Porovnanie koróznych potenciálov vzoriek železa a kompozitov železa s horčíkom s PUR matricou po pôsobení roztoku SBL

Grafy č. 8-10 zachytávajú porovnanie koróznych potenciálov pred a po pôsobení roztokov NaCl a SBL na vzorky. Pred namočením vzoriek do roztoku bola najnižšia hodnota korózneho potenciálu u čistého železa a s pribúdajúcim množstvom horčíku sa hodnota posúvala ku kladnejším hodnotám. Po pôsobení roztoku NaCl 147 dní sa tieto hodnoty zásadne nezmenili, najzápornejšie je čisté železo a najmenej záporné železo s pridaním 5 % Mg. Výrazná zmena ale nastala pri ponorení do roztoku SBL. Tu môžeme vidieť, že korózne potenciály všetkých vzoriek sa pohybujú okolo hodnoty -0,45 V. Najmenej koroduje vzorka s pridaním 0,5 % horčíku

Tabuľka 6: Hodnoty korózných potenciálov E_{corr} [V] v priebehu pôsobenia roztokov NaCl a SBL

	0. deň	35. deň	63. deň	84. deň	147. deň
0,5 mg NaCl	-0,50903	-0,5304	-0,55176	-0,47379	-0,50903
0,5 mg SBL	-0,50903	-0,56778	-0,35522	-0,41718	-0,41504
0,5 mg PS SBL	-0,53253	-0,36697	-0,37872	-0,47165	-0,41504
1 mg NaCl	-0,53146	-0,52719	-0,42786	-0,44922	-0,46204
1 mg SBL	-0,53146	-0,48767	-0,42145	-0,36804	-0,42999
1 mg PS SBL	-0,57632	-0,32318	-0,51331	-0,45029	-0,43213
2,5 mg SBL	-0,43533	-0,44708	-0,36804	-0,41183	-0,49728
2,5 mg PS SBL	-0,47165	-0,32104	-0,47485	-0,53146	-0,47485
5 mg NaCl	-0,38193	-0,58167	-0,53146	-0,47913	-0,35629
5 mg SBL	-0,38193	-0,34775	-0,51331	-0,39902	-0,45776
5 mg PS SBL	-0,49622	-0,30182	-0,49408	-0,48767	-0,45776
Fe NaCl	-0,54962	-0,35736	-0,34668	-0,39581	-0,57739
Fe SBL	-0,54962	-0,50369	-0,336	-0,41077	-0,44922

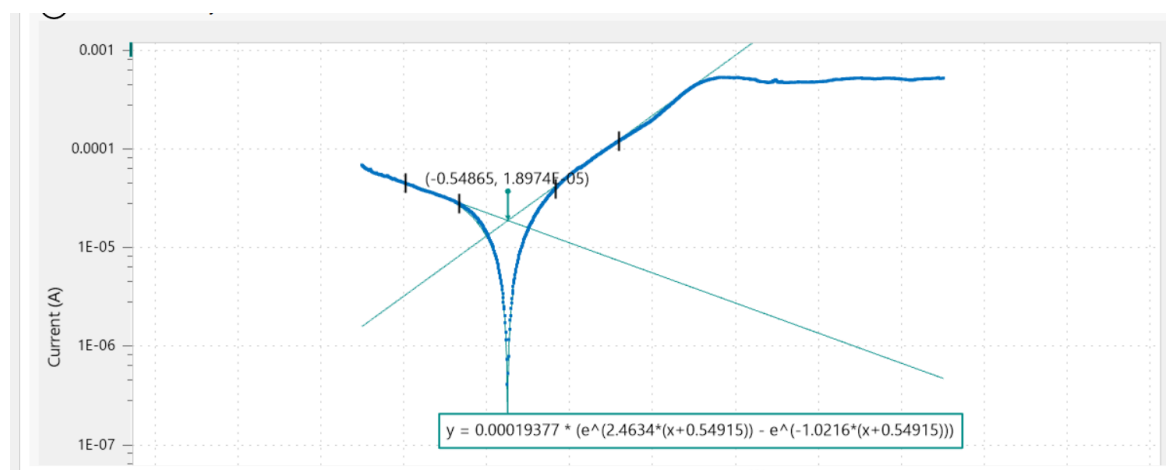
Tabuľka 6 zhrňuje hodnoty korózných potenciálov všetkých meraní. Najmenej záporné konečné hodnoty sú u vzoriek s 5 % Mg, čo poukazuje na väčšiu náchylnosť horčíka ku korózii, v porovnaní s čistým železom. Vo všetkých prípadoch bola väčšia ochota vzoriek ku korózii v roztoku SBL, čo je pravdepodobne spôsobené pôsobením fosforečnanových iónov. U vzoriek s polystyrénovým pojivom sa na povrchu vytvoril korózný povlak v dôsledku uvoľňovania oxidov, viz. Obrázok 18.



Obrázok 18: Zmena na povrchu vzorku s PS pojivom v dôsledku korózie

6.5 Zmeny korózneho prúdu

Pomocou potenciodynamickej metódy boli zisťované aj korózne prúdové hustoty i_{corr} (vyjadrujú rýchlosť elektródovej reakcie), konkrétne pomocou tzv. Tafelovej analýzy. Polarizačná krivka je zakrivená v oblasti korózneho potenciálu, no pri vyšších potenciáloch má lineárny priebeh. Táto lineárna oblasť sa nazýva Tafelovou oblasťou. Vytvorením dotyčníc k týmto lineárnym oblastiam katodickej a anodickej krivky je možné zo súradníc ich priesečníku určiť prúdovú hustotu.[36]



Obrázok 19: Tafelova analýza

Tafelova analýza bola urobená pomocou softvéru GPES Manager a Nova 2.1.2.

