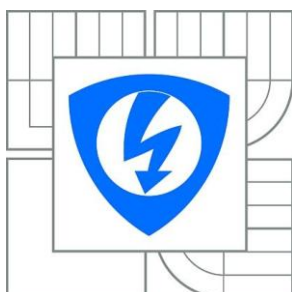


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

BIODEGRADABILNÍ KOSTNÍ IMPLANTÁTY NA BÁZI ŽELEZA

BIODEGRADABLE BONE IMPLANTS BASED ON IRON

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

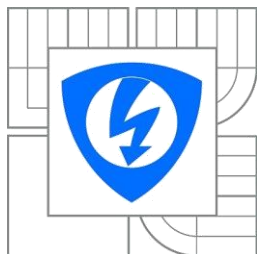
Bc. PETR MÜLLER

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Petr Müller

ID: 106659

Ročník: 2

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Biodegradabilní kostní implantáty na bázi železa

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s jednotlivými druhy kovových materiálů pro kostní implantáty. Navrhněte postup přípravy materiálů pro kostní implantáty na bázi Fe-Mg-Ag-Si-Mn s různým podílem legujících prvků a vzorky připravte.

Sledujte změnu korozních vlastností připravených vzorků v biologických prostředích. Současně sledujte změnu struktury a složení materiálů po působení fyziologických roztoků na vzorek po různě dlouhou dobu.

Vyhodnoťte výsledky a proveďte diskusi.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 29.5.2014

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

Konzultanti diplomové práce:

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:

Předkládaná práce se zabývá srovnáním vlastností kovových biomateriálů z hlediska jejich vhodnosti použití jako dočasných kovových kostních implantátů. V práci se posuzuje biokompatibilita materiálů, srovnává rychlosti koroze a vliv příměsí do železných slitin na změnu biokompatibility a rychlosti koroze. Součástí práce je navrhnutí metody přípravy kovového biodegradabilního vzorku s různými legujícími prvky a stanovení metody, postupu a provedení měření korozní rychlosti. Součástí práce je kapitola zabývající se funkcí a vlivem železa v lidském organismu a případnými komplikacemi, které mohou nastat při jeho přebytku způsobeného uvolněním částí implantátů při jeho rozkladu nebo jeho korozními produkty. Výstupem práce je seřazení vytvořených vzorků na bázi železa z hlediska jejich elektrochemického korozního potenciálu, korozní rychlosti vystavených vzorků různým korozním roztokům, spektroskopická prvková analýza a výstupy z mikroskopického pozorování struktury.

ABSTRACT:

The present work deals with the comparison of the properties of metallic biomaterials in terms of their suitability for use as a temporary metal implant. In the work is judged biocompatibility of materials, they are comparing the corrosion rates and the influence of additives in the iron alloy to change biocompatibility and corrosion rate. In a part of this work is suggesting a method of preparing biodegradable metallic samples with different alloying elements and determine the methods, processes and measuring the corrosion rates. Part of this work is the chapter dealing with the function and effect of iron in the human body and any complications that may occur when a surplus caused by the release of part of the implant during its degradation or corrosion products. The outcome of this work is sort of created an iron-based samples in terms of their electrochemical corrosion potential, corrosion rate of samples exposed in various corrosive solutions, spectroscopic elemental analysis and outputs from the microscopic observation of the structures.

Klíčová slova:

Osteosyntéza, dočasné kostní náhrady, biodegradabilní kovy, biodegradace, biokompatibilita, prášková metalurgie, slinování, železo, železné slitiny, elektrochemická koroze, korozní potenciál, spektroskopie

Keywords:

Osteosynthesis, temporary bone replacement, biodegradable metals, biodegradation, biocompatibility, powder metallurgy, sintering, iron, ferrous alloys, electrochemical corrosion, corrosion potential, spectroscopy

Bibliografické citace díla:

MÜLLER, P. *Biodegradabilní kostní implantáty na bázi železa*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím literárních pramenů a publikací, které jsem všechny uvedl v seznamu literatury. Jako autor práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 28. 5. 2014

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v průběhu zpracovávání diplomové práce, odborné rady a pomoc při řešení a vypracování. Dále děkuji Ing. Tomáši Kazdovi za výpomoc při práci v laboratořích, prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi za cílené poznámky, odborné rady a pomoc při vyhodnocování výsledků. V neposlední řadě děkuji své rodině za projevenou podporu a obrovskou trpělivost po dobu mého studia.

Obsah

1 Úvod	7
2 Osteosyntéza	8
2.1 Implantáty pro osteosyntézu.....	8
3 Bidegradabilní kovové materiály	10
3.1 Biodegradabilita	11
3.2 Elektrochemická koroze	12
3.2.1 Faktory ovlivňující elektrochemickou korozi [19]	16
3.3 Metody měření rychlosti koroze	18
3.3.1 Měření úbytku hmotnosti (Mass loss/gain).....	18
3.3.2 Metoda vývoje vodíku (Hydrogen evolution).....	18
3.3.3 Metoda koncentrace uvolněných iontů (Released ion concentration)	19
3.3.4 Metoda elektrochemického korozního proudu (electrochemical corrosion current (ASTM-G102-89)).....	19
4 Biokompatibilita	20
5 Železo v organismu	22
6 Funkce kostí	24
6.1 Vývoj a růst kostí	24
6.2 Kostní tkáň.....	25
6.2.1 Vláknitá kost [22]	26
6.2.2 Lamelární kost [22].....	26
6.3 Kost jako orgán [22] [24]	27
6.3.1 Okostice	27
6.3.2 Kostní dřev.....	27
6.4 Mezibuněčná hmota [24].....	28
7 Tělní tekutiny	29
7.1.1 Tkáňový mok	29
7.1.2 Míza	29
7.1.3 Krev [25].....	29

7.2	Fyziologické roztoky	32
7.2.1	Standardní fyziologický roztok [28]	32
7.2.2	Ringerův roztok	32
8	Příprava vzorků	33
8.1	Slinování [10]	33
8.2	Experimentální stanovení vhodné polyuretanové matrice a teplotního průběhu	34
9	Příprava roztoků	37
10	Měření úbytku hmotnosti	37
10.1	Diskuse výsledků	38
11	Měření elektrochemického korozního potenciálu	42
11.1	Diskuse výsledků	43
12	Spektroskopická analýza a pozorování struktury	46
12.1.1	Struktura a složení základního vzorku číslo 4 (Fe+5%Si)	48
12.1.2	Složení a struktura vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku	51
12.1.3	Složení vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku	52
12.1.4	Složení a struktura vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5	53
13	Vyhodnocení výsledků	56
14	Závěr	58
15	Seznam obrázků	60
16	Seznam tabulek	62
17	Seznam použitých zdrojů	63
18	Přílohy	66
18.1	Seznam příloh	66

1 Úvod

Život v technicky vyspělé a civilizované společnosti sice přináší člověku usnadnění různých každodenních a nezbytných činností a z toho plynoucí pohodlí. To ale za cenu rozvoje různých civilizačních onemocnění a většího rizika například dopravních, sportovních a pracovních úrazů. Průměrný věk člověka se díky moderní medicíně a zdravějšímu stylu života neustále prodlužuje. Se vzrůstajícím věkem však hrozí kromě známých problémů s kardiovaskulárním systémem i větší riziko poškození pohybového aparátu v důsledku snížení pevnosti kostí, zvýšenou zátěží či degenerativních kloubních onemocněním zapříčiněných fyziologickým opotřebením a stárnutím orgánů a tkání [1][2].

I v dnešní době prudkého rozvoje celé řady umělých materiálů pro implantaci do lidského organismu a nástupu nové moderní technologie tkáňového inženýrství je za nejdokonalejší náhradu nevratně poškozené tkáně považována tzv. tkáň autologní, tj. tkáň odebraná z téhož organismu. Avšak i tento přístup má své nedostatky – chirurg způsobuje pacientovi poškození jiné části těla, pacienta zatěžuje přídatnou operací, tkáň je dostupná pouze v omezeném množství a mnohdy její vlastnosti nevyhovují novému umístění a nově žádané funkci. Alternativní cestou v moderním tkáňovém inženýrství je regenerace poškozených orgánů a tkání z kmenových buněk, které jsou součástí prakticky každé tkáně, ale obvykle se pro konstrukci tkáňových náhrad uvažuje o kmenových buňkách kostní dřeně, krve, tukové a kožní tkáně či satelitních buňkách kosterního svalu [2].

Ovšem každý typ buněk, které v tkáňovém inženýrství slouží k regeneraci poškozených tkání obvykle potřebuje vhodný nosič, a v tomto bodě zejména při inženýrství kostní tkáně (které klade nároky na mechanické vlastnosti daného nosiče), se dosud neobejde bez umělého materiálu, zvláště při zátěžových aplikacích (např. náhrady velkých kloubů) [2].

Použití biodegradabilních materiálů u dočasných kostních implantátů nebo při osteosyntéze má oproti trvalým implantátům několik výhod, jako jsou například omezení dlouhodobého podráždění organismu a chronických zánětů v okolí implantátů, lepší komfort pacienta a menší náklady na chirurgický zákrok.

Tato práce se zaměřuje na srovnání vlastností biodegradabilních kovových materiálů sloužících jako nosná matrice pro použití u dočasných kostních implantátů například při osteosyntéze z hlediska jejich korozních vlastností a biokompatibility. V praktické části je popsán postup přípravy vzorků vybraných železných materiálů a slitin železa s různými legujícími prvky pomocí práškové metalurgie s ohledem na jejich pevnost, mikrostrukturu, cytotoxicitu a rychlost koroze. Vytvořené vzorky byly vystaveny koroznímu působení v různých fyziologických roztocích pro stanovení rychlosti koroze a byl stanoven elektrochemický korozní potenciál jednotlivých vzorků. Dále byly vytvořené vzorky zkoumány pod mikroskopem z hlediska jejich struktury a strukturních změn po vystavení korozního působení. Byla provedena spektroskopická analýza EDX za účelem zjištění zbytkových prvků vzniklých procesem tepelného zpracování vzorků a prvkové změny po vystavení korozního působení.

2 Osteosyntéza

Osteosyntéza je operační léčba zlomenin jejich stabilizací spojením kostních fragmentů kovovými implantáty, jako jsou dlahy, šrouby, dráty hřeby a jiné zevní fixátory. Kostní fragmenty jsou znehybněny tak, že je umožněn pohyb přilehlých kloubů za současného zamezení pohybu svalů na vychýlení úlomků. Používá se zpravidla pro fixaci komplikovaných zlomenin nebo u zlomenin, kde došlo k fraktuře na více namáhaném místě (zlomenina kosti stehenní pod krčkem apod.).

Hlavní dělení

- **Zevní fixace** – mimotělní montáž. Požívají se Schanzovy šrouby, Steinmannovy hřeby nebo Kirschnerovy dráty (K-dráty). Zavádí se do kosti z vnějšku skrz kůži (perkutánně) nebo z malých naříznutí a ze zevní konstrukce.
- **Vnitřní fixace** (operační přístup, implantát je krytý měkkými tkáněmi nebo uložen v kosti).

2.1 Implantáty pro osteosyntézu

Kirschnerův drát – ocelový drát (1-2 mm v průměru) používaný v úrazové chirurgii při spojení úlomků kostí nebo pro konzervativní tahové léčení zlomenin. Pojmenován podle německého chirurga Martina Kirschnera. Kirschnerův drát má řadu výhod, jako je perkutánní zavedení bez většího poškození okolních měkkých tkání, krátká doba operace a nízká cena. Mezi jeho nevýhody patří nedostatečná stabilita s nutností pooperační imobilizace, riziko předčasného uvolnění a migrace drátu před zahojením zlomeniny způsobeno především poškozením kostní tkáně teplem vzniklém při zavádění [5].



Obr. 1: Aplikace Kirschnerova drátu [5]

Cerkláží drát – osteosyntéza dlouhých šikmých nebo spirálních zlomenin drátem (0,3-0,35 mm v průměru) obkružujícím povrch kosti. Tento způsob je považován za zastaralý pro nutnost širokého operačního přístupu, možného poškození cévního zásobení kosti a nedostatečnou stabilitu. Přesto se s výhodou používá pro komplikované zlomeniny, například zlomeniny s malými fragmenty kostních úlomků [5].



Obr. 2: Aplikace Cerklážího drátu [5]

Šrouby a dlahy – jsou zhotoveny z ocelové slitiny nebo titanu. Nejčastěji jsou používány dlahy a šrouby velikosti 1,0 mm, 1,3 mm, 1,5 mm a 2 mm. Provedení v různých tvarech a délkách. Výhodou je velká stabilita [5].

Herbertův šroub umožňuje dosáhnout kompresi mezi fragmenty zlomeniny pomocí dvou závitů s nestejnou výškou stoupání. Výhodou je nedráždění okolních tkání a po zhojení není nutná jeho odstranění [5].



Obr. 3: Dlahy pro osteosyntézu dlouhých kostí ruky [5]



Obr. 4: Šroub Herbertova typu[5]

Zevní fixace – používá se pro léčbu otevřených a infikovaných zlomenin či v kombinaci s nestabilní vnitřní fixací [5].

Biodegradabilní implantáty – použití k osteosyntéze zlomenin je spíše výjimečné z důvodu vysoké ceny a velkých nároků na pevnost konstrukce kost-implantát při aktivním pohybu. Jsou vyrobeny většinou z polymerů na bázi kyseliny mléčné, kyseliny glykolikové nebo polymerů paradioxanonu. Předpokládanou hlavní výhodou vstřebatelných implantátů je jejich postupná degradace ve tkáních hlavně tam, kde byly biodegradabilních tyčinek místo Kirschnerových drátů [5].

Ke konstrukci endoprotéz či osteosyntetických implantátů byly vyzkoušeny mnohé materiály od zlata či platiny přes ebenové dřevo až k moderním titanovým slitinám. Kromě přijatelné ceny a technologické zpracovatelnosti musí biomateriály vyhovět celé řadě mechanických, fyzikálních, chemických a biologických kritérií [6].

3 Bidegradabilní kovové materiály

Jako první biokompatibilní kovy používané v medicíně byly kovy inertní, nebo které se snadno pasivují. Čisté kovy, jako je například zlato, stříbro, platina nebo titan jsou vysoce odolné proti korozi, drahé a některé nedostatečně pevné.