Tabuľka 7: porovnanie nameraných korózných potenciálov a prúdových hustôt

	E_{corr} [V]	j_{corr} [A/cm ²]	i_{corr} [A]
Fe (počiatočný stav)	-0,549	1,94E-04	1,94E-04
Fe SBL (35 dní namáhania)	-0,504	1,71E-04	1,71E-04
Fe SBL (147. deň)	-0,438	1,76E-04	1,76E-04
Fe NaCl (35 dní namáhania)	-0,357	1,26E-05	1,26E-05
Fe NaCl (147. deň)	-0,573	4,91E-05	4,91E-05
5Mg (počiatočný stav)	-0,382	2,64E-05	2,64E-05
5Mg SBL (35 dní namáhania)	-0,347	7,69E-05	7,69E-05
5Mg SBL (147. deň)	-0,428	2,29E-04	2,29E-04
5Mg NaCl (35 dní namáhania)	-0,581	1,51E-04	1,51E-04
5Mg NaCl (147. deň)	-0,358	1,56E-05	1,56E-05
5Mg PS (počiatočný stav)	-0,496	5,10E-05	5,10E-05
5Mg PS SBL (35 dní namáhania)	-0,301	8,92E-05	8,92E-05
5Mg PS SBL (147. deň)	-0,472	2,77E-05	2,77E-05

V Tabuľka 7 sú porovnané korózne potenciály a prúdové hustoty vzoriek z čistého železa pred ponorením a určité časové úseky po namočení do roztokov NaCl a SBL. Hodnota korózneho potenciálu u vzoriek v SBL sa v čase posúva k menej záporným hodnotám. Naopak hodnota prúdovej hustoty klesá k nižším hodnotám. Tieto zmeny pravdepodobne súvisia s postupným uvoľňovaním iónov zo vzoriek vplyvom pôsobenia roztokov. U vzoriek v NaCl bol po 35 dňoch výrazný posun k menej zápornej hodnote, teda korodovali pomalšie (dochádzalo k výraznejšej pasivácii). Po 147 dňoch sa hodnota naopak posunula k zápornejšej hodnote v porovnaní s SBL a korózia bola rýchlejšia. U vzoriek s pridaním horčíku v NaCl je po 147 dňoch zjavný posun ku kladnejšej hodnote. To mohlo byť spôsobené nasýtením povrchu produktami korózie, čo zablokovalo ďalšiu degradáciu. Hodnota korózneho potenciálu u vzorky s PS sa po namočení posunula ku kladnejším hodnotám, teda korózia sa prechodne utlmila, po 147 dňoch sa degradácia opäť zrýchlila.

Pomocou analýzy boli vypočítané korózne rýchlosti vybraných vzoriek prepočítané na ich chemické zloženie, ktoré sú zhrnuté v Tabuľka 8. Je zrejmé, že pridaním horčíku sa korózna rýchlosť spomalí. Pri porovnaní korodovania v SBL sa rýchlosť zvýšila pridaním PS. Korózný potenciál vyjadruje ochotu kovu uvoľňovať elektróny. Čím je potenciál zápornejší, tým ochotnejšie kov uvoľňuje elektróny, ktoré prechádzajú do roztoku. V tomto prípade najzápornejší potenciál mala vzorka s horčíkom ponorená do NaCl, ktorá po mesiaci namáhania korodovala najrýchlejšie.

Tabuľka 8: Korózne rýchlosti vybraných vzoriek pred ponorením a 1 mesiac po namáhaní roztokmi

	Corrosion rate [mm/rok]	E_{corr} [V]
Fe (počiatočný stav)	2,252	-0,549
Fe SBL (35 dní namáhania)	1,983	-0,507
Fe NaCl (35 dní namáhania)	0,146	-0,350
5Mg (počiatočný stav)	0,338	-0,387
5Mg SBL (35 dní namáhania)	0,985	-0,362
5Mg NaCl (35 dní namáhania)	1,931	-0,575
5Mg PS (počiatočný stav)	0,653	-0,501
5Mg PS SBL (35 dní namáhania)	1,142	-0,302

6.6 Pozorovanie zmien pri pôsobení roztokov

Okrem korózneho potenciálu boli merané aj úbytky hmotnosti vzoriek, pH a merná vodivosť roztokov pri pôsobení na vzorky. Výsledky meraní sú zhrnuté v nasledujúcich tabuľkách.

Tabuľka 9: Zmeny hmotnosti pri pôsobení roztokov

	0. deň [g]	35. deň [g]	63. deň [g]	84. deň [g]	147.deň [g]
0,5% Mg SBL	0,66	0,73	0,75	0,60	0,44
0,5% Mg NaCl	1,05	1,09	1,12	1,11	1,05
1% Mg SBL	0,85	1,02	1,39	1,16	1,04
1% Mg NaCl	0,80	0,82	0,97	0,91	0,88
2,5% Mg SBL	0,73	0,97	0,67	0,67	0,64
5% Mg SBL	0,47	0,48	0,46	0,46	0,45
5% Mg NaCl	0,69	0,70	0,70	0,71	0,70
Fe SBL	0,77	0,95	0,85	0,84	0,80
Fe NaCl	0,52	0,75	0,62	0,65	0,61
0,5% Mg+PS SBL	2,10	2,04	2,10	2,00	2,14
1% Mg+PS SBL	1,74	1,78	1,77	1,80	1,80
2,5%Mg+PS SBL	2,63	2,82	2,75	2,73	2,73
5% Mg+PS SBL	1,12	1,11	1,10	1,10	1,08

Všetky vzorky boli odvážené pred ponorením do roztokov a potom pravidelne vážené. Pri prvých dvoch meraniach boli namerané hmotnosti vyššie ako pred ponorením do roztokov. Pravdepodobne došlo k nahromadeniu produktov pôsobenia korózie v štruktúre vzoriek, čo zvýšilo ich hmotnosť. Vzorky boli vážené 4 hodiny po vytiahnutí z roztoku a

sušení. Napriek tomu v štruktúre mohli zostať zvyšky roztokov a tak navýšiť hmotnosť vzoriek. Postupom času ale dochádza k miernemu úbytku hmotnosti. Najmenej znateľný je úbytok hmotnosti vzoriek s polystyrénovým pojivom, pravdepodobne kvôli ich hutnej a tvrdej štruktúre.

Tabuľka 10: Zmeny vodivosti σ [mS/cm] pri pôsobení roztokov NaCl a SBL

	35. deň [mS/cm]	63. deň [mS/cm]	84. deň [mS/cm]	147. deň [mS/cm]
Fe NaCl	12,1	12,34	12,5	12,8
5% Mg SBL	19,13	19,33	19,44	19,98
5% Mg NaCl	11,85	12,05	11,99	12,18
1% Mg NaCl	10,93	11,32	11,06	11,66
0,5% Mg NaCl	11,38	11,42	11,33	12,8

U vybraných vzoriek bola pravidelne meraná vodivosť. Je možné pozorovať, že v roztoku SBL bola nameraná omnoho vyššia merná vodivosť ako u NaCl a u všetkých vzoriek dochádzalo k postupnému zvyšovaniu hodnôt, úmernému úbytku hmotnosti, vid'. Tabuľka 9. Vodivosť čistého NaCl bola nameraná 11,74 mS/cm. Najvyššiu vodivosť vykazujú vzorky čistého železa čo je spôsobené uvoľňovaním oxidov železa a hodnoty sa znižujú s vyšším prídavkom horčíku. Medzi 2. a 3. meraním dokonca došlo k poklesu hodnôt mernej vodivosti u vzoriek s pridaním horčíku. Vodivosť bola meraná pri teplote roztoku 36°C.

Tabuľka 11: Zmeny pH pri pôsobení roztokov NaCl a SBL

Vzorka	Roztok	35. deň	63. deň	84. deň	147. deň
0,5 % Mg	SBL	7,87	8,53	8,9	9,26
	NaCl	11,8	11,9	11,5	11,96
1 % Mg	SBL	7,78	8,52	7,8	6,22
	NaCl	11,5	11,7	11,4	11,2
2,5 % Mg	SBL	8,38	8,7	8,8	8,12
5 % Mg	SBL	8,25	8,7	8,9	9,09
	NaCl	10,3	10,5	10,6	9,7
Fe	SBL	7,4	7,6	8,4	8,44
	NaCl	10,5	10,6	10,1	8,1
0,5 % Mg + PS	SBL	7,55	6,9	8	8,3
1 % Mg + PS	SBL	9,8	11,9	11,6	8,9
2,5 % Mg + PS	SBL	9,2	10,7	10,6	9,57
5 % Mg + PS	SBL	8,7	8,9	8,9	9,12

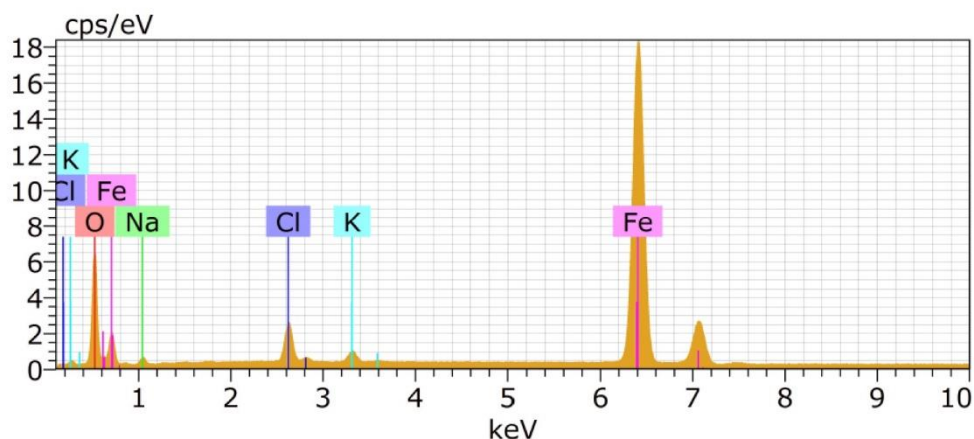
U všetkých vzoriek bolo merané pH v priebehu pôsobenia roztokov. pH čistého roztoku NaCl bolo 7, v dôsledku silnej zásaditosti NaOH a acidity HCl, ktoré tvoria NaCl.

Roztok SBL bol namiešaný na hodnotu pH 7,4, teda hodnotu pH ľudskej krvi. Po pôsobení na kovové vzorky sa pH roztokov zmenili. U NaCl v dôsledku alkalizácie vyskočili hodnoty až na 11 a až časom začala táto hodnota klesať, pravdepodobne v dôsledku uvoľňovania chloridových iónov.

Najväčšie zmeny boli zaznamenané u vzoriek s polystyrénom 1 % Mg+PS a 2,5 % Mg+PS, kde medzi mesiacmi január a február (35. a 63. deň) došlo k výraznejšiemu nárastu hodnoty pH.

Po 170 dňoch namáhania vzoriek roztokmi SBL a NaCl boli vzorky opäť podrobené prvkovej analýze metódou EDX. Je možné pozorovať, že došlo k výraznejším zmenám oproti analýze, ktorá bola urobená pred ponorením vzoriek do roztokov, viz. kap. 6.2.

Na Obrázok 20 je zobrazené zastúpenie prvkov, ktoré sa nachádzajú vo vzorke Fe namáhanej v prostredí roztoku NaCl po dobu 147 dní. Tabuľka 12 vyjadruje percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov. Oproti výsledkom zhrnutým v Tabuľka 3 je možné vidieť, že do štruktúry pribudol chlór a draslík. Množstvo draslíku je stopového charakteru, chlór sa do štruktúry dostal pravdepodobne práve uvoľnením z NaCl. Množstvo kyslíku stúplo len zanedbateľne (30,65 % oproti 30,05 %).



Obrázok 20: Prvková analýza vzorky Fe s PUR matricou po namáhaní v roztoku NaCl

Tabuľka 12: Zastúpenie jednotlivých prvkov vzorky Fe s PUR matricou po namáhaní v roztoku NaCl 147 dní

Spectrum: Fe NaCl.spx

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	30,65	58,72	7,10
Sodium	11	K-series	2,19	2,92	0,39
Chlorine	17	K-series	3,90	3,37	0,34
Potassium	19	K-series	1,12	0,88	0,15
Iron	26	K-series	62,14	34,11	3,05
Total:			100,00	100,00	

U vzorky Fe namáhanej v prostredí roztoku simulujúceho prostredie ľudského tela (Tabuľka 13) sú výsledky po 147 dňoch podobné. Množstvo kyslíku sa oproti meraniu pred namočením nezmenilo, množstvo sodíku a chlóru je vo väčšom zastúpení ako pri namočení do roztoku NaCl. Aj v tomto prípade môžeme predpokladať, že sa do štruktúry dostali z roztoku SBL, ktorý obsahuje chloridové aj sodné ióny.

Tabuľka 13: Zastúpenie jednotlivých prvkov vzorky Fe s PUR matricou po namáhaní v roztoku SBL 147 dní

Spectrum: Fe SBL.spx

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	30,10	57,18	6,68
Sodium	11	K-series	3,81	5,03	0,59
Chlorine	17	K-series	5,82	4,99	0,44
Iron	26	K-series	60,27	32,80	2,83
Total:			100,00	100,00	

Väčšie zmeny nastali pri vzorkách, do ktorých bol pridaný horčík. V Tab. 14-16 sú porovnané zastúpenia prvkov vo vzorkách s pridaním 5 % horčíku, po 147 dňoch namáhania v roztokoch.