Ideální biodegradabilní implantát pro osteosyntézu převeze na začátku léčebného procesu funkci plné stabilizace. V průběhu regenerace kosti se implantát do kosti vstřebává a postupně na ni přenáší zatížení. Pro kompletní obnovu kosti se vyžaduje doba 6–18 měsíců. Pro optimální regeneraci kosti z hlediska biomechanické stimulace by neměl Youngův modul pružnosti implantátu překročit pevnost samotné kosti. Kovy s porézní strukturou spadají svou pevností do oblasti houbovitě (spongiózní) kosti. Ty navíc umožňují růst kostních buněk a krevních cév, což je nezbytné pro správný růst kosti. V tomto ideálním případě umožňuje postupné vstřebávání implantátu (zarůstání do kosti a rozklad) optimální pevnost v celém procesu léčení [4].

Zájem o použití biodegradabilních kovových materiálů jako dočasných implantátů při cévní intervenci nebo při osteosyntéze v posledních letech neustále roste. Bylo zjištěno, že v některých případech může být biodegradabilní implantát výhodnější a překonat tak nevýhody permanentních implantátů, jako je například prodloužené fyzické podráždění a chronické zanícení. Navíc, použitím biodegradabilních kovových materiálů při osteosyntéze nebo pro výrobu kardiovaskulárních stentů umožňuje lepší komfort pacienta v procesu léčení a zároveň snižuje náklady na lékařskou péči díky eliminaci dalšího klinického zákroku pro odstranění implantátu.

Do dnešní doby však nejsou k dispozici biodegradabilní materiály pro konstrukci osteosyntéz či dočasných kostních náhrad s vhodnými vlastnostmi, tj. které by snesly velké mechanické zatížení a tak je použit k léčení zlomenin pohybového aparátu a měly vhodnou rychlost koroze (dobu vstřebání). Proto se v poslední době dostalo do vědecké a klinické oblasti zájmu použití kovových slitin, jako materiálu pro konstrukci kardiovaskulárních a ortopedických implantátů.

Železo bylo dříve uvažováno jako materiál pro kardiovaskulární stenty. Ukázalo se však jako vhodným materiálem pro konstrukci biodegradabilních implantátů pro osteosyntézu. Železo a železné slitiny se vyznačují velkou pevností a odolností vůči korozi. Samotné železo má dobrou biokompatibilitu. Nicméně jeho rychlost koroze v biologickém prostředí je příliš nízká a tak se mohou projevit nepříznivé reakce, jako u permanentních implantátů. Proto je snaha o vytvoření železných slitin s vyšší rychlostí koroze a zároveň si zachovají či zvýší pevnost a biokompatibilitu. I když přidáním různých prvků do železných slitin korozi urychluje, zároveň však snižuje jejich biokompatibilitu. To může být způsobeno buď samotným zvýšením uvolněného množství materiálu při jeho degradaci nebo nízkou biokompatibilitou samotných přidaných prvků.

Hořčík je vysoce biokompatibilní a vyznačuje se vynikající osteokonduktivitou (osteokonduktivní materiál je takový materiál, který svým složením a strukturou podporuje vrůstání okolních kostních buněk), koroduje však tak rychle, že nová kost ještě není schopná

nést potřebné zatížení. Železo a hořčík nejsou navzájem za běžných podmínek rozpustné, jejich spojení však umožňuje například prášková metalurgie. Slitina železa a manganu nabízí mechanické vlastnosti srovnatelné s ocelí, které mohou být nastavitelné množstvím obsaženého manganu. Rychlost koroze slitiny Fe - Mn je ale stále velmi nízká. Ideální rychlost koroze pro kardiovaskulární stenty se nachází někde mezi rychlostí koroze hořčíku a slitiny Fe-Mn, kde je ideální doba kompletního vstřebání implantátu v rozmezí 12 – 24 měsíců a pro implantát při osteosyntéze 6 – 18 měsíců. Fosfor se zdá být vhodným přídavným materiálem k železným slitinám. Malé množství fosforu zvyšuje pevnost slitiny (významně snižuje mikroporozitu) a nemá negativní vliv na míru koroze a cytotoxicitu (cytotoxicita je schopnost buněk nebo chemických látek ničit buňky). Stříbro může působit jako urychlovač koroze (lokální bod se zvýšenou korozí) díky rozdílnému elektrickému potenciálu. Stříbro má navíc antiseptické účinky, proto přidáním malého množství stříbra do slitiny umožní léčení zánětlivých kostních nemocí, jako je například osteomyelitida (infekční onemocnění - zánět kostní dřeně) nebo spondylodiscitida (infekční ortopedické onemocnění). Paladium zvyšuje rychlost degradace díky mikrogalvanické korozi a zlepšuje pevnost slitiny. [4] [12] [13] [14]

Ve zkratce se hledá takový kovový biomateriál, slitina železa, vyhovující požadavkům na pevnost, rychlost koroze a biokompatibilitu.

3.1 Biodegradabilita

K degradaci kovových materiálů v biologickém prostředí dochází v důsledku různých korozních procesů jako je například povrchová, mezikrystalová či důlková koroze. Tedy, rychlost koroze urychlují různé přidané prvky do slitiny. Navíc, v důsledku přímého kontaktu prvků s velkým rozdílem elektrického potenciálu dochází ke kontaktní korozi, což vede k urychlení mezikrystalové koroze. Faktory ovlivňující korozi kovových implantátů lze shrnout následovně [6]:

- různost chemického složení implantátů, která vede k místní elektrochemické korozi;
- porušení povrchu implantátu a integrity oxidového pasivního filmu (pokud je povrch pasivován);
- rozdílná koncentrace kyslíku - v určitých situacích může ležet jedna část implantátu ve tkáni nedostatečně zásobené kyslíkem a druhá část v tkáni bohaté na kyslík. Jako důsledek je vytvoření monočlánku dávající vhodné podmínky pro elektrochemickou korozi;
- přenos kovových částic z nástroje na implantát při procesu zavádění díky plastické deformaci. Tato plastická deformace se chová jako "svaření kovů za studena". Tímto mechanismem dojde k přenosu kovu z nástroje na implantát, např. při zatloukání nitrodřeňového hřebu při fixaci implantátu kotevními kleštěmi. Přenesené částice perforují pasivní film a pod ním působí jako centra koroze. Poruší se kyslíčnickový film a může dojít ke změně vlastní struktury kovu. I přenos částic mezi kovy se

stejným složením může působit korozi, jelikož je jednak porušena pasivní ochranná vrstva, jednak tyto kovy mají často jiné strukturální složení;

- namáhání kovu jako příčina koroze pod napětím, neboť součet všech sil, tj. tlak, krut, smyk, tah a ohyb, působících na implantát podmiňuje jeho namáhání. Tyto síly působí staticky nebo dynamicky. Toto namáhání může vést až k trvalé deformaci a strukturní změně kovu (např. austenit se může měnit na ferrit, který je méně odolný proti korozi);
- nevhodná technologie, např. označování implantátu může způsobit oslabení a změnit krystalické uspořádání;
- opakované použití implantátu, který je poškozen deformací, otěrem a namáháním.

3.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze kovů je samovolný proces vzájemné interakce kovu s okolním elektricky vodivým prostředím, při kterém ionizace atomu (oxidaci) kovu a redukce oxidační složky korozního prostředí (popřípadě opačně) probíhají současně a jejich rychlosti závisejí na hodnotě elektrodového potenciálu - rychlost koroze odpovídá proudu, tekoucímu korozním článkem mezi katodou a anodou.

Předpokladem elektrochemické koroze je (stejně jako u chemické koroze) termodynamická nestabilita kovů v daném korozním prostředí. Korodující kov anodickou reakcí ztrácí svůj kovový charakter a stává se kationtem, který se v roztoku rozpouští nebo se z kovu vytvoří anodicky nerozpustná sloučenina. Elektrochemická koroze kovů probíhá v mnoha korozně významných prostředích, jako jsou voda, atmosféra, půdy, roztoky kyselin, zásad, solí aj. Kov se při ponoření do vodného prostředí stává elektrodou o určitém potenciálu E [V]. Elektrodový potenciál lze definovat jako potenciální rozdíl mezi elektrodami článku, sestaveného z poločlánků libovolného kovu, ponořeného do roztoku své soli o jednotkové molární koncentraci kationtů a standardní vodíkové elektrody. Tento potenciál je závislý na změně Gibbsovy energie a platí pro ně termodynamický vztah [17][18][19]:

$$-\Delta G = nF\Delta E \quad (1)$$

kde n [-] je počet elektronů, které se při reakci vymění (změna mocenství), F [C] je Faradayův náboj (= 96484 C) a E [V] je přepětí článku (elektrodový potenciál).

Při korozních dějích převládají nevratné procesy. Navzdory tomu je možné na základě standardních potenciálů orientačně posuzovat korozní odolnost kovů. Kovy s pozitivnějším standardním potenciálem mají malou afinitu k oxidaci. Z korozního hlediska se chovají jako ušlechtilé, tj. odolné. Kovy se zápornějším standardním potenciálem mají z termodynamického hlediska větší snahu procházet do oxidovaného stavu a mohou se chovat jako neušlechtilé – korozně neodolné. Při korozních dějích sehrává důležitou roli rychlost reakce a schopnost kovu vytvářet nerozpustné, další korozi zpomalující korozní produkty.

Z toho vyplývá, že řád korozní odolnosti kovů se liší od řádu elektrochemické ušlechtilosti [19].

Tab. 1: Srovnání standardních potenciálů kovů, průměrné korozní odolnosti kovů a některých slitin; 1)Kovy jsou sestaveny v pořadí podle jejich elektrochemických standardních potenciálů, 2)Kovy a slitiny jsou sestaveny podle jejich průměrné korozní odolnosti, která se může v závislosti na prostředí měnit, 3) Označení slitin je podle jejich původních výrobců [17].

Elektrochemická ušlechtilost ¹⁾		Korozní odolnost ²⁾	
+ 1,5	Au	Au	grafit
+ 1,2	Pt	Pt	Hastelloy C ³⁾
+ 0,987	Pd	Pd	Cr18Ni9Mo
+ 0,799	Ag	Zr	Incoloy 800 ³⁾
+ 0,337	Cu	Ti	Cr18Ni9
- 0,126	Pb	Ag	Inconel 600
- 0,136	Sn	Mo	Cr-oceli
- 0,20	Mo	Cr	Hastelloy B ³⁾
- 0,25	Ni	Cu	Inconel 600 ³⁾
- 0,403	Cd	Ni	Hastelloy ³⁾
- 0,44	Fe	Pb	Cr18Ni9Mo
- 0,74	Cr	Al	Incoloy 800 ³⁾
- 0,763	Zn	Sn	Niresist ³⁾
- 1,18	Mn	Fe	Cr-oceli
- 1,53	Zr	Cd	ocel, slitina
- 1,63	Ti	Zn	Mg-slitiny
- 1,66	Al	Mg	
- 2,37	Mg	Mn	

Bylo zjištěno, že tenký film korozních produktů na povrchu kovu mění jeho potenciál a poskytuje mu jistou ochranu, která se označuje jako pasivita. V průběhu procesu koroze kovu buď přecházejí jeho kationty do roztoku, nebo se přímo na něm vytváří pasivní vrstva [19].

Každá korozní reakce se skládá ze dvou částkových reakcí anodové a katodové protože jde o oxidačně-redukční reakci. Anodová reakce odpovídá oxidaci kovu, tj. vlastní korozi.

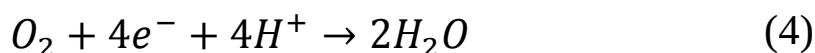


Katodová reakce odpovídá současně redukci některé složky nacházející se v roztoku. Nejčastějším redukčním dějem (depolarizační reakcí) je redukce rozpouštěného kyslíku, nebo uvolňování vodíku redukcí vodíkových kationtů.

V zásaditém prostředí:



V kyselém prostředí:



Obě reakce, tj. anodová i katodová jsou na sebe vázané a nemohou probíhat samostatně, dokud elektrodou (korodujícím kovem) neprochází vnější proud

Při záměrném přivádění proudu na elektrodu můžeme dosáhnout toho, že jedna z částkových reakcí bude probíhat samostatně, zatímco druhá je nahrazena dodáváním, resp. odběrem elektronů. Tímto způsobem je možné sledovat obě reakce zvlášť.

Při korozi kovu probíhají v roztoku reakce (anodová a katodová) přímo na povrchu kovu. – v elektrické dvojvrstvě. V difúzní vrstvě a dál od povrchu probíhají transportní difúzní a konvenční děje, které zajišťují přísun reagujících látek z roztoku a odvod reakčních produktů od povrchu kovu, čímž umožňují trvalý průběh korozního děje. Zároveň tu mohou probíhat následné reakce, kterými se dále mění primární reakční produkty.

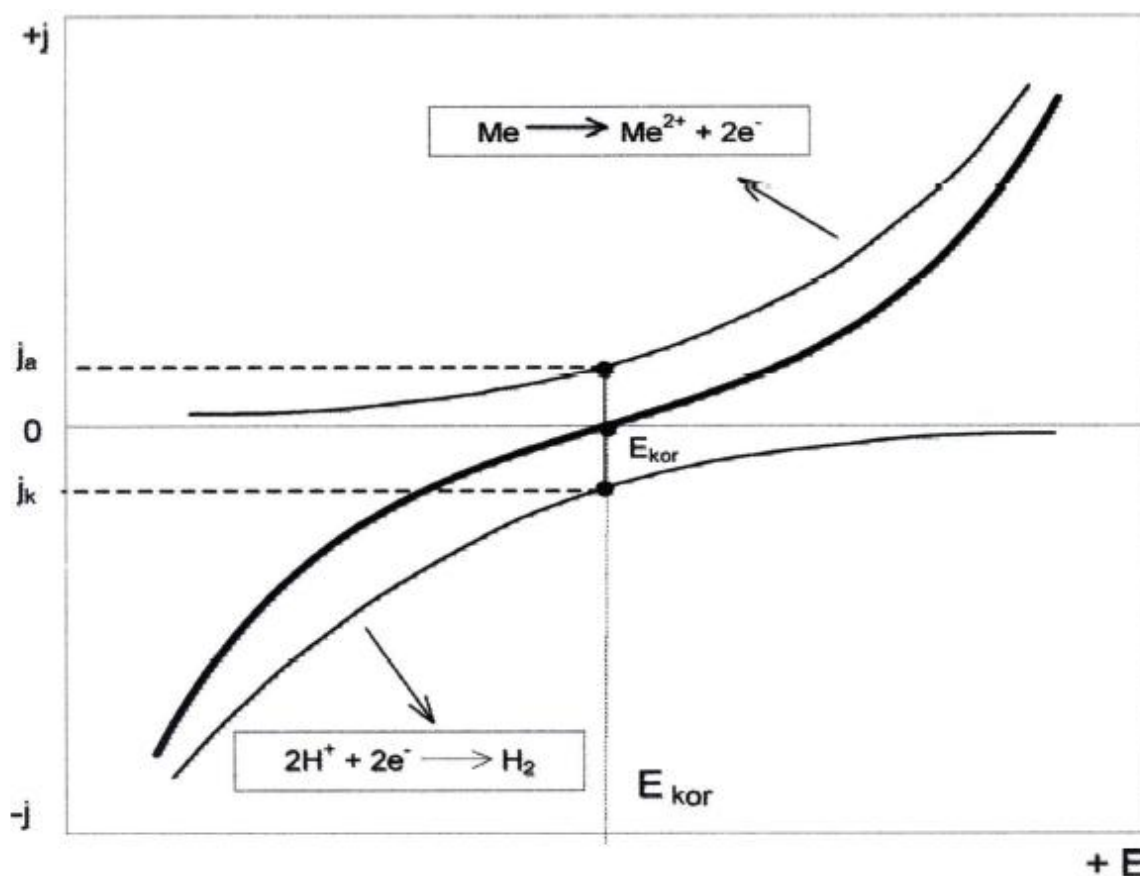
Podle kinetické teorie elektrodového potenciálu není nutné, aby se na povrchu korodujícího kovu rozlišovaly anodové a katodové místa a aby obě částkové reakce probíhaly na různých místech. Obě částkové reakce mohou probíhat (alespoň statisticky) na té samé části kovového povrchu. Přitom však musí být splněna podmínka zachování elektroneutality tím, že součet částkových proudů všech reakcí je roven nule.

$$\sum i_a + \sum i_k = 0 \quad (6)$$

Touto podmínkou jsou rychlosti obou reakcí vázané – spřáhnuty. Potenciál elektrody se přitom samovolně (bez přechodu vnějšího proudu) posune na takovou hodnotu, aby se rychlosti obou reakcí vyrovnaly – ustálí se smíšený nebo korozní potenciál.