U vzorky ponorenej do roztoku NaCl výraznejšie stúplo množstvo kyslíku, horčíku a kleslo množstvo železa. Tieto zmeny môžu byť spôsobené povrchovo vplyvom korózie, ktorá bola v prípade tejto vzorky najrýchlejšia a najvýraznejšia po prvom mesiaci namočenia do NaCl, čo vyplynulo z Tafelovej analýzy, viz. Tabuľka 8.

Tabuľka 14: Zastúpenie prvkov vo vzorke Fe+5 % Mg s PUR matricou po namáhaní v roztoku NaCl 147 dní

Spectrum: 5 Mg NaCl.spx

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	41,54	61,65	9,98
Sodium	11	K-series	1,95	2,02	0,37
Magnesium	12	K-series	21,93	21,42	2,73
Chlorine	17	K-series	0,83	0,56	0,14
Iron	26	K-series	33,75	14,35	1,86
Total:			100,00	100,00	

U vzorky železa s pridaním horčičku ponorenej do roztoku SBL sa pravdepodobne horčičk uvoľnil zo štruktúry v dôsledku interakcie s okolitým prostredím. Predpokladom bolo, že horčičk sa v štruktúre udrží dlhšiu dobu, prípadne že prvková analýza ukáže aspoň stopové množstvo. Taktiež u vzorky, ktorá bola vyrobená s použitím polystyrénu (Tabuľka 16) sa po 147 dňoch namáhania v SBL horčičk už nenachádza. V tomto prípade sa v štruktúre nenachádza ani chlór či sodík. To by mohlo byť spôsobené práve hutnou štruktúrou tejto vzorky, ktorá do seba nepustí iné látky, podobne ako tomu bolo pri analýze pred ponorením, viz. Tabuľka 5. Podľa predpokladu sa tu nachádza aj najmenšie množstvo kyslíku.

Tabuľka 15: Zastúpenie prvkov vo vzorke Fe+5 % Mg s PUR matricou po namáhaní v roztoku SBL 147 dní

Spectrum: 5 Mg SBL.spx

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	25,40	54,22	6,01
Chlorine	17	K-series	0,45	0,44	0,11
Iron	26	K-series	74,15	45,35	3,68
Total:			100,00	100,00	

Tabuľka 16: Zastúpenie prvkov vo vzorke Fe+5 % Mg s polystyrénom po namáhaní v roztoku SBL 147 dní

Spectrum: 5 Mg PS.spx

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	16,42	40,68	3,94
Iron	26	K-series	83,58	59,32	3,92
Total:			100,00	100,00	

6.7 Zhrnutie

Pre konečné porovnanie boli hodnoty zo všetkých analýz zhrnuté v jednej tabuľke. Na porovnanie boli vybrané vzorky čistého železa ponoreného do roztoku NaCl a SBL a vzorka Fe + 5 % a Fe + 5 % Mg a PS ponorená do roztoku SBL. V prvom prípade, Fe v NaCl, je možné pozorovať výraznejšie zmeny už po 35 dňoch v roztoku. Hmotnosť sa navýšila, korózny potenciál sa posunul ku kladnejším hodnotám čím sa spomalilo korodovanie, pH aj vodivosť sa zvýšili. Postupom času sa ale hodnoty ustálili bližšie pôvodným hodnotám, resp. hodnotám pred vystavením pôsobenia roztoku NaCl. Hmotnosť začala vplyvom korózie klesať, korózny potenciál sa posunul k zápornejším hodnotám, čo značí narušenie pasívnej vrstvy a urýchlenie korózie. Hodnota pH nabrala klesajúci trend a vodivosť sa vplyvom uvoľňovania kovových iónov stále zvyšuje. Významný rozdiel je medzi vodivosťou v NaCl a v SBL, v dôsledku rôzneho iónového zloženia týchto roztokov. Po 147 dňoch už hmotnosť klesá v dôsledku urýchľujúcej sa korózie, zvyšuje sa korózny prúd a pH aj vodivosť majú naďalej rastúci trend.

Tabuľka 17: Porovnanie analýz na vzorke Fe v NaCl, v SBL a Fe+5 % Mg v SBL

Fe NaCl	Hmotnosť [g]	E_{corr} [V]	i_{corr} [A]	pH	Vodivosť [mS/cm]
pred ponorením	0,52	-0,54962	1,50E-05	7	11,74
po 35 dňoch	0,75	-0,35736	1,26E-05	10,5	12,1
po 147 dňoch	0,61	-0,57739	4,91E-05	8,1	12,8

Fe SBL	Hmotnosť [g]	E_{corr} [V]	i_{corr} [A]	pH
pred ponorením	0,77	-0,549	1,94E-04	7,4
po 35 dňoch	0,95	-0,504	1,71E-04	7,4
po 147 dňoch	0,8	-0,449	1,76E-04	8,44

5 mg SBL	Hmotnosť [g]	E_{corr} [V]	i_{corr} [A]	pH	Vodivosť [mS/cm]
pred ponorením	0,47	-0,38193	2,18E-06	7,4	-
po 35 dňoch	0,48	-0,34775	3,78E-06	8,25	19,13
po 147 dňoch	0,45	-0,45776	2,29E-04	9,09	19,98

Fe+5% Mg PS SBL	Hmotnosť [g]	E_{corr} [V]	i_{corr} [A]	pH
pred ponorením	1,12	-0,49622	5,10E-05	7,4
po 35 dňoch	1,11	-0,30182	8,92E-05	8,7
po 147 dňoch	1,08	-0,45776	2,77E-05	9,12

U vzorky Fe ponorenej do roztoku simulujúceho telesné tekutiny sa výsledky nemenia tak výrazne ako to bolo u NaCl. Hmotnosť postupne klesá, korózný potenciál sa posúva ku kladnejším hodnotám, čo značí vplyv fosforečnanových iónov. Dochádza k postupnému tlmeniu korózie, pravdepodobne vplyvom nahromadenia produktov korózie na povrchu materiálu. Hodnota pH sa pravdepodobne vplyvom uvoľňovania zásaditých iónov posúva k vyšším hodnotám. U vzorky s pridaním 5 % horčíku hmotnosť postupne v čase klesá, korózný potenciál sa spočiatku mierne posunul ku kladnejším hodnotám, čo značí vplyv fosforečnanových iónov, po 147 dňoch sa naopak posunul k zápornejším hodnotám. Je to spôsobené práve pridaním horčíku, ktorý má menšiu odolnosť voči korózii ako samotné železo. Vodivosť sa zvyšuje vplyvom uvoľňovania kovových iónov do roztoku SBL.