Tento stav je analogický stavu rovnováhy. Sumární reakce vratných procesů se však při rovnovážném potenciálu zastaví, protože účinek částkových reakcí se navzájem ruší. U spřáhnutých reakcí se sumární reakce nezastaví ani v ustáleném stavu (při korozním

potenciálu), protože částkové proudové hodnoty odpovídají průběhu různých reakcí – anodovému rozpouštění a katodové redukci depolarizátoru. Průběh spřáhnutých reakcí je znázorněn na **obr. 5**.



Obr. 5: Kombinace polarizační křivky anodového částkového děje (ionizace kovu) a katodového částkového děje (redukci kationů) při depolarizaci vodíku [21].

Korozní potenciál E_{kor} tohoto systému se ustálí na takové hodnotě, při které jsou částkové proudové hustoty stejné, ale opačného směru:

$$j_a = -j_k = j_{kor} \quad (7)$$

Silnou čarou je na **obr. 5** vyznačen součet částkových proudových hustot, který představuje polarizační křivku, odpovídající polarizaci korodující elektrody při přechodu vnějšího proudu.

3.2.1 Faktory ovlivňující elektrochemickou korozi [19]

Rychlost a charakter elektrochemické koroze kovů závisí na více současně působících faktorech, které můžeme rozdělit na vnitřní a vnější.

- Vnitřní faktory
 - postavení kovu v periodické tabulce
 - struktura kovu
 - stav povrchu kovu
 - vliv mechanických napětí

I když umístění kovu v periodické soustavě prvků jednoznačně neurčuje jeho odolnost vůči korozi, lze obecně konstatovat, že odolnost kovů vůči korozi souvisí s jejich reaktivitou.

Alkalické kovy a kovy alkalických zemin patří mezi kovy korozně méně odolné. Počínaje kovy patřící mezi s² prvky jsou kovy schopné vytvářet na povrchu těžko rozpustné nebo pasivní vrstvy, tato schopnost se zvyšuje s rostoucím číslem skupiny a klesajícím atomovým číslem v jednotlivých podskupinách. Odolnost kovů patřících mezi přechodné prvky je daná jejich termodynamickou stálostí, která roste v každé podskupině s atomovým číslem. Rychlost rozpuštění čistého kovu je ovlivněna hustotou uspořádání atomů a množstvím defektů mřížky, které vychází na povrch kovu. Příměsi vytvářející sloučeniny katodového charakteru zvyšují rychlost koroze.

Stav povrchu korodovaného kovu má význam jen v počátečních fázích korozního procesu a při nižší aktivitě korozního prostředí. Leštění povrchu kovu zvyšuje jeho korozní odolnost a ulehčuje vytváření rovnoměrné pasivní vrstvy. Větší drsnost povrchu vytváří podmínky pro kapilární kondenzaci vodních par na povrchu a urychluje vznik korozního napadení. Hrubé opracování zvětšuje velikost skutečného povrchu a zvyšuje povrchovou energii kovu. Největší aktivitu vykazují čerstvě vytvořené povrchy.

Kovy mohou být vystaveny současnému působení korozního prostředí a mechanického napětí. Mechanické napětí snižuje termodynamickou odolnost kovu, vyvolává vznik plastické deformace, iniciuje fázové přeměny a porušuje celistvost ochranných vrstev na kovu. Při současném působení konstantního mechanického napětí a korozního prostředí dochází ke koroznímu praskání kovu. V případě, že napětí má cyklický charakter, je kov poškozován korozní únavou.

- Vnější faktory
 - pH
 - koncentrace soli v neutrálním roztoku
 - obsah inhibitorů nebo stimulatorů koroze
 - teplota a tlak
 - působení ultrazvuku
 - radioaktivní záření

Kyselost prostředí ovlivňuje potenciál depolarizačních reakcí, rychlost rozpouštění korozních zplodin a možnost vytváření ochranné vrstvy na povrchu kovu. pH nemá vliv na kovy termodynamicky stále v kyselých i zásaditých prostředích. Většina kovů v neutrálních roztocích koroduje s kyslíkovou depolarizací, rychlost koroze bude určovaná rychlostí přísunu kyslíku na katodu. Zvyšováním koncentrace soli se zvyšuje vodivost elektrolytu a roste korozní proud až do určitého maxima. Zvýšením obsahu soli v roztoku se sníží rozpustnost kyslíku a katodická reakce se brzdí, čímž opět klesá korozní rychlost. K anodickým stimulatorům koroze řadíme komplexotvorné látky a ionty halogenů, které vytěsněním kyslíku z pasivních vrstev porušují stabilitu kovu a vyvolávají tak korozi v aktivním stavu. Výrazným katodickým stimulatorem je kyslík. Působí při malých a středních koncentracích, kdy nedochází k vytvoření pasivní vrstvy.

Opačný účinek než stimulatory mají inhibitory koroze. Difúzní inhibitory jsou převážně organické koloidní látky, které brzdí difúzi iontů a molekul na povrch kovu či opačně. Adsorpční inhibitory vytváří na povrchu kovu chemisorpční vrstvu, která snižuje rychlost katodické i anodické reakce a ztěžuje přechod reagujících látek. Jako adsorpční inhibitory se využívají organické sloučeniny síry, dusíku a kyslíku na bázi aldehydů, aminů apod. Chemické inhibitory působí cestou stabilizace OH^- do oblasti vzniku nerozpustných hydroxidů a pasivních vrstev. Mohou též vytvářet s produkty katodické nebo anodické reakce nerozpustné sloučeniny, nebo zvyšují oxidační mohutnost roztoku – urychlují katodickou reakci, což vede k samovolné pasivaci kovu.

Se zvyšováním teploty exponenciálně stoupá rychlost chemických reakcí a difúzních dějů. Na druhé straně však klesá rozpustnost kyslíku, což působí opačně. Zároveň se uplatňuje vliv tlaku na rozpustnost plynů.

Působení ultrazvuku všeobecně urychluje korozi s vodíkovou depolarizací odstraňováním produktů koroze z povrchu kovu, znemožňuje vznik pasivní vrstvy desorpcí kyslíku a disperzí ochranných vrstev. Na druhé straně se může při kyslíkové depolarizaci odkysličováním roztoku rychlost koroze snížit.

Radioaktivní záření může ovlivňovat kov, prostředí i charakter jejich vzájemného působení. V kovu vyvolává vznik poruch krystalické mřížky záření α a rychlé neutrony. Snižuje se plastičnost kovu, urychlují se procesy difúze a iniciace fázových přeměn.

3.3 Metody měření rychlosti koroze

V podstatě existují 4 vhodné metody ke zjištění korozní odolnosti kovových materiálů v biologickém prostředí. Jsou to: Měření úbytku hmotnosti (Mass loss/gain), metoda vývoje vodíku (Hydrogen evolution), metoda koncentrace uvolněných iontů (Released ion concentration) a metoda elektrochemického korozního proudu (electrochemical corrosion current (ASTM-G102-89)) [7].

3.3.1 Měření úbytku hmotnosti (Mass loss/gain)

Metodou měření úbytku hmotnosti se zjistí rychlost koroze vzorků jeho zvážení před a po vložení do roztoku napodobující biologické prostředí. Vzorek je opakovaně vkládán to roztoku a úbytek hmotnosti se měří průběžně. Míra koroze se stanoví z rovnice:

$$R = \frac{W}{At\rho} \quad (8)$$

kde R je míra koroze, W – rozdíl hmotnosti vzorku, A - původní plocha vzorku vystavené koroznímu roztoku, ρ – standardní hustota vzorku.

Tato metoda zjištění míry koroze je jednoduchá a její provedení se může v různých detailech lišit. Mezi různé odlišnosti provedení metody se řadí způsoby čištění korozního produktu ze vzorků před zvážení. To může být provedeno prostým vypláchnutím destilovanou vodou, obroušením nebo chemicky například kyselinou chromovou. Všechny tyto operace však mají své nevýhody. Broušení může způsobit škrábance na vzorku a tím z něj odstranit část materiálu, což způsobuje zkreslení výsledků měření úbytku hmotnosti. Prostým opláchnutím destilovanou vodou nemusí efektivně odstranit všechny korozní produkty a použitím chemických činidel může dojít k reakci se vzorkem během dlouhé doby mytí. Nejvhodnější metodou čištění korozních produktů se jeví ultrazvukové čištění v roztoku destilované vody a ethanolu.

3.3.2 Metoda vývoje vodíku (Hydrogen evolution)

Tato metoda umožňuje stanovení míry koroze jen kovů, které vyvíjí plyn při ponoření do roztoku simulující tělní tekutinu, jako jsou například slitiny hořčíku. Princip této metody je založen na korozní reakci hořčíku. Na rozdíl od metody měření úbytku hmotnosti je metoda vývoje vodíku založena na soustavném pozorování korozní reakce, takže se snadno dá zaznamenávat celý průběh korozní reakce bez přerušení (vyjmutí vzorku z roztoku). Tato metoda ale jen promítá katodickou reakci hořčíku, takže zanedbává ostatní korozní mechanismy. Tato jednoduchá a levná metoda má navíc další limitaci, jako je změna atmosférického tlaku nebo nebezpečí uvolnění vodíku z měřícího zařízení. Navíc není zcela pochopen proces samotného uvolňování vodíku a tak jeho uvolněné množství nemusí přímo souviset a tak být závislé jen na reakci hořčíku.

3.3.3 Metoda koncentrace uvolněných iontů (Released ion concentration)

Měřením koncentrace uvolněných iontů v roztoku je další metodou stanovení míry koroze kovových materiálů. Metoda je založená na přidání kyseliny do roztoku a následném měření koncentrace uvolněných iontů pomocí atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES).

Výsledná míra koroze je pak dána vztahem:

$$R = \frac{cV}{St} \quad (9)$$

kde R je míra koroze, c je koncentrace uvolněných iontů, V je objem roztoku, S je původní plocha vzorku vystavená koroznímu roztoku a t je doba expozice.

Tato metoda sdílí ty samé nevýhody, jako metoda měřením úbytku hmotnosti a tak může dojít ke zkreslení výsledků, pokud se neuvolní všechny korozní produkty vzorku po jeho vyjmutí do roztoku.

3.3.4 Metoda elektrochemického korozního proudu (electrochemical corrosion current (ASTM-G102-89))

Nejznámějšími metodami stanovení míry koroze in vitro jsou gravimetrické a elektrochemické měření (lineární polarizace, elektrochemická impedanční spektroskopie). Elektrochemický korozní test vyhodnocuje míru koroze sledováním úbytku objemu kovu v implantátu.

Výsledná míra koroze je dána vztahem:

$$R = K \frac{J_{corr}}{\rho} m_e \quad (10)$$

kde R je míra koroze, K je $3,273 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{g} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{a})$, J_{corr} je proudová hustota a m_e je hmotnost vzorku.

4 Biokompatibilita

Při úrazech skeletu nebo některých jeho onemocněních vznikají defekty kostní tkáně, jejichž hlavní funkcí je opora pohybového ústrojí a ochrana vnitřních orgánů. Pomocí chirurgického léčení se nahrazuje chybějící kost nebo se obnovuje její pevnost a stabilita. Regenerační schopnost kostní tkáně se však s přibývajícím věkem omezuje a zpomaluje. Spontánně se hojí pouze malé defekty a větší prostory se musí vyplnit nebo přemostit. Používané materiály se dělí do dvou skupin – náhrady biologické (přirozené) a nebiologické (umělé). Biologické hmoty transplantujeme, umělé implantujeme [12].

Při výběru vhodného materiálu pro konstrukci implantátu hraje dominantní roli požadavek vyhovující biokompatibility - neboli biologické snášenlivosti. Tyto látky musí být netoxické, nesmí vyvolávat zánětlivé a alergické reakce, nesmí to být mutageny či karcinogeny. Živý organismus vždy rozpozná přítomnost cizí látky a reaguje na ni ochrannými reakcemi řízenými imunitním systémem [6][12].

Podle reakce tkáně na daný implantát dělíme biomateriály na bioinertní, bioaktivní a bioresorbovatelné [12].

- Bioinertní materiál po zavedení do těla vykazuje pouze minimální interakce s okolními tkáněmi. Tyto materiály jsou nerezová ocel, titan, oxid hlinitý nebo částečně stabilizovaný zirkon.
- Bioaktivní materiál reaguje s okolní tkání. K tomu dochází prostřednictvím časově závislé kinetické změny povrchu, vyvolané po implantaci. Jedná například o syntetické hydroxyapatity, bioskla a sklokeramiku.
- Bioresorbovatelné materiály se po umístění do živého organismu začínají vstřebávat a postupně jsou nahrazeny postupující tkání. Mezi tyto materiály patří fosforečnan vápenatý nebo kopolymer kyselin polyglykolové a polymléčné.