U vzorky železa s 5 % horčíkom a pojivom z polystyrénu je od začiatku patrný úbytok hmotnosti. Medzi prvým a druhým meraním je výrazný posun korózneho potenciálu ku kladnejším hodnotám – pravdepodobne sa tu uplatňovali fosforečnanové ióny, ktoré spomalili koróziu. Pri poslednom meraní, rovnako ako u Fe+5 % mg, je vidieť posun k zápornejším hodnotám, čiže postupne sa korózia zrýchľuje.

7. DISKUSIA

V tejto práci boli vytvorené vzorky biodegradabilných implantátov na báze železa metódou vypaľovania. Ako základ bolo použité železo kvôli jeho výborným mechanickým vlastnostiam a nezávadnosti v biologickom prostredí. K železu bol pridaný kov horčík za účelom urýchlenia korózie a tiež preto, že horčík má veľmi dobré biokompatibilné vlastnosti a v testoch in vitro neboli zistené žiadne alergické reakcie pri degradácii. Vzorky boli tvorené dvoma metódami – v prvom prípade bol ako matrica využitý polyuretán, v druhom prípade boli práškové kovy spojené pomocou tekutého polystyrénu.

Bola vytvorená zmes z práškového železa s pridaním 0,5, 1, 2,5 a 5 % prášku horčíka a zinku a zmiešané s destilovanou vodou. Do takejto zmesi boli namočené hubičky polyuretánu tak, aby nasali čo najviac do svojej štruktúry. Pri druhej metóde bol použitý tekutý polystyrén, ktorý vznikol zmiešaním polystyrénu s toluénom. Toluén bol použitý najmä kvôli tomu, že v sebe neobsahuje vodu. Takto namiešaná zmes bola naliata do polytetrafluoretylénovej formy. Takto pripravené vzorky boli vysušené v peci pri teplotnom profile: 2 hodiny na 450°C a jednu hodinu na 1120°C. Všetky vzorky boli po vypálení pevné a použiteľné na následnú analýzu.

Ako prvé boli vzorky podrobené prvkovej EDX analýze a mapovaniu prvkov. Táto analýza bola urobená na elektrónovom mikroskope VEGA3XMU. Analýza ukázala okrem použitých kovov aj stopovú prítomnosť znečisťujúcich látok ako nikel, kremík, uhlík, síra či vápnik. Tieto sa mohli do štruktúry dostať pri manipulácii v laboratóriu alebo už pri spekaní v peci. Analýza taktiež odhalila neprítomnosť zinku vo vzorkoch, kde sa pred vypaľovaním nachádzal. Dôvodov na absenciu zinku môže byť viac. Keďže teplota topenia Zn je iba 420°C, mohol sa počas vypekania odpariť. Taktiež mohol byť nedobre rozmiešaný a zostať na jednom mieste. S týmito vzorkami sa v dôsledku tohto zistenia ďalej nepracovalo. Dôležité bolo sledovanie množstva kyslíku v štruktúrach. Pri použití PUR matrice bol obsah kyslíku až 30 %, u vzoriek s PS o čosi menej, 23 %. Ambíciou je toto číslo čo najviac znížiť, napríklad prácou v prostredí bez prístupu kyslíku. Pomocou mikroskopu bola zisťovaná aj štruktúra vzoriek. Štruktúra tých s PUR matricou je omnoho redšia ako tých s polystyrénom a pripomína hubovitú štruktúru ľudskej kosti. Nevýhodou je, že dochádzalo k drobeniu týchto vzoriek na povrchu. Na druhú stranu vzorky s PS majú pevnú a veľmi hutnú štruktúru, porovnanie je možné vidieť na Obrázok 13 a Obrázok 14.

Takto pripravené vzorky boli ponorené do roztokov NaCl a SBL – roztoku simulujúceho telesné tekutiny. Počas namáhania boli robené pravidelné analýzy. Bol meraný úbytok hmotnosti, zmena pH, zmena korózneho potenciálu a vodivosti.

Po prvom mesiaci namáhania roztokmi sa hmotnosť vzoriek zvýšila. Vážené boli po 4 hodinách schnutia pri cca 26°C, no napriek tomu pravdepodobne v štruktúre zostala tekutina, ktorá navýšila hmotnosť. Taktiež sa hmotnosť mohla zvýšiť uvoľnením iónov zo štruktúry. Najmenší nárast bol zaznamenaný pri vzorkách s použitím polystyrénu, kde pravdepodobne nedošlo k takému nasiaknutiu roztoku do štruktúry. Pri ďalších meraniach sa hmotnosť postupne mierne znižovala, už v dôsledku korodovania.

Spolu s hmotnosťou sa menil aj korózný potenciál. Najmä u vzoriek ponorených do SBL je vidno výraznejšie zmeny korózneho potenciálu. Ten sa pravdepodobne menil v dôsledku aktivity chloridových a fosforečnanových iónov. Tie chloridové narušujú pasívnu vrstvu a tak urýchľujú koróziu, naopak aktivita fosforečnanových iónov spomaľuje koróziu. V dôsledku ich aktivity sa hodnoty menili ku kladným aj záporným hodnotám. Zaujímavé je, že korózne potenciály vzoriek namáhaných SBL boli po poslednom meraní na podobných hodnotách, vid'. Graf 10. Naopak korózne potenciály vzoriek namáhaných roztokom NaCl sa viac líšia. U čistého železa je hodnota -0,57 V najzápornejšia, u vzorku s polystyrénom je hodnota -0,35 V najmenej záporná. To môže byť spojené práve pevnou a hutnou štruktúrou vzoriek s polystyrénovým pojivom. Keďže bolo urobených iba 5 meraní, z toho 4 po namáhaní roztokmi, nie je možné s presnosťou určiť dôvody posunu koróznych potenciálov. Hodnoty sa mohli meniť aj v dôsledku manipulácie v laboratóriu, zmien v štruktúre, umývaním demineralizovanou vodou či rôznymi podmienkami v priebehu jednotlivých meraní. Zmena hmotnosti a korózneho potenciálu spolu súvisí, čo dokazuje aj Tabuľka 17, ktorá vyjadruje zmeny hmotnosti, vodivosti, korózneho potenciálu, pH a prúdovej hustoty u vzoriek namáhaných NaCl a SBL. Pri výraznejšej zmene hmotnosti dochádzalo aj k výraznejšej zmene korózneho potenciálu.

Na začiatku a na konci merania boli pomocou Tafelovej analýzy sledované zmeny korózneho prúdu i_{corr} , ktorá ukázala zmeny v priebehu namáhania roztokmi. Hodnoty i_{corr} vzorky Fe sú pri pôsobení NaCl zápornejšie ako u SBL. Pridaním horčičku sa hodnota korózneho prúdu znížila.

Hodnoty pH sa vo väčšine prípadov významne nemenili, pohybovali sa okolo počiatočnej hodnoty alebo mierne rástli. Výnimky tvorí vzorka Fe+0,5 % Mg v SBL, kde z pôvodnej hodnoty 7,87 vystúpalo pH na 9,26. Taktiež u vzorky čistého železa v SBL došlo k nárastu zo 7,4 na 8,4 v priebehu 84 dní. Väčšie zmeny boli zaznamenané aj u vzoriek s polystyrénom.

Vodivosť bola meraná vždy pri 36°C, teda teplote blízkej ľudskému telu. Hodnoty sa zvyšovali v dôsledku uvoľňovania kovových iónov do roztokov, nezávisle na hodnotách korózneho potenciálu. Pokles nastal iba medzi druhým a tretím meraním v prípade 0,5, 1 a 5 % Mg v roztoku NaCl. Postupom času boli roztoky sfarbené pravdepodobne splodínami korózneho pôsobenia do farby hrdze.

Po 170 dňoch namáhania roztokmi NaCl a SBL bola opäť urobená prvková analýza. Bolo zistené, že v prípade vzoriek čistého železa pribudli do štruktúry ióny z okolitého prostredia – teda ióny sodíku, draslíku a chlóru. Napriek tomu nenastavil v štruktúrach výrazné zmeny. Naopak o vzoriek, do ktorých bol pridaný horčičk, zmeny nastali. Prvková analýza ukázala, že horčičk sa v priebehu 170 dní pôsobenia SBL už pravdepodobne degradoval, pretože sa v štruktúre nenachádzal. U vzorky s polystyrénom prvková analýza ukázala prítomnosť len železa a kyslíku, pričom množstvo O₂ bolo výrazne nižšie ako u ostatných sledovaných prípadov (16 % oproti 42 % v prípade prostredia NaCl a vzorky Fe+15 % Mg).

8. ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo preštudovať literatúru zaoberajúcu sa biodegradabilnými kostnými implantátmi na báze železa. Následne pripraviť vzorky na báze železa a sledovať ich korózne potenciály a vlastnosti. Práca je rozdelená na teoretickú a praktickú. Teoretická časť popisuje stavbu kosti, metabolizmus a tvorbu kostného tkaniva a v neposlednom rade ochorenia kostí a zlomeniny. Práve tie sú príčinou tvorby a vývoja implantátov.

Boli popísané vlastnosti železa, zinku a horčíku s ohľadom na ľudské telo, ich výhody a nevýhody a najmä vstrebateľnosť v ľudskom tele. Bolo zistené, že všetky tieto prvky sú pre človeka prospešné a v niektorých prípadoch nevyhnutné. Mechanické vlastnosti boli porovnané s kosťou a bolo zistené, že železo, zinok aj horčík sú oproti kosti hustejšie, majú vyšší Youngov modul, vyššie pomerné predĺženie aj pevnosť v ťahu. Najviac sa vlastnostiam kostí blíži horčík.

Korózia je významnou súčasťou kovov a tak bolo nutné preskúmať, aké sú korózne vlastnosti vybraných kovov. Najviac všeobecne koroduje horčík, naopak najmenej zinok. Taktiež boli popísané rôzne druhy korózie, s ktorými sa u kovov môžeme stretnúť.

Bol urobený prieskum na implantáty, ktoré sa v súčasnosti využívajú. Je to najmä keramika, polyméry, kovy - titan. Novinkou sú 3D tlačené implantáty, ktoré majú veľký potenciál. Výhodou biodegradabilných implantátov by bolo to, že nie je nutný sekundárny chirurgický zákrok na odstránenie implantátu, pretože sa časom vstrebe v ľudskom tele. Dôležité je tiež vedieť, aké riziká sa spájajú s použitím implantátov.

Nasledovala praktická časť. Najprv boli pripravené vzorky zmiešaním základu - práškového železa a zinku alebo horčíku, s vodou. Boli namiešané kompozity s koncentráciou 0,5, 1, 2,5 a 5% pridaného kovu. Do tejto hmoty boli namočené hubičky z bulprenu. Následne boli vzorky vypálené pri teplote 450°C na 2 hodiny a pri teplote 1120°C jednu hodinu. Taktiež boli vytvorené vzorky železa s horčíkom, kde pojivo tvoril tekutý polystyrén. Tieto vzorky boli rovnako vypálené.

Vzniknuté vzorky boli podrobené analýze EDX - prvkovej analýze a meraniu korózných potenciálov. Na analýze EDX, ktorá sa robila na elektrónovom mikroskope VEGA3XMU bol potvrdený výskyt horčíka u kompozitov Fe-Mg. U vzoriek čistého železa bolo odhalené väčšie množstvo znečistenia v podobe parazitných prvkov ako síra, hliník, nikel. Tie sa do materiálu dostali pravdepodobne manipuláciou v laboratóriu a v priestoroch vypaľovania. U vzoriek so zinkom analýza nepotvrdila prítomnosť zinku. Vo všetkých vzorkách sa nachádzalo 25-30% kyslíku, čo je nežiadúce kvôli korózii. Kyslík sa ale do materiálu dostal pravdepodobne v priebehu manipulácie a tiež zostal v štruktúre polyuretánu.

Mikroskop tiež ukázal mikroskopickú štruktúru vzoriek. Tie s použitím polyuretánovej matrice sú omnoho redšie v štruktúre a krehkejšie. Vzorky s použitím polystyrénu sú zas veľmi tvrdé a štruktúra je omnoho hustejšia.

Boli zmerané korózne potenciály jednotlivých vzoriek. Najnižší potenciál predstavoval materiál čistého železa, naopak najvyšší bol u 5 % kompozitu Fe-Mg. S pribúdajúcim množstvom prímеси sa korózne potenciály železa posúvali k menej záporným hodnotám, takže materiály majú menšiu ochotu k oxido-redukčným dejom. Všetky vzorky boli následne ponorené do roztokov NaCl a SBL. Tieto roztoky simulujú namáhanie vnútri ľudského tela.