U bioaktivních materiálů implantovaných do kostní tkáně rozlišujeme látky osteoinduktivní a osteokonduktivní. Osteoinduktivní znamená "vyvolávající svojí přítomností a svým působením růst buněk kostní tkáně". Osteokonduktivní materiál je takový materiál, který svým složením a strukturou podporuje vrůstání okolních kostních buněk [6].

Biologická odpověď organismu na přítomnost implantátu není dána jenom chemickým složením materiálu, z něhož je implantát vyroben a jež je v přímém styku s živou tkání. Velkou roli hraje struktura povrchu, otěruvzdornost a zejména velikost implantátu. Typickým příkladem odlišnosti biologické odpovědi je polyetylen. Zatímco objemový implantát typu jamky kyčelního kloubu se v lidském těle chová bioinertně, částice polyetylenu vzniklé otěrem jsou dnes považovány za hlavní faktor v procesu aseptického (tj. nezápustného) uvolňování totálních náhrad kyčelního kloubu. Biokompatibilita kovových implantačních materiálů je testována různými způsoby. Akceptovány jsou zejména histologické výsledky [6].

Ukazuje se, že korozní odolnost není jediným faktorem, který určuje biokompatibilitu materiálu. Kovy lze rozdělit do 3 skupin na toxické, vyvolávající sekvestrace a inertní. Nejvyšší biokompatibilitu mají titanové slitiny, platina, niob a technicky čistý titan. Antikorozní ocel a chrom-kobaltové slitiny jsou typickými reprezentanty druhé skupiny [6].

Z biochemického hlediska pro přenos sil z implantátu na kostní tkáň je důležitý fakt, že materiály druhé skupiny jsou po určitém čase (několika týdnů) po implantaci do kosti obklopeny tenkou vazivovou mezivrstvou. Dojde-li dokonce ke vmezeření granulační tkáně (např. vlivem zmíněných mikročástic polyetylénu), je přenos tahových a smykových sil zcela eliminován a v důsledku toho dochází k uvolnění implantátu [6].

Nejvyšší biokompatibilitu mezi implantačními materiály mají materiály keramické, které mají vlastnosti blízké materiálům biologickým.

Tab. 2: Materiály používané v medicíně [12]

Materiál	Použití
Kovy a jejich slitiny	Zubní lékařství Ortopedie Srdeční chlopně
Plasty	Regulace průtoku krve Srdeční chlopně
Keramika	Ortopedie
Biosklo a sklokeramika	Ortopedie Regenerace tkání
Kompozity	Ortopedie Zubní lékařství Regenerace tkání

Použití biodegradabilních kovových implantátů sebou tedy nese problém toxicity uvolněných částic nebo iontů, což způsobuje zánětlivé reakce okolní tkáně. Byly provedeny studie zkoumající cytotoxické reakce kovových iontů při aplikování permanentních kovových implantátů do kostní dřeně. Přestože byla naměřena vyšší koncentrace iontů, neprojevil se žádný toxický efekt [4].

5 Železo v organismu

Přítomnost železa je nezbytná pro funkci buněk. Jako součást hemu se účastní transportu kyslíku a jako součást cytochromů podmiňuje přenos elektronů v dýchacím řetězci. Nežádoucím účinkem železa jako přechodného a velmi reaktivního prvku je účast v radikálových reakcích, při nichž vznikají tzv. reaktivní formy kyslíku. Ty mohou poškozovat buněčné membrány, proteiny a DNA [9]. V organismu jsou cca 3 až 4 gramy železa rozloženy prakticky ve všech buňkách a orgánech. Železo se v organismu vyskytuje jako dvojmocné (ferroforma, Fe^{2+}) nebo trojmocné (ferriforma, Fe^{3+}). Přejít mezi těmito formami je někdy součástí funkce železa či je nutné k jeho transportu či distribuci a někdy je nežádoucí. Existují enzymy, které železo redukují (tj. z Fe^{3+} na Fe^{2+}) a oxidují (tj. z Fe^{2+} na Fe^{3+}). Volné, nevázané dvojmocné železo je toxické. Množství železa v organismu, jeho vstřebávání a distribuce musejí být pečlivě regulovány; na těchto procesech se podílí řada proteinů [8].

Železo je součástí mnoha látek, které mají klíčové funkce v oxidativním metabolismu, syntéze, metabolismu i degradaci životně důležitých látek, množení buněk atd. Zdaleka nejvíce je ho vázáno v hemu, a to v krevním barvivu hemoglobinu, kde se podílí na přenosu kyslíku. Existují desítky dalších hemoproteinů a enzymů (myoglobin, cytochromy dýchacího řetězce, enzymy podílející se na detoxikaci v játrech apod.), které železo vyžadují ke své funkci [8].

Železo se vstřebává v počáteční části tenkého střeva (dvanáctníku - duodenu). Nejlépe a v našich podmínkách nejvíce se vstřebává železo vázané v hemu (tj. např. jako součást masa). V potravě přijímáme denně zhruba 10 mg železa, z nichž se vstřebá asi 10 %. Protože lidské tělo nemá mechanismus, kterým by bylo schopno nadbytečné železo odstranit, je množství železa v organismu regulováno na úrovni jeho vstřebávání. Při nedostatku železa či jeho zvýšené potřebě (růst, těhotenství apod.) se procento resorpce zvýší, při nadbytku se sníží. Porucha těchto regulačních mechanismů vede k patologickým změnám množství železa v organismu – k jeho nedostatku či nadbytku. Vstřebávání železa zvyšuje vitamin C (askorbová kyselina) a dostatečná kyselost žaludku. Snižují ho např. čaj, káva, některé látky v zelenině (oxaláty, fytáty), vápník. Zdroje železa v potravě jsou maso, játra, žloutek, zelená zelenina, cereálie aj [8].

Nedostatek železa (sideropenie) vzniká z důvodu nedostatečného příjmu (např. při špatné výživě), špatného vstřebávání (při nemocech trávicího systému) či nadměrných ztrát (krvácení). Nejprve dochází k vyčerpání zásob železa v organismu, poté vznikají projevy jeho nedostatku. Nejvýraznějším je nedostatek červených krvinek (anemie) se zvýšenou únavností, bledostí, v těžších případech dušností. Anemie má ráz mikrocytární (krvinky jsou menší) a hypochromní (obsahují méně krevního barviva hemoglobinu). Přítomny jsou i změny na kůži, v ústních koutcích, nehtech, sliznicích. Léčba se provádí dodáváním železa dle potřeby v tabletách či injekčně (zejm. v tomto případě je třeba dbát, aby nedošlo k přetížení organismu železem) [8].

Nadbytek železa je škodlivý. Železo se ukládá v některých orgánech a poškozuje je. Dochází k poškození jater (cirhóza), slinivky břišní (může vzniknout diabetes mellitus – cukrovka), srdce (kardiomyopatie s poruchami srdečního rytmu a srdečním selháním), kloubů, žláz s vnitřní sekrecí s různými projevy aj. Typické je někdy zbarvení kůže (bronzové, proto se v kombinaci s cukrovkou někdy hovoří o bronzovém diabetu). K nadbytku železa vedou stavy geneticky podmíněné a získané. Kromě zvýšeného příjmu či přívodu, resp. vstřebávání se na něm může podílet i nedostatečné využití železa. Onemocnění se léčí zejména opakovanými odběry krve, které vedou k snižování obsahu železa v organismu, nebo se léčbě uplatňují léky, které železo vyvazují a následně se s ním vylučují z těla [8].

6 Funkce kostí

Kost je orgán tvořící základní stavební článek kostry (Lidská kostra dospělého člověka má cca 206 kostí.). Je to je tvrdá, mineralizovaná struktura sloužící jako mechanická ochrana vnitřních orgánů a opora těla, tvořící vnitřní konstrukci, na kterou se upínají svaly a šlachy. Kost je orgán hematopoézy (tvorby krve). Kostí umožňují pohyb, jsou zásobárnami minerálů. Pravá kost je tvořena kostní tkání a vyskytuje se jen u vyšších obratlovců: obojživelníků, plazů, ptáků, savců a některých ryb [22] [23] [24].

Funkce kostry [24]:

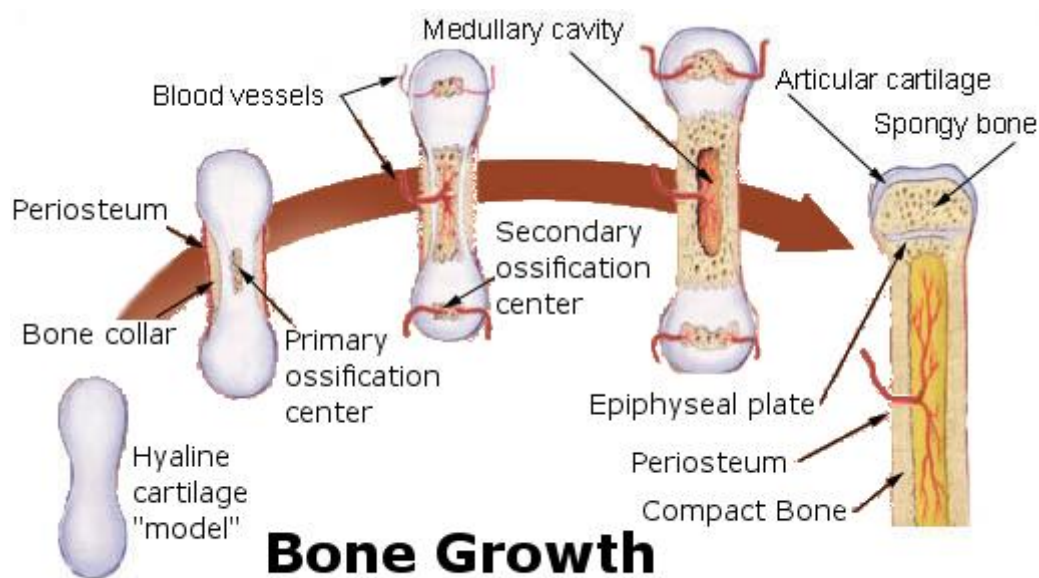
- **Pohybová funkce**
- **Oporná funkce**
- **Ochranná funkce** se uplatňuje u některých kostí. Mozek nebo pánevní orgány jsou v podstatě uzavřeny v kostěné schránce, a podobnou funkci mají i obratle ohraničující páteřní kanál.
- **Funkci pák** plní kosti spojené pohyblivými klouby. Nápadné je toto funkční uplatnění především na končetinách, kde dlouhé kosti představují ramena pák s opěrným bodem v ose kloubu. Za rameno síly pak považujeme vzdálenost úponu svalu od osy kloubu, a na rameno břemena působí např. hmotnost paže, ruky nebo příslušného článku těla.
- **Funkci depozita minerálů** organismu reprezentuje mezibuněčná hmota kosti, ve které je vázán především fosforečnan vápenatý $[\text{Ca}_3(\text{PO})_2 \cdot (\text{OH})_2]$ a uhličitán vápenatý (CaCO_3). Minerální soli tvoří asi 67 % hmotnosti každé kosti; na kolagen připadá zbývajících 37 %. Kost má velmi intenzivní látkovou výměnu, a kostní minerály se značnou měrou podílejí na udržení homeostázy organismu.
- **Krvetvorným orgánem** je červená kostní dřev, která produkuje nejen všechny typy krevních elementů, ale i osteoblasty a osteoklasty - tedy základní kostní buňky.
- **Energetický zdroj** představuje žlutá kostní dřev, která je významným zdrojem chemické energie vázané v tukových buňkách.

Kostní tkáň tvoří v lidském těle dva typy orgánů: lamelární kost (vrstevnatá kost), a fibrilární kost (vláknitá kost). Lamelární kost je základem převážné části skeletu, zvláště dlouhých a plochých kostí končetin.

6.1 Vývoj a růst kostí

Kosti vznikají z vaziva (intramembranózně - dezmogenní osifikace) nebo chrupavky (enchondrálně - enchondrální osifikaci). Osifikace (kostnatění) se účastní především dva typy buněk: osteoblasty a osteoklasty. U obou typů osifikačních procesů nejdříve proběhne primární osifikace, při které je chrupavčitý nebo vazivový model nahrazen fibrilární kostí (nezralá vláknitá kost bez stop lamelární struktury) - v podstatě se jedná o množství kostních buněk obklopených neuspořádanými vlákny kolagenu. Pak následuje sekundární osifikace, v

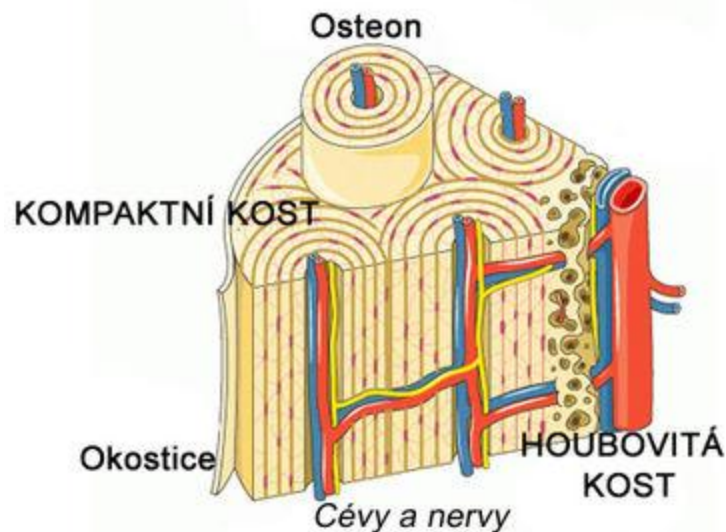
jejímž průběhu se formuje typický tvar dané kosti, ale především se změní vnitřní struktura fibrilární kosti, a vznikne kost s uspořádanou stavbou (lamelární). Tato lamelární kost následně zraje dvěma způsoby: buď přímým kostnatěním z jistých osifikačních jader, nebo přes chrupavčité stadium. Většina lidských kostí vzniká „přes chrupavku“. Výjimkou jsou zejména některé dermální kosti (některé kosti lebky, hrudní koš) a sezamoidní kosti, vznikající intramembranózně, tedy v podstatě osifikací vazivové tkáně. Růst do šířky se uskutečňuje díky okostici, růst do délky je možný do určitého stadia vývoje jedince díky růstové ploténce. Někteří živočichové, například plazi, ale rostou po celý život [22] [23] [24].