Vzorky boli pravidelne analyzované. Bol meraný korózny potenciál, hmotnosť vzoriek, pH a vodivosť roztokov, v ktorých boli vzorky ponorené. Hmotnosť sa po prvotnom zvýšení hodnôt začala postupne znižovať. Hodnoty pH v roztoku NaCl sa pôsobením na vzorky dostávali k nižším, naopak v roztoku SBL pH postupne rástlo. Vodivosť bola meraná vždy pri teplote 36°C, teda približne pri hodnote teploty ľudského tela. Vo všetkých prípadoch sa vodivosť zvyšovala, v dôsledku uvoľňovania kovových iónov do roztokov. Je ale možné pozorovať, že vodivosť v roztoku SBL, ktorý najviac odpovedá ľudským telesným tekutinám, je omnoho vyššia ako v roztoku NaCl. Najviac analýz bolo zameraných na samotnú koróziu. U biodegradabilných implantátov je korózia žiadúca, no jej rýchlosť nemôže byť príliš vysoká – aby nedošlo k degradácii príliš skoro, optimálne by si mal implantát zachovať pôvodné vlastnosti 6-12 mesiacov. V tejto práci boli korózne potenciály merané po 147 dňoch pôsobenia roztokov. Na základe výsledkov v Tabuľka 6 môžeme povedať, že v roztoku SBL dochádza dlhodobo k pohybu okolo východiskovej hodnoty, prípadne mierne k záporným hodnotám, tým pádom vzorky korodujú v rovnakej alebo zrýchlenej miere. Na druhú stranu u hodnôt korózneho potenciálu vzoriek v NaCl dochádza k väčším výchylkám oproti pôvodnej hodnote. Posuny koróznych potenciálov môžu byť okrem vplyvu iónov spôsobené aj zmenami v kryštálovej mriežke vzoriek, zmenami zloženia v dôsledku oplachovania demineralizovanou vodou aj manipuláciou v laboratóriu. Nejednotný smer posúvania korózneho potenciálu mohol byť spôsobený aj postupným hromadením produktov korózie na povrchu vzoriek. V postupe do budúca by bolo dobré robiť analýzy na materiáli z vnútra vzoriek, nie z povrchu. Taktiež by bolo vhodné sledovať korózne potenciály pri dynamickom namáhaní vzoriek roztokmi, tzn. tekutiny by prúdili okolo sledovaného materiálu.

Oproti výsledkom práce [37] sa výsledky koróznych potenciálov v tejto práci pohybujú v zápornejších hodnotách. To môže byť spôsobené práve pridaním horčíku či použitím čistého železa a vody pri tvorbe vzoriek, či odlišnými podmienkami pri analýzach. Práve pridaním horčíku bolo pravdepodobne docielené urýchlenie korózie a teda degradácie materiálu.

Z prvkovej analýzy, ktorá bola urobená po 170 dňoch od ponorenia vzoriek do roztokov bolo zistené, že najmenšie množstvo kyslíku, ktorý je v biodegradovateľnom materiáli nežiadúci kvôli vzniku oxidov, sa nachádza vo vzorke Fe+5 % Mg s polystyrénom, ktorá bola namáhaná v SBL. To bol aj predpoklad, keďže pri výrobe tejto vzorky nebola použitá voda ani matrica, v ktorej by sa nachádzal kyslík. Svojou hutnou štruktúrou tiež materiál zabráni vniknutiu

nečistôt. Z tohto hľadiska by teda bolo dobré sa na túto kombináciu v budúcich analýzach viac zamerať.

V práci bolo zistené, že použitie železa v kombinácii s horčíkom na výrobu degradabilných implantátov by bola možná, no je potrebný ešte ďalší a najmä dlhodobjší prieskum. Ako už bolo spomenuté, je nutné sledovať zmeny vlastností z dlhodobjšieho hľadiska, teda aspoň 6-12 mesiacov. Taktiež by bolo vhodné urobiť mechanické skúšky na tieto materiály. Počas manipulácie so vzorkami pri tejto práci dochádzalo k drobeniu materiálu na povrchu, na druhú stranu vzorky vytvorené spojením tekutým polystyrénom boli mimoriadne pevné a tvrdé. Zaujímavá by bola možno kombinácia týchto dvoch spôsobov tvorby vzoriek implantátov, s cieľom čo najviac znížiť obsah kyslíka a vytvoriť dostatočne pevný a odolný materiál.

LITERATÚRA

- [1] FONTANA, Josef a Petra LAVRÍKOVÁ. *Funkce buněk a lidského těla: Metabolismus a remodelace kostní tkáně* [online]. [cit. 2019-10-19]. Dostupné z: <http://fbt.cz/skripta/iv-pohybova-soustava/3-metabolismus-a-remodelace-kostni-tkane/>
- [2] ZIMERMANN. *Anatómia pohybového aparátu: Kostra človeka* [online]. Univerzita Konštantína Filozofa, 2019 [cit. 2019-10-19]. Dostupné z: https://www.pf.ukf.sk/images/docs/ine/2018/zimmermann/2019/Anat%C3%B3mi_a_pohybov%C3%A9ho_apar%C3%A1tu.pdf
- [3] Biomechanika-studijní materiály: Vnitřní stavba kostí [online]. Západočeská univerzita v Plzi [cit. 2019-10-19]. Dostupné z: <https://www.kme.zcu.cz/kmet/bio/ksstavba.php>
- [4] PANČÍK, Peter. Oporná sústava: Človek. Biopedia [online]. [cit. 2019-10-19]. Dostupné z: <https://biopedia.sk/clovek/oporna-sustava>
- [5] Náuka o kostiach [online]. Univerzita Komenského v Bratislave, 2019 [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/biol/kan/studium/Nauka_o_kostiach_2019.pdf
- [6] Bones and skeletal tissues. ScientistCindy [online]. [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: <https://www.scientistcindy.com/bones-and-skeletal-tissues.html>
- [7] Osteoporóza [online]. Takeda Pharmaceutical Company Limited [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: <https://www.takeda.com/sk-sk/what-we-do/therapeutic--areas/osteoporoz/>
- [8] Osteoporóza a metabolické ochorenia kostí. Sandoz [online]. Vestník Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky, 2006 [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: https://www.sandoz.sk/our-work/therapeutic_areas/womens_health
- [9] Poranenie kostí a kĺbov [online]. In: . Falck [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: <https://www.fza.sk/download/materialy/ZLOMENINY.pdf>
- [10] Zlomeniny. Biomin [online]. [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: <http://somstalekost.sk/zlomeniny/>
- [11] Vedci dokázali zvrátiť vývoj osteoporózy. Všetko o technológii [online]. [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: <https://vpchothuegoldenking.com/sk/scientists-have-been-able-to-reverse-the-development-of-osteoporosis/>
- [12] GOREJOVÁ, R., L. HAVEROVÁ, R. ORIŇÁKOVÁ, A. ORIŇÁK a M. ORIŇÁK. Recent advancements in Fe-based biodegradable materials for bone repair. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018 [online]. 19.10.2018, (54), 1913-1947 [cit. 2019-11-04].
- [13] VOJTĚCH, Dalibor, Jiří KUBÁSEK, Jaroslav ČAPEK a Iva POSPÍŠILOVÁ. MAGNESIUM, ZINC AND IRON ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS IN BIODEGRADABLE IMPLANTS. METAL [online]. Department of Metals