Obr. 6: Růst kosti [22]

6.2 Kostní tkáň

Kostní tkáň je specializovaným typem opěrného pojiva s mineralizovanou mezibuněčnou hmotou. Minerální složku, která může tvořit až 65% hmotnosti kosti, tvoří submikroskopické krystaly fosforečnanu vápenatého, hydroxyapatitu. Krystaly jsou vázány na kolagenní vlákna. Mezibuněčnou hmotu produkují buňky osteoblasty. Mají bohatou organelovou výbavu a dlouhé výběžky, kterými jsou v kontaktu s ostatními osteoblasty a s cévou přivádějící živiny. Nemineralizovaná kostní hmota se nazývá ossein, až postupem času dochází k ukládání minerálů. Ve chvíli, kdy se osteoblast obklopí vyprodukovanou mezibuněčnou hmotou, změní se na osteocyt - buňku uzavřenou okolní kostí, s okolím spojenou pouze výběžky. Osteoklasty jsou obrovské (i 100 μm), mnohoaderné buňky, které naopak kostní tkáň odbourávají. Produkují kyselou fosfatázu a kolagenázu a resorbují vytvořenou kostní tkáň, čímž umožňují přestavbu kosti [22] [24].



Obr. 7: Kostní tkáň [22]

Makroskopicky lze kost rozdělit na kompaktní a spongiózní (houbovitou). Při pozorování v mikroskopu však zjistíme, že oba typy mají stejnou základní histologickou stavbu. Histologicky rozlišujeme dva typy kostní tkáně: primární (nezralou, vláknitou kost) a sekundární (zralou, lamelární kost). Oba typy obsahují stejné stavební jednotky, rozdíl je v uspořádání kolageních vláken. Zatímco v nezralé vláknité kosti probíhají vlákna náhodně, neuspořádaně, ve zralé kosti jsou uspořádána do lamel [22].

6.2.1 Vláknitá kost [22]

Při tvorbě každé kosti (růstu i hojení) je vytvořena nejprve nezralá vláknitá (fibrilární) kost. Je pouze dočasná a je postupně nahrazena zralou sekundární kostí. V dospělosti fibrilární kost nacházíme v malém množství v místě úponu šlach na tuberositates ossium. Podobnou stavbu má i zubní cement.

6.2.2 Lamelární kost [22]

Kost lamelární (vrstevnatá) se v organismu vyskytuje častěji než kost vláknitá. Tato kostní tkáň dospělých má kolagenní vlákna charakteristicky uspořádaná do lamel, které jsou uloženy paralelně jedna vedle druhé nebo koncentricky kolem kanálku s cévami. Bylo zjištěno, že kolagenní vlákna tvoří po délce osteonu šroubovici. Výška závitů této šroubovice je v sousedních lamelách natolik různá, že v každém bodě jsou kolagenní vlákna v sousedních lamelách vzájemně orientována přibližně kolmo. Mezi lamelami leží vrstvy osteocytů, které jsou uloženy v komůrkách zvápenatělé kostní matrix, které se označují jako lakuny. V každé lamele probíhají kolagenní vlákna paralelně.

6.3 Kost jako orgán [22] [24]

6.3.1 Okostice

Na povrchu je kost pokryta pevnou vazivovou blánou, okosticí (lat. periost). Kromě fibroblastů, elastických a kolagenních vláken obsahuje cévní pleteně a nervová zakončení. Vyskytuje se zde také nemalé množství osteoblastů a osteoklastů. Okostice zajišťuje cévní zásobení kosti, upínají se na ní svaly, umožňuje růst kostí do šířky a hojení zlomenin.

6.3.2 Kostní dřev

Kostní dřev se nachází uvnitř kostí savců. Je tvořena hemopoetickou tkání a probíhá v ní krevní soustava. Existují tři druhy kostní dřev, červená kostní dřev (medulla ossium rubra), žlutá kostní dřev (medulla ossium flava) a šedá kostní dřev (medulla ossium grisea).

U mladých jedinců se uvnitř všech kostí nachází červená kostní dřev, později je nahrazována žlutou kostní dřeví a přetrvává pouze v plochých kostech, hrudní kosti, žebrech, lebečních kostech, pánvi a stehenní kosti. Žlutá kostní dřev je tvořena tukovou tkání. Šedá kostní dřev je degradovaná žlutá dřev, můžeme ji najít u starých, podvyživených jedinců. Řídnutí kostí nastává po ukončení menstruačního období a nazývá se osteoporóza.

Kosti lze rozdělit podle tvaru na **dlouhé kosti** (tvoří většinu končetin), **krátké kosti** (kosti přibližně krychlovitého tvaru), **ploché kosti** (úzké, oploštělé kosti, většinou zakroucené) a **nepravidelné kosti**.

Dlouhá kost

Typickou kostí je dlouhá kost (*os longum*). Tvoří kosti končetin. Má protáhlý tvar, prostředek kosti se nazývá **diafýza**, dva konce kosti pak **epifýzy** obvykle tvořící kloubní konce pokryté kloubní chrupavkou. Kost není kompaktní tkání v celém rozsahu. Pouze na povrchu kosti je tenká vrstva skutečně kompaktní kosti, *substantia compacta*. Epifýzy jsou tvořeny spongiózní kostí (*substantia spongiosa*). Ta je tvořena trávci kostní tkáně uspořádaných ve směru největšího zatížení kosti. Kost je proto velmi pevná a přitom odlehčená. Uspořádání trávce tvoří **architektoniku kosti**. Uprostřed kosti se nachází dřevná dutina (*cavum medullare*), v dospělosti vyplněná žlutou kostní dřeví.

Epifýzy nejsou kryté periostem, ale hyalinní kloubní chrupavkou. Mezi diafýzou a epifýzou se po dobu růstu nachází epifyzodiafyzární ploténka, chrupavčitá destička, která umožňuje růst kostí do délky.

Krátká kost

Krátká kost (*os breve*) se stavebně neliší od dlouhé kosti, ale má všechny rozměry přibližně stejné. Je to například obratel nebo kopytní kost.

Plochá kost

Plochá kost (*os planum*) má na zevní a vnitřní části různě silnou kompaktní kost. Mezi nimi je spongiózní kost s velkými trámci. Tyto prostory jsou až do pozdního věku zaplněny červenou kostní dřevinou. Může také dojít k pneumatizaci - vytvoření dutiny vystlané sliznicí, u člověka v čelní a čichové kosti a horní čelisti, u některých savců (skot) může být rozsah pneumatizace větší. Mezi ploché kosti patří kosti neurokrania, lopatka, žebra nebo pánev.

6.4 Mezibuněčná hmota [24]

Mezibuněčná kostní hmota je - jako u všech pojivových tkání - tvořena svazky kolagenních vláken, tmelených základní amorfni hmotou. Tato proteoglykanová hmota je v kostní tkáni *mineralizována*. Minerální složku kosti, která může dosáhnout až 65 % váhy kosti, tvoří submikroskopické *krystality fosforečnanu vápenatého*, prostorově uspořádaného jako hydroxyapatit.

Krystalitové jehlice jsou vázány na kolagenní vlákna - v místech, kde jsou mezery mezi jednotlivými tropokolagenovými molekulami. Obsah minerálů je u různých kostí různý a stupeň mineralizace je rozdílný i v rámci stavby jedné kosti. Obecně platí, že méně mineralizovány jsou kostní trámce než kostní lamely a proto i kosti s převahou trámčiny (např. obratle), mají celkově nižší obsah minerálních látek.

Amorfni mezibuněčné hmoty je v kostní tkáni poměrně málo - z 90% ji tvoří kolagen, a zbytek představují proteoglykany.

Biochemie kostní tkáně: 60 % minerálů; 24 % organických látek; 12 % H₂O; 4 % tuků.

7 Tělní tekutiny

Vnitřní prostředí organismu je převážně tekuté. Do tělních tekutin patří krev, tkáňový mok a míza. Tělní tekutiny jsou roztoky anorganických a organických látek. Jejich základní složkou je voda. Tělní tekutiny rozlišujeme na extracelulární (mimobuněčné) a intracelulární (nitrobuněčné). Extracelulární tekutina – obsahuje velké množství Na, Cl, iontů, menší množství Ca ahydrogenuhličitánových iontů, dále glukózu, mastné kyseliny, a plyny (kyslík, oxid uhličitý). Extracelulární tekutina se dále dělí na mezibuněčnou tekutinu – tkáňový mok a tekutinu proudící v cévách – krev a míza [25].

7.1.1 Tkáňový mok

Tkáňový mok, nebo také intersticiální tekutina, vyplňuje prostor mezi buňkami. Vzniká z krevní plazmy prolínáním skrze stěny vlásečnic. Buňky z tkáňového moku odebírají živiny a O₂, odevzdávají odpadní látky. Krev a tkáňový mok jsou od sebe odděleny cévami, stěna vlásečnic ale umožňuje průchod vody. Obě tekutiny se mohou vzájemně doplňovat. Existuje mezi nimi stav dynamické rovnováhy. V obsahu solí mezi nimi není rozdíl, podstatně se liší v obsahu bílkovin [25].

7.1.2 Míza

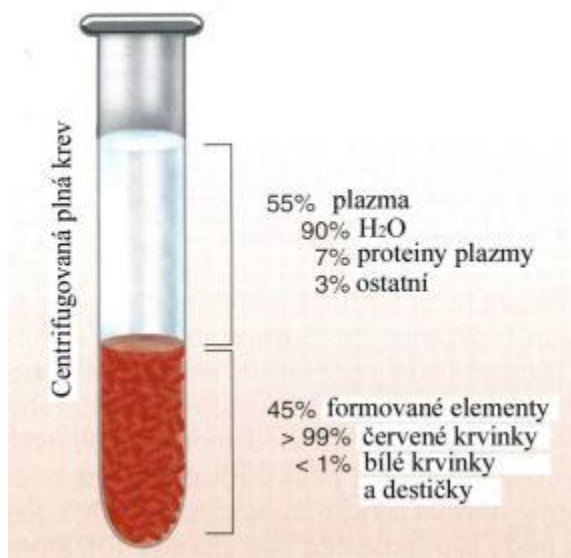
Tvoří se v tkáňovém moku a proudí mizními cévami, které vznikají jako slepě zakončené mizní kapiláry v tkáňovém moku téměř ve všech tělních orgánech. Cévy se sbíhají v tzv. mizovody, které ústí do žil v dolní části krku. Největším mizovodem v těle je hrudní mizovod, sbírající mízu z dolní a levé poloviny těla. Mizní soustava není součástí oběhové soustavy. Tvoří jednosměrnou dráhu z mezibuněčných prostor do krve (Odvádí přebytek tkáňového moku jako mízu zpět do krve.). Mizní soustava má obrannou funkci - v mizních uzlinách jsou uloženy T-lymfocyty, které vytváří protilátky, a tím brání šíření infekce [25].

7.1.3 Krev [25]

- obíhá v uzavřeném systému cév (tepny, vlásečnice, žíly)
- červená neprůhledná tekutina
- 5 až 6 litrů u zdravého člověka, tvoří 8% z celkové hmotnosti
- neustále se obnovuje – za rok se vytvoří asi 180 l.

7.1.3.1 Funkce krve:

- transportní – přenos dýchacích plynů (kyslík – přivádí k tkáním, oxid uhličitý – odvádí ven z organismu)
 - přenos hormonů, živin, vitamínů, léčiv
 - odvod odpadních produktů z tkání (do vylučovacích orgánů)
- krev se podílí na termoregulaci (udržuje stálou tělesnou teplotu)
- udržuje stále vnitřní prostředí – homeostázu – osmotický tlak, pH
- ochranná a obranná funkce



Obr. 8: Složení krve [31]

7.1.3.2 Složení krve:

- tekutá složka – krevní plazma
- tuhá složka – krevní buňky: červené krvinky (erytrocyty), bílé krvinky (leukocyty), krevní destičky (trombocyty)

Krevní plazma

Je světle nažloutlá tekutina. Tvoří ji 91% vody, 8% organických látek (bílkoviny, vitamíny, enzymy, fibrinogen) a 1% anorganických látek (NaCl, CO₃²⁻, PO₄³⁻). Ty mají význam při udržování osmotického tlaku.

Organické látky – nejdůležitější jsou bílkoviny – albuminy – váží vodu v těle, α, β - globuliny – důležité pro přenos tuků a železa, γ-globuliny – mají obrannou funkci, fibrinogen – uplatňuje se při srážení krve. Glukóza – krevní cukr – zdroj energie, udržuje hladinu cukru v krvi = glykémie. Narušení hladiny cukrů – cukrovka (diabetes mellitus) – způsobená poruchou glycidového metabolismu.

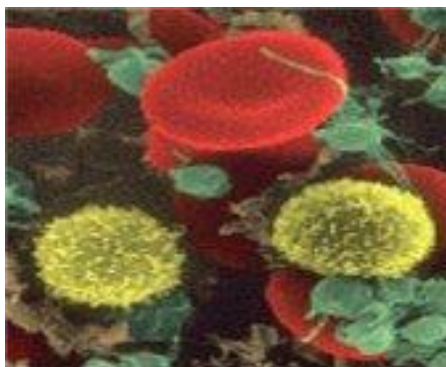
Krevní buňky:

červené krvinky – erytrocyty: malé oválné bezjaderné buňky uprostřed zploštělé, velikost 5 až 7 μm. Hlavní složka je hemoglobin (dýchací pigment) - přenos kyslíku ke všem tkáním a buňkám a odvod CO₂. Vznikají v kostní dřeni a zanikají ve slezině. Při zániku se hemoglobin mění na bilirubin – žlutohnědé barvivo, které zbarvuje stolici dohněda a tvoří se Fe. Červené krvinky se ve formě feritinu ukládají do jater, sleziny a kostní dřeni, kde se opět váže na bílkovinu.



Obr. 9: Červené krvinky [32]

bílé krvinky – leukocyty: kulaté buňky, které mají uvnitř různě členěné jádro, mohou měnit tvar – fagocytovat cizí látky. Uvnitř je cytoplazma zrníčková nebo hladká.



Obr. 10: Erythrocyty (červené), leukocyty (žluté), trombocyty (zelené) [31]

Počet: největší u novorozenců – $20\,000/\text{mm}^3$, protože u nich není vytvořen imunitní systém. Dospělý člověk $4\,000 - 10\,000/\text{mm}^3$. Pokud dojde k poklesu pod hranici $4\,000$ – leukopenie. Pokud je bílých krvinek nad $10\,000$ – leukocytóza. Počet závisí na námaze (onemocnění, přísunu potravy), mají malou životnost – pouze několik dní. Leukogram – rozpočet bílých krvinek.

Význam: obrana a ochrana organismu před cizorodými látkami (fagocytóza). Tvorba protilátek – při infekčním onemocnění se bílé krvinky pohybují ke zdroji infekce a mají schopnost prostupovat tenkou stěnou vlásečnic do mezibuněčných prostor (=diapedéza).

Rozdělení leukocytů:

Granulocyty – bílé krvinky, kterých je ze všech typů nejvíce – 75%, mají členěné jádro a v cytoplazmě granule tuku a glykogenů.

Agranulocyty – nemají zásobní látky, mají oválné, nečleněné jádro. Dělí se:

a) **monocyty** – největší leukocyty ($10-15\,\mu\text{m}$), mohou fagocytovat, mají obrovské jádro, tvoří se v mízních orgánech i v kostní dřeni, vystupují z krve do tkání – fagocytóza.

b) **lymfocyty** – mají různou velikost, nemohou fagocytovat, jinak jsou ale pohyblivé.

Funkce leukocytů: podílí se na zneškodňování cizorodých látek $\Rightarrow$ funkce obranná (fagocytózou nebo prostupováním cév), lze podle nich sledovat vážnost infekčních onemocnění

c) **krevní destičky** – trombocyty – úlomky buněk z cytoplazmy, která se nachází v kostní dřeni, nemají jádro, životnost je jen několik hodin. Počet: největší u novorozenců $400\,000/$

7.2 Fyziologické roztoky

Fyziologický roztok je takový roztok, který má přibližně stejnou osmolaritu jako má krevní plasma. Osmolarita - celkové (látkové) množství rozpuštěných (osmoticky aktivních) částic v litru rozpouštědla, obvykle vody. V krvi (plasmě) jsou nejdůležitějšími takto rozpuštěnými látkami ionty (sodík, draslík, chloridy a další), cukry (glukosa), močovina [26] [27].

Fyziologické roztoky svým obsahem a koncentrací odpovídají tělním tekutinám. Využívají se při infuzi jako nosiče výživy či léků, při dehydrataci, k oplachování poranění (např. při popálení), k uchování kontaktních čoček a podobně.

7.2.1 Standardní fyziologický roztok [28]

Nejběžnější je fyziologický roztok tvořený 0,9% chloridu sodného ve vodě, t.j. 9g NaCl rozpuštěném v 1 litru vody. Jedná se o roztok isotonický, tj. se stejnou osmolaritou 300 mOsmol, s krevní plazmou.

Fyziologický roztok se využívá převážně v medicíně. Nejčastěji se používá jako nosná látka roztoku parenterálně (tedy cestou mimo trávicí trakt, většinou injekčně nebo v infúzi) podávaných léků nebo jako infuze (nitrožilní nebo vzácněji i podkožní) při dehydrataci organismu (ztrátě tekutin). Dále může být použit k omývání ran, k oplachování kontaktních čoček, při kalibrování pipet, pro vyplavování zbytků krve při operaci, v buněčné biologii, molekulární biologii apod.

Vzhledem k tomu, že neobsahuje další ionty (zejm. draslík a vápník), preferují se obvykle při nutnosti doplnit větší objem tekutiny jiné roztoky.

7.2.2 Ringerův roztok

Ringerův roztok je infuzní roztok. Podobně jako fyziologický roztok je izotonický a obsahuje ionty sodíku a chloru. Navíc obsahuje ionty draslíku a vápníku, čímž je bližší složení krevní plasmy než standardní fyziologický roztok. Použití Ringerova roztoku:

- Obnova ztráty extracelulární tekutiny.
- Obnova rovnováhy sodíku, draslíku, vápníku a chloridů.
- Léčba izotonické dehydratace.

Ringerův roztok, který obsahuje v 1000 ml infuzního přípravku:

- léčivé látky: natrii chloridum 8,60g, kalii chloridum 0,30g, calcii chloridum dihydricum 0,33g, (calcii chloridum 0,25g),
- pomocné látky: aqua pro injectione ad 1000 ml.

8 Příprava vzorků

Pro přípravu jednotlivých vzorků bylo nejprve zapotřebí sestavit postup jejich přípravy. Při hledání optimální metody byl kladen důraz hlavně na to, aby se vzorky svým složením a strukturou co nejvíce přiblížily reálnému implantátu použitelnému jako dočasná kostní náhrada a zároveň s ohledem na jednoduchost a reprodukovatelnost této metody.

Pro dosažení porézní struktury, připomínající spongiózní (houbovitou) strukturu kosti, byl zvolen postup kombinující použití pěnového polyuretanového materiálu a práškového kovu. Princip spočívá v mechanickém vmísení práškového kovu rozmíseného v destilované vodě do pěnové struktury polyuretanového vzorku. Takto připravený vzorek se vloží do pece, kde dojde k „vypečení“ polyuretanové matrice a následném slinování práškového kovu za současného zachování houbovitě (porézní) struktury.

8.1 Slinování [10]

Slinování (spékání, sintrování) je tepelné zpracování obecně práškových materiálů pod teplotou tání (obvykle v rozsahu 0,65 - 0,8 teploty složky s největší teplotou tavení) při výrobě práškových polotovarů tam, kde není vyhovující pevnost zpracováním obvyklým způsobem za studena. Slinováním se zvětšuje soudržnost materiálu zvětšením styčných ploch mezi částicemi, vytvořením slitin (popř. sloučenin) v místě styku a odstraněním deformačního zpevnění z výroby prášků i zhutňování.

Výrobky, u kterých je přípustná či žádaná pórovitost se slinují obvykle jednou. Při vyšších nárocích vícekrát, nejčastěji dvakrát případně za tlaku. U vícesložkových soustav se slinovací teplota odvíjí od složky s nejvyšší teplotou tavení a tak může dojít k překročení teploty tavení jiné složky soustavy. V tom případě se jedná o slinování za vzniku kapalné fáze. Takovou fázi může být i eutektikum, ať již vzniká přechodně nebo jako trvala fáze v procesu slinování.

Slinování se realizuje difúzní cestou a proto jsou rozhodujícími faktory teplota a čas. Jako vlastnost hodnotící efekt slinování je obvykle hustota, pevnost, ale mohou to být i některé z fyzikálních veličin. Z energetického hlediska je slinování proces, při kterém vlivem teploty, času či jiných faktorů dochází k poklesu vysoké hladiny celkové volné energie soustavy na minimální, za daných podmínek dosažitelnou hodnotu. Není však jednotný názor na mechanismus transportu materiálu, který je odpovědný za pokles celkového měrného povrchu a tedy i celkové volné energie. Z tohoto pohledu proces slinování rozdělujeme na dvě nebo tři základní etapy:

- tvorba a růst mezičásticových spojení
- zmenšování objemu spojitých pórů
- zmenšování izolovaných pórů

Jak již bylo zmíněno, práškovou metalurgii je možno zhotovovat výrobky, které jsou směsí různých kovů v libovolném poměru. To však i takových, které tvoří tuhé roztoky jen

v omezené míře nebo jsou zcela nerozpustné, popřípadě je možno slinovat i práškové kovy a nekovy.

8.2 Experimentální stanovení vhodné polyuretanové matrice a teplotního průběhu

K vytvoření vhodné struktury byly vybrány celkem 4 vzorky pěnových polyuretanů. Jedná se o běžně dostupné materiály používané pro mytí nádobí a automobilů či ve stavebnictví jako tepelná izolace. Vybrané byly následující:

1. Houbička na nádobí SPOKAR
2. Houbička na odstraňování hmyzu ze skla automobilů Abella
3. Houba mycí jemná ROX
4. Maxi pěna DEN BRAVEN

Po vmísení práškového železa byly vzorky tepelně zpracovány v trubkové peci různými teplotami, nejprve za běžných podmínek, později v dusíkové atmosféře. V tabulce č. 3 je uveden přehled podmínek, kterým byly vzorky vystaveny.

Tab. 3: Podmínky tepelného zpracování vzorků čistého železa

u1 [°C]	u2 [°C]	τ1 [min]	τ2 [min]	Atmosféra
-	450	-	-	vzduch
400	1000	30	15	dusík
-	900	-	-	dusík
400	1000	30	15	dusík
400	1000	30	-	dusík
-	1100	-	5	dusík
500	1000	30	30	dusík
-	1100	-	30	dusík

u1 – „Debindovací” teplota, teplota k vypečení pojiva (polyuretanové matrice),

τ1 – „Debindovací“ prodleva,

u2 – slinovací teplota,

τ2 – doba slinování.

Tyto vzorky posloužili ke stanovení vhodné polyuretanové matrice, ideálnímu teplotnímu průběhu a atmosférických podmínek přípravy dalších vzorků. Vzorky byly nastříhány na velikosti cca 10x10x20 mm. Jako práškový materiál bylo použito železo s velikostí zrn 45 – 63 μm s hmotností 5 g na vzorek s přidáním 5 ml destilované vody. Jelikož teplota tání železa je 1538 °C, vhodná slinovací teplota by měla být volena v rozmezí 1000 – 1230 °C (viz kapitola 4.1 Slinování). Použití dusíkové atmosféry při tepelném zpracování bylo vhodné

k zamezení oxidačních reakcí a vzplanutí polyuretanu, což by jinak negativně ovlivnilo mechanické vlastnosti vzorku a způsobilo rozpad během procesu. Kritériem vhodnosti použitého procesu je, aby měl výsledný vzorek dostatečnou pevnost pro další měření a pórovitou strukturu napodobující strukturu spongiózní kosti.

Při zkoumání nejvhodnějších podmínek pro zpracování vzorků a volby vhodné polyuretanové matrice byly pro přípravu dalších vzorků stanoveny jako vyhovující následovně:

- Polyuretanová matrice - Houbička na nádobí SPOKAR
- „Debindovací“ teplota 400 °C s prodlevou 30 minut
- Teplota a doba slinování 1000 °C po dobu 30 minut nebo 1100 °C bez prodlevy
- Dusíková atmosféra



Obr. 11: Zvolená polyuretanová matrice - Houbička na nádobí SPOKAR

Z těchto výsledků a dalších experimentálních teplotních průběhů se dále stanovil vhodný postup přípravy vzorků s různým podílem legujících prvků.

Tab. 4: Podmínky tepelného zpracování vzorků železa a různých legujících prvků

Vzorek	Složení	Podmínky tepelného zpracování				
		u_1 [°C]	u_2 [°C]	τ_1 [min]	τ_2 [min]	Atmosféra
1	Fe	-	1100	-	5	dusík
2	Fe+5%Mg	-	1120	-	5	dusík
3	Fe+5%Ag	-	1120	-	5	dusík
4	Fe+5%Si	-	1120	-	5	dusík
5	Fe+5%Ag+5%Si	-	1130	-	5	dusík
6	Fe+5%Ag+5%Mg	-	1130	-	5	dusík
7	Fe+10%Ag+10%Si	-	1140	-	5	dusík
8	Fe+10%Ag+10%Mg	-	1140	-	5	dusík
9	Fe+5%Mn	-	1140	-	5	dusík
10	Fe+10%Mn	-	1140	-	5	dusík

Zvláštním případem bylo zpracování vzorku s příměsí manganu. Protože je práškový mangan pyroforický, tj. samozápalný na vzduchu a při kontaktu s vodou uvolňuje z vody vodík. Navíc na sebe rychle váže vzdušnou vlhkost. Proto bylo nutné provést některé bezpečnostní opatření a úpravy v postupu přípravy vzorku. Celý proces přípravy vzorku probíhal v dusíkové atmosféře. Namísto destilované vody na smísení práškového materiálu (železa a manganu) pro snadné vmísení do polyuretanové matrice byl použit isopropylalkohol. Následné tepelné zpracování poté probíhalo v dusíkové atmosféře při teplotě 1140 °C při sintrovací době 5 minut.



Obr. 12: Vzorek Fe+10%Mn

9 Příprava roztoků

Jak již bylo zmíněno výše, okolí i vnitřek dlouhých kostí (dřeňovou dutinu) a prostory mezi trámci houbovitě kosti tvoří převážně tkáňový mok, který vzniká filtrací krevní plazmy přes stěny krevních kapilár. Proto bylo zapotřebí připravit vhodné roztoky připomínající biologické okolí působící na kost, v nichž budou železné vzorky vystaveny koroznímu působení. Celkem bylo připraveno 5 roztoků.

1. **Standardní fyziologický roztok** – (9% roztok NaCl) blíže popsán v kapitole 6.2.1.
2. **Fyziologický roztok s peroxidem vodíku** - (9% roztok NaCl s 0,3ml 30% peroxidu vodíku) - přiblížení roztoku okysličené krvi.
3. **Ringerův roztok** – viz kap. 6.2.2 – složení bližší krevní plasmě.
4. **Fyziologický roztok s kyselinou vinnou** – (fyziologický roztok Dihydrogenfosforečnanu sodného / primárního fosforečnanu sodného) pro přítomnost bílkovin. pH = 3,5.
5. **Fyziologický roztok s kyselinou vinnou** – pH = 4,6.

Vzorek č. 2: peroxid vodíku je oxidační činidlo. Fyziologický roztok tak napodobuje tělní tekutiny, které jsou nasyceny kyslíkem vázaným na hemoglobin, krevní barvivo.

Roztok Dihydrogenfosforečnanu sodného (4) byl získán smísením kyseliny vinné (acidum tartaricum) a hydroxidu sodného v množství odpovídajícím vzniku dvojice volné kyseliny a soli obsahující 1 atom sodíku, kdy bylo použito 1,5g kyseliny vinné a 0,2g NaOH. Složení roztoku č. 5: 1,5g kyseliny vinné a 0,6g NaOH.

10 Měření úbytku hmotnosti

Po vytvoření série vzorků popsaných v kapitole 7 se přistoupilo k určení míry koroze. Jako optimální metoda stanovení korozní rychlosti vzorku se určila metoda měřením úbytku hmotnosti (Mass loss) popsána v kapitole 2.3.1. Měření probíhalo následujícím postupem:

1. Ultrazvukové čištění vzorků v isopropylalkoholu po dobu 9 min.
2. Vysušení v peci (24h, 50°C).
3. Zvážení počáteční hmotnosti.
4. Ponoření vzorku do vhodného roztoku (kap.: 8) a vložení do pece.
5. Působení korozního prostředí na vzorky (6 dní, 38°C)
6. Vyjmutí vzorku, ultrazvukové čištění vzorku v isopropylalkoholu.
7. Vysušení v peci (24h, 50°C)
8. Zvážení hmotnosti.
9. Opakování bodu 4-8 po dobu až 5 týdnů.