- and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, 2014 [cit. 2019-11-04].
- [14] HAVEROVÁ, ORIŇÁKOVÁ, ORIŇÁK, et al. An In Vitro Corrosion Study of Open Cell Iron Structures with PEG Coating for Bone Replacement Applications. *Metals* [online]. 28.6.2018, 2018(8) [cit. 2019-11-04]. DOI: 10.3390/met8070499. Dostupné z: www.mdpi.com/journal/metals
- [15] PORÁČOVÁ. Minerálne látky [online]. Prešovská univerzita v Prešove [cit. 2019-11-04]. Dostupné z: <https://www.pulib.sk/web/kniznica/elpub/dokument/Poracova1/subor/5.pdf>
- [16] PERON, Mirco, Jan TORGERSEN a Filippo BERTO. Mg and Its Alloys for Biomedical Applications: Exploring Corrosion and Its Interplay with Mechanical Failure. *Metals* [online]. NTNU Norway, 2017, 7(7) [cit. 2019-11-05]. DOI: 10.3390/met7070252. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/7/252>
- [17] NIŠTIAR, F. PATOFYZIOLÓGIA PRVKOV I. H, Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra [online]. UPJŠ Košice, 2016 [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: http://patfyz.medic.upjs.sk/SSTUDMAT/PAFY_PRVKY%20I.pdf
- [18] RÁCZ, Oliver a Anna CHMELÁROVÁ. METABOLIZMUS STOPOVÝCH PRVKOV [online]. UPJŠ Košice [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: <http://patfyz.medic.upjs.sk/baksriptanove/K10.pdf>
- [19] STRIGÁČOVÁ, Jana. Význam železa pre ľudský organizmus [online]. Fakultná nemocnica Trenčín [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: http://www.fntn.sk/okbah/seminare/metabolizmus_zeleza1.pdf
- [20] SEDLÁČKOVÁ, T. a J. RACEK. Metabolizmus železa a jeho regulace. *Klinická biochemie a metabolismus* [online]. Ústav klinické biochemie a hematologie LF UK a FN v Plzni, 2009(1), 17-23 [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: <http://www.cskb.cz/res/file/KBM-pdf/2009/1-09/2009-1-Sedlackova.pdf>
- [21] BÁNOVSKÝ, Michal. Odvození stabilitních diagramů pro ferráty [online]. PrF, Masarykova Univerzita, Brno, 2015 [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/nnsor/Odvozeni_stabilitnich_diagramu_pro_ferraty_Michal_Banovsky_BP_pdf.pdf
- [22] HADZIMA, Branislav. Elektrochemická korózia kovov a ich zliatin [online]. Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity v Žiline [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/Elektrochemicka_koroze_kovu_a_jejich_slitin.pdf
- [23] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie, Jiří VONDRÁK, Karel BARTUŠEK, Jiří MACHÁLEK, Vladimír ŠUBR a Miroslav ZATLOUKAL. Materiály pro biomedicínu [online]. FEKT VUT v Brně, 2015 [cit. 2019-11-17].
- [24] ZAHRADNÍČEK, Rudolf. Koroze [online]. Technická univerzita v Košiciach, , 130-139 [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <http://web.tuke.sk/lf-kltp/Ucitelia/Zahradnicek%20Rudolf/%20Avio%20->

[%20casti%20strojov%20+%20materialy/Skript%E1%20pre%20Patr%2066%20modul%206%20-%20PDF/04-Kor%F3zia.pdf](#)

- [25] Hodnotenie korózneho poškodenia [online]. Univerzita Žilina, Katedra materiálového inžinierstva, 2010 [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/12/Prezent%C3%A1cia-korozia-podklad.pdf>
- [26] VAŇKOVÁ, Dominika. Koroze, Povlaky [online]. [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/5251863/>
- [27] PRŮŠA, Filip. Úvod do koroze [online]. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha [cit. 2019-11-22]. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/%C3%9Avod%20do%20koroze.pdf?re-directed>
- [28] Nanakoudis, A. (2017). How EDX analysis with a scanning electron microscope (SEM) works. [online], PhenomWorld
- [29] ADÁMKOVÁ, Linda. Polymerní kostní implantáty: Přehled trvalých a vstřebatelných náhrad a výplní [online]. Zlín, 2015 [cit. 2019-11-24]. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [30] OSGOUEI, Mona Alizadeh, Yuncang LI a Cuie WEN. A comprehensive review of biodegradable synthetic polymer-ceramic composites and their manufacture for biomedical applications. Bioactive Materials [online]. 2019, , 22-36 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452199X18300562?via%3Dihub>
- [31] Parkview dental [online]. [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <http://www.parkviewdentalvancouver.com/metal-free-dental-implant/>
- [32] GUTIERREZ, Rocio Jaimes. PLA plastic. All3DP [online]. 1.7.2019 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://all3dp.com/1/pla-plastic-material-poly-lactic-acid/>
- [33] WHITE, Maddy. 3D printed bone implants could revolutionise medical industry. The Manufacturer [online]. 2018, 9.7.2018 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.themanufacturer.com/articles/3d-printed-bone-implants-could-revolutionise-medical-industry/>
- [34] 'Just-in-Time' 3D Printed Implants Set to Transform Bone Cancer Surgery [online]. RMIT University, 2017 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: https://www.odtmag.com/contents/view_videos/2017-10-30/just-in-time-3d-printed-implants-set-to-transform-bone-cancer-surgery/
- [35] LOHMAN, Ruby. CLOSE TO THE BONE: 3D PRINTED IMPLANTS. Australia Unlimited [online]. 2018, 4.10.2018 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.australiaunlimited.com/science/hala-zreiqat>
- [36] PIKNER, J. Hodnocení elektrochemických charakteristik hořčikové slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting. Brno: Vysoké učení technické v Brně,

Fakulta chemická, 2016. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Stanislava Fintová, Ph.D

- [37] HRABOVSKÝ, Jan. Materiály na bázi železa pro biodegradabilní kostní implantáty. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119342>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Marie Sedlářiková.