10.1 Diskuse výsledků

Z výsledků měření úbytku hmotnosti je patrné, že k nejrychlejší korozi dochází u roztoku č. 2, tedy u fyziologického roztoku s peroxidem vodíku.

Největší úbytek hmotnosti byl pak zaznamenán u vzorku č. 6 (Fe+5%AG+5%Mg) ponořený v roztoku č. 1 (standardním fyziologickém roztoku), kdy docházelo k nejrychlejšímu úbytku hmotnosti po času měření a při posledním došlo i k odštípnutí části vzorku. Celkový úbytek hmotnosti vzorku č. 6 pak činí cca 10,70% (0,168g). Při měření před odštípnutím vzorku byl zaznamenán úbytek hmotnosti cca o 5,54% (0,087g). V roztoku s peroxidem vodíku byl pak naměřen úbytek 5,04% z celkové hmotnosti.

Tab. 5: Úbytku hmotnosti vzorku č. 6 (Fe+5%AG+5%Mg) ve standardním fyziologickém roztoku a fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku.

Vzorek:	6) Fe+5%AG+5%Mg	
Datum:	Standardní fyziologický roztok [g]	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku [g]
16.4.2014	1,570	1,390
23.4.2014	1,520	1,370
30.4.2014	1,500	1,350
7.5.2014	1,500	1,340
14.5.2014	1,483	1,333
21.5.2014	*1,402	1,320

(* Před změřením hmotnosti došlo k odštípnutí části vzorku, tvořící cca 5% celkové hmotnosti)

Výpočet rychlosti koroze:

$$m_{\dot{u}} = \frac{(m_p - m_k)}{t} \quad (10)$$

kde $m_{\dot{u}}$ je výsledný úbytek hmotnosti za čas t , m_p je počáteční hmotnost vzorku, m_k hmotnost vzorku po vystavení koroznímu roztoku, t je čas vystavení koroznímu působení.

Tento vztah výpočtu rychlosti koroze vzorků je odlišný od vztahu, který je popsán u metody popsané v kapitole 2.3.1 (metoda Mass loss). Je tomu tak z důvodu obtížného stanovení plochy vystavené koroznímu působení u porézních struktur vzorků a obtížnému stanovení relativní hustoty vzorků s různými příměsi legujících prvků. Při pohledu na rychlost koroze je nejvíce patrný úbytek vzorku č. 2 (Fe+5%Mg) a to 0143 g/den. Tento úbytek byl

zaznamenán po prvních šesti dnech vystavení koroznímu působení. Další naměřené hodnoty však ukazují růst hmotnosti během následujících dnů. To bylo pravděpodobně zapříčiněno vnesením chyby měření.

Tab. 6: Průběh úbytku hmotnosti vzorku č. 2 (Fe+5%Mg) ve standardním fyziologickém roztoku.

Vzorek:	2) Fe+5%Mg	
Kumulativní počet dní vystavení vzorku koroznímu působení	Úbytek hmotnosti [g/den]	Hmotnost [g]
0	0	2,300
6	-0,0167	2,200
12	0	2,300
18	0	2,300
24	0,0005	2,312
30	0,0003	2,309

Vzhledem k pravděpodobné chybě měření tohoto vzorku má největší úbytek v období prvního týdne vzorek č. 6, taktéž ve standardním fyziologickém roztoku.

Tab. 7: Průběh úbytku hmotnosti vzorku č. 6 (Fe+5%Ag+5%Mg) ve standardním fyziologickém roztoku.

Vzorek:	6) Fe+5%Ag+5%Mg	
Kumulativní počet dní vystavení vzorku koroznímu působení	Úbytek hmotnosti [g/den]	Hmotnost [g]
0	0	1,570
6	-0,0083	1,520
12	-0,0058	1,500
18	-0,0039	1,500
24	-0,0036	1,483
30	-0,0058	1,402

Při vystavení vzorků koroznímu působení docházelo v některých případech k nárůstu hmotnosti. To je pravděpodobně způsobeno tím, že korozi vzniklé reakční zplodiny zůstávají více či méně pevně ukotveny k povrchu materiálu a jsou odolné vůči ultrazvukovému čištění v isopropylalkoholu. Tento jev je nejvíce patrný na vzorku č. 4 (Fe+5%Si), který byl ponořen ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5 (roztok č. 4). Jednalo se o přírůstek hmotnosti o 0,162g, což je 6,16% původní hmotnosti vzorku (**Tab.)**

Tab. 8: Naměřené hodnoty hmotností vzorku č.4 (Fe+5%Si) po vystavení koroznímu působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.

Vzorek:	4) Fe+5%Si
Datum:	Hmotnost [g]
7.5.2014	2,630
14.5.2014	2,738
21.5.2014	2,792

Co se týče procentuálního nárůstu hmotnosti, největší změna nastala u vzorku číslo 1 (čisté Fe). V prvním týdnu měření vzrostla hmotnost vzorku o 0,114g, což je 9,58% původní hmotnosti.

Tab. 9: Naměřené hodnoty hmotností vzorku č.1 (čistého železa) po vystavení koroznímu působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.

Vzorek:	1) Fe
Datum:	Hmotnost [g]
7.5.2014	1,190
14.5.2014	1,304
21.5.2014	1,336

Nejmenší změna hmotnosti po vystavení korozního působení byla zaznamenána u vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) a fyziologického roztoku s peroxidem vodíku. Zde byl naměřen úbytek hmotnosti o 0,004 g, což je 0,154% z původní hmotnosti vzorku.

Tab. 10: Naměřené hodnoty hmotností vzorku č. 4 (Fe+5%Si) ve standardním fyziologickém roztoku.

Vzorek:	4) Fe5Si
Datum:	Hmotnost [g]
16.4.2014	1,360
23.4.2014	1,350
30.4.2014	1,350
7.5.2014	1,350
14.5.2014	1,346
21.5.2014	1,343

Jednotlivé vzorky vyjmuté z fyziologických roztoků v nich zanechaly své korozní produkty. Ty zbarvily jednotlivé roztoky do různých barev a odstínů v závislosti na množství a typu korozních produktů.

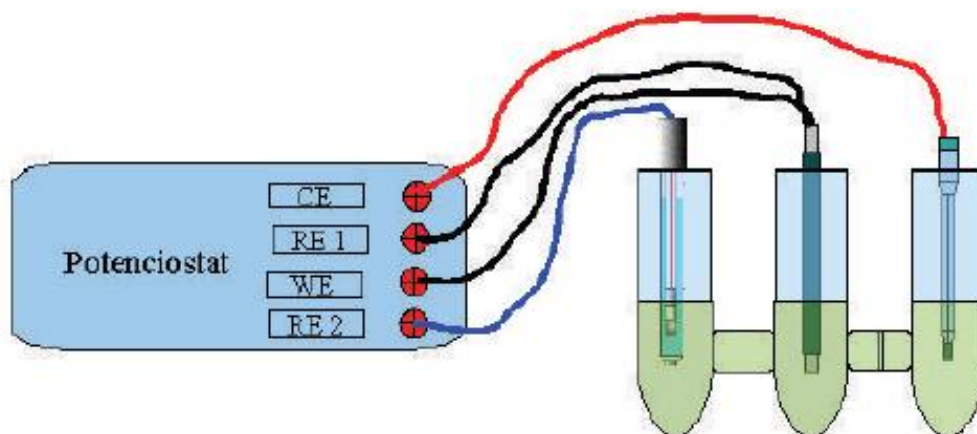


Obr. 13: Roztoky se vzorky č. 7 (Fe+10%Ag+10%Si). Zleva Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5), fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6

Zde je velmi patrné, jak velikost pH roztoku má vliv na typ korozních produktů, kde zelená barva roztoku ukazuje na železnaté ionty. Kdežto u ostatních roztoků se jedná o ionty železité.

11 Měření elektrochemického korozního potenciálu

Chemická koroze byla stručně popsána v kapitole 2.2. K určení korozního potenciálu byl použit potenciostat α AUTOLAB mode, Type II a tříelektrodový systém.



Obr. 14: Připojení korozního článku k potenciostatu. Ce (pomocná elektroda) k platinové elektrodě, RE1 (referentní elektroda 1) ke vzorku, WE (pracovní elektroda) ke vzorku, RE2 (referentní elektroda 2) ke kalomelové elektrodě. [21]

Pracovní elektrodu v tomto zapojení tvoří náš kovový vzorek připevněný krokosvorkou. Referentní elektrodu tvoří kalomelová SCE (Saturated Calomel Electrode). Jedná se o elektrodu využívající reakce mezi kovovou rtutí a chloridem rtuťnatým, čímž byl udržován stabilní potenciál. Tyto dvě složky byly v kontaktu s nasyceným roztokem chloridu draselného ve vodě. Elektrodu s okolním roztokem spojuje porézní frit, díky které byl umožněn přednos iontů a zabráňoval zároveň prolínání chloridu do elektrolytu. Hlavní funkcí frity je solný můstek. Potenciál elektrody je $E = -0,247\text{V}$, tato hodnota je předem daná, tuto konvenci zavedla společnost IUPAC a měří se proti potenciálu vodíkové elektrody [21].

Účelem pomocné elektrody je vodivé spojení s elektrolytem, aby mohl proud téct do pracovní elektrody. Správnou funkci zajišťují dobrá vodivost, malá polarizovatelnost a netečnost. Používá se platinová elektroda. [21]

Tab. 11: Výsledky měření korozního potenciálu

	1)Fe	2)FeAg	3)FeMg	4)FeSi	5)FeAgSi	6)FeAgMg
Korozní proud [A]	2,37E-04	6,68E-05	3,97E-05	2,68E-04	8,79E-05	2,76E-05
Proudová hustota [A/cm²]	2,37E-03	6,68E-04	3,97E-04	2,68E-03	8,79E-04	2,76E-04
bc [V/dec]	0,111	0,096	0,105	0,142	0,062	0,074
ba [V/dec]	0,099	0,083	0,77	0,145	0,05	0,068
Rp [Ohm]	2,01E+1	5,194E+1	8.869E+1	3,331E+1	1,54E+1	7,91E+1
Korozní potenciál naměřený [V]	-6,21E-1	-0,558	-0,542	-0,538	-6,65E-1	-1,63E-1
Korozní potenciál vypočítaný [V]	-6,20E-1	-0,563	-0,548	-0,54	-6,61E-1	-1,61E-1
Potenciál počáteční [V]	-6,46E-1	-0,534	-0,514	-0,493	-7,12E-1	-2,13E-1
Potenciál konečný [V]	-6,02E-1	-0,574	-0,564	-0,574	-6,29E-1	-1,25E-1
Korozní rychlost [mm/rok]	6,37	1,79	1,069	7,215	2,37E+1	7,42E-01
koeficient b katod	9,009	10,4167	9,5238	7,0423	16,129	13,5135
koeficient b anod	10,101	12,0482	1,2987	6,8966	20	14,7059
koeficient b	0,0523	0,0445	0,0924	0,0717	0,0277	0,0354

11.1 Diskuse výsledků

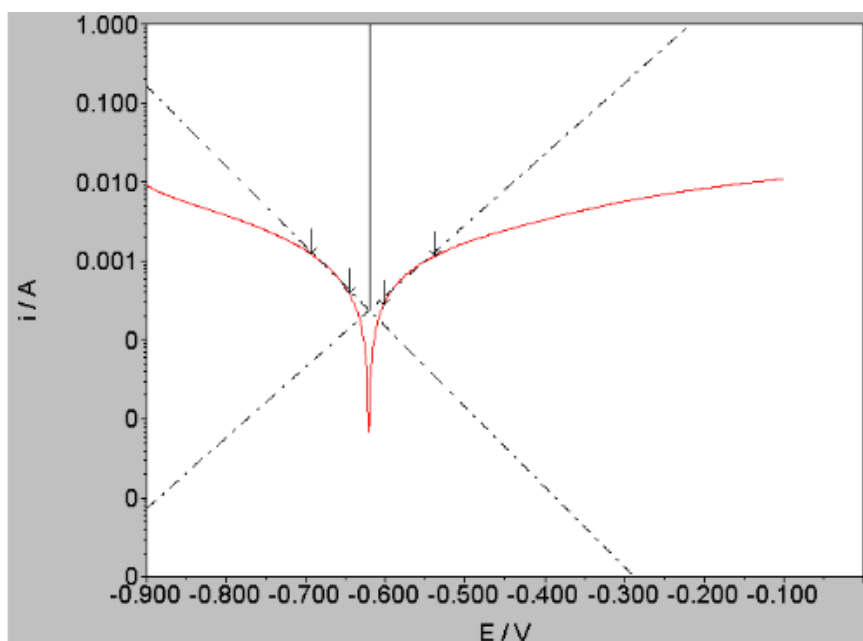
Z výsledků měření korozního potenciálu byl zjištěn největší korozní potenciál u vzorku č. 6 (Fe+5%Ag+5%Mg) a to -0,163 V. Nejmenší pak u vzorku č. 5 (Fe+5%Ag+5%Si), -0,665 V. Z hlediska srovnání korozních proudů, odpovídajících materiálové výměně a tím prakticky korozní rychlosti, byl zaznamenán nejvyšší o vzorku Fe+5%Si, následován vzorkem Fe+5%Ag a Fe+5%Mg. U vzorku s příměsí stříbra se nepotvrdil předpoklad, že bude stříbro působit jako lokální korozní bod a tím urychlovat korozní děj. Místo toho stříbro rychlost koroze zpomaluje, což je způsobeno pravděpodobně vytvořením pasivní vrstvy stříbra chránící i blízké okolí.

Hoříčkový vzorek vytváří na svém povrchu nerozpustnou pasivní vrstvu. Tuto vrstvu je možnost vidět na mikroskopu s analyzátozem EDX.

Z tabulky č. 11. lze vyčíst směrnici křivek **b**, kdy **bc** je směrnice katodická a **ba** je směrnice anodická.

Ideální křivka vypadá jako zářez „V“, který z obou stran obklopují zhruba vodorovné úseky. Tyto grafy na vodorovné ose mají zaznamenán potenciál a na svislé ose je dekadický logaritmus absolutní hodnoty proudu. Minimum v těchto grafech určuje bod, kdy proudy, katodický i anodický, jsou si rovny.

Toto měření pomocí grafického určení korozního potenciálu je spíše orientační a je závislé na přesnosti operátora, jak přesně určí tečny, přesnější výsledky dostáváme z výsledných naměřených proudů. Je to však konvenčně používaná metoda.



Obr. 15: Grafické zobrazení polarizačních křivek při měření korozního potenciálu vzorku č. 1 (čisté Fe). Osa Y je v logaritmickém měřítku absolutní hodnoty proudu protékajícího elektrodami. Na ose X pak elektrochemický potenciál.

Pomocí jednoduché oxidačně redukční reakce můžeme popsat rostoucí oblasti pomocí Butlerovy - Volmerovy rovnice (15), (16). [30]

$$I = A \cdot j_o \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (11)$$

nebo v jiné podobě:

$$I = A \cdot j_o \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (12)$$

nebo v logaritmickém tvaru:

$$\log_{10}(I) = \log_{10}(A \cdot j_o) - \alpha_a \cdot \frac{nF}{RT} (E - E_{eq}) \quad (13)$$

Což se obecně píše ve tvaru (Tafelova rovnice):

$$\log j = A + b \cdot (E - E_0) \quad (13)$$

Zde I = proud elektrody, A = aktivní plocha elektrody (m^2), j = proudová hustota elektrody (m^{-2}), j_o = vyměňená proudová hustota (m^{-2}), E = elektrodový potenciál (V), E_{eq} = rovnováha potenciálů (V), T = absolutní teplota (K), n = počet elektronů zúčastněných v elektrodové reakci, F = Faradayova konstanta, R = univerzální plynová konstanta, α_c = koeficient katodového přenosu náboje (bezrozměrný), α_a = součinitel postupu anodických nábojů (bezrozměrný), η = aktivace přepětí (definováno jako $\eta = (E - E_{eq})$). [30]

Tento výraz jde rozložit na součet dvou členů. Pro jednoduchou reakci, při níž je změna mocnství n jen a právě o jedničku, platí:

$$\alpha_{cath} + \alpha_{anod} = 1 \quad (15)$$

Pokud je přepětí větší než cca 50mV, lze- vzhledem k vlastnostem exponenciálních funkcí- vždy jeden z obou členů prakticky zanedbat. Například pro anodický děj (to je případ anodické koroze) pak proud anodický je roven [30]:

$$j = j_o \cdot \left[\frac{\alpha n F}{RT} \cdot (E - E_{rovn}) \right] \quad (16)$$

To je ekvivalentní výrazu pro zdánlivý koeficient b reakce, u které můžeme pozorovat jak anodickou, tak katodickou větev:

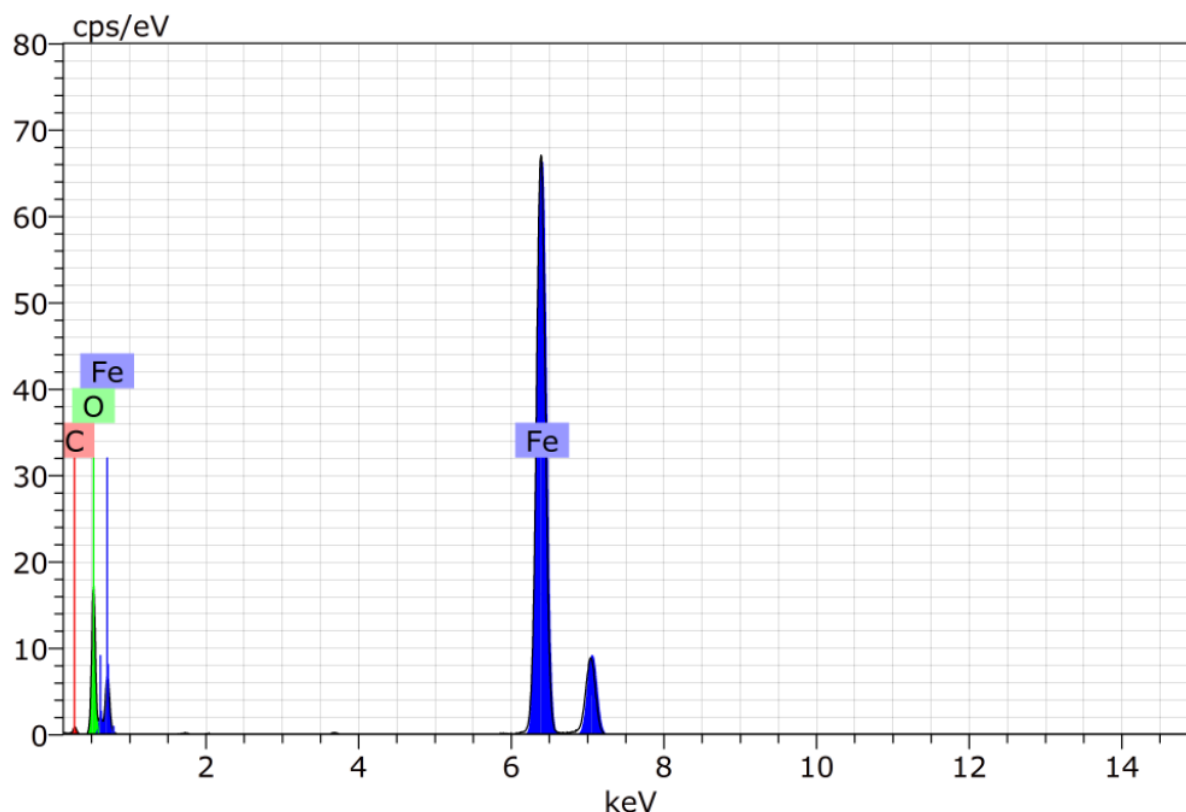
$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_c} + \frac{1}{b_a} \quad (17)$$

Pro jednoduchou reakci je potom takto získaná konstanta při 300K a po dosazení obecných konstant rovna 0,058 (V na 1 dekádu).

Ze skutečné hodnoty takto získané konstanty b pak můžeme usuzovat na to, zda uvažovaná reakce probíhá v jediném stupni anebo je složitější povahy. Tyto výpočty jsou rovněž uvedeny v tabulce č 11.

12 Spektroskopická analýza a pozorování struktury

V kapitole 3 byla rozebrána problematika biokompatibility kovových implantátů. Protože se v našem postupu přípravy vzorků používá polyuretanová matrice, která tepelným zpracováním v trubkové peci „vypeče“, bylo vhodné podrobit výsledný vzorek spektroskopické analýze, zda v něm nezůstaly nějaké reziduální látky, u nichž by se dále musela zkoumat jejich biokompatibilita. Dále je vhodné znát prvkové složení konečných vzorků. Na obrázku č. 16 je zobrazen výsledek spektroskopické analýzy EDX a v tabulce č. 12 procentuální zastoupení objevených prvků.

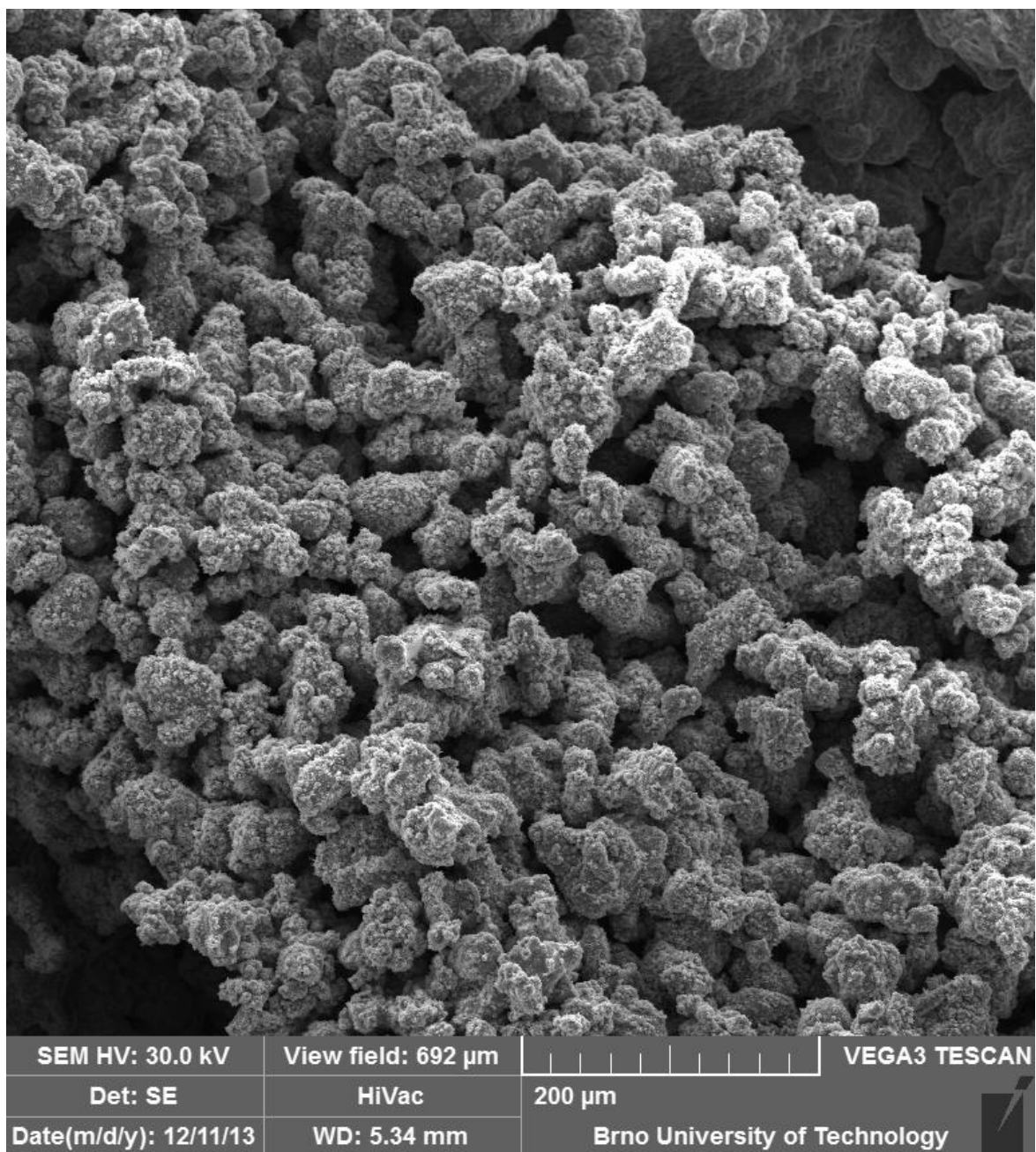


Obr. 16: Spektroskopická analýza vzorku čistého železa

Tab. 12: Spektroskopická analýza vzorku čistého železa – procentuální zastoupení prvků

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	4,34	11,18	2,54
Oxygen	8	K-series	25,89	50,12	9,63
Iron	26	K-series	69,77	38,70	5,58
Total:			100,00	100,00	

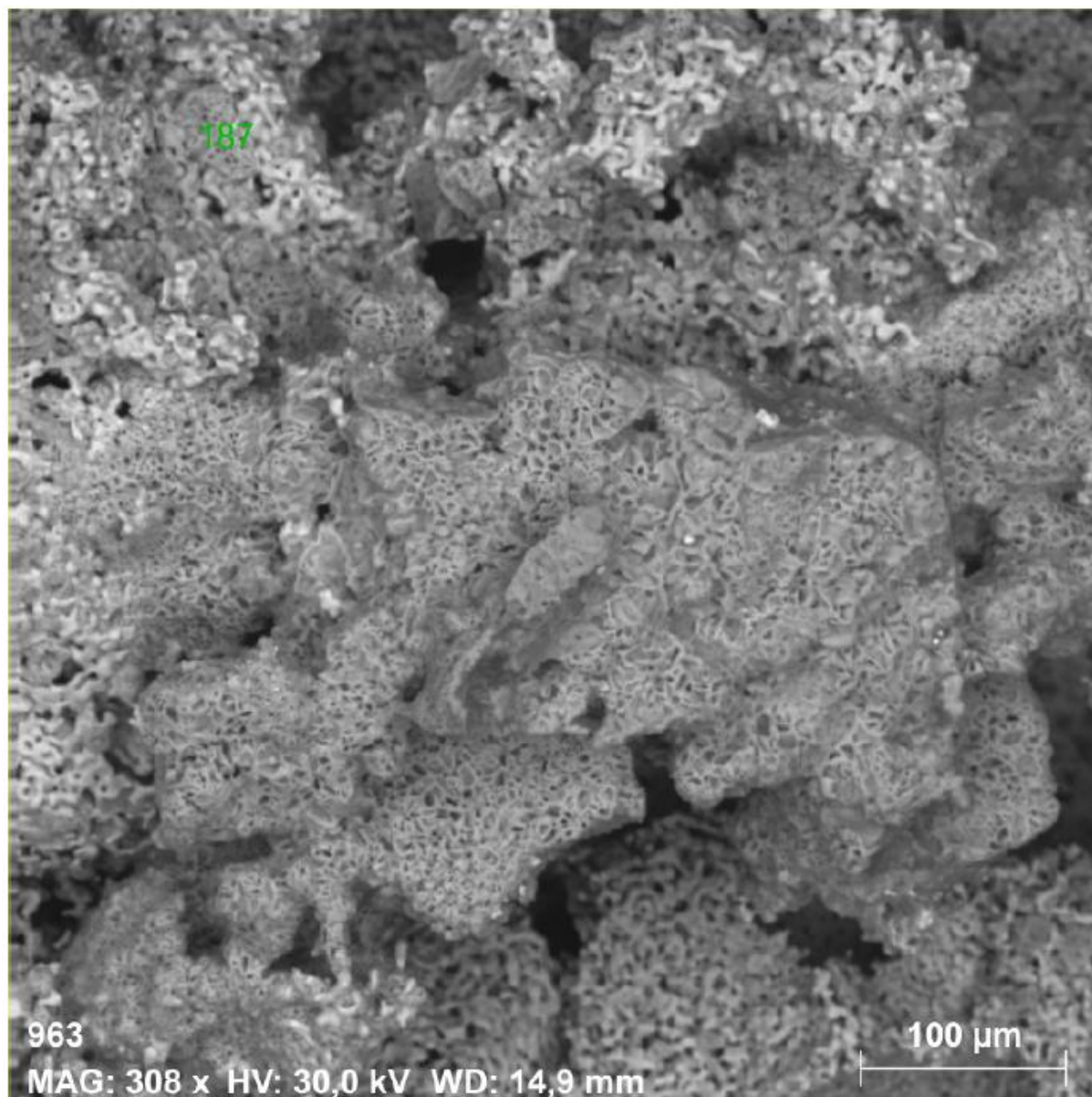
Výsledky spektroskopické analýzy vzorku, kdy bylo použito pouze práškové železo, ukazují absenci většího množství jiných, než předvídaných látek.



Obr. 17: Bližší pohled na strukturu vzorku čistého železa pomocí elektronového mikroskopu přiblížení (300x)

12.1.1 Struktura a složení základního vzorku číslo 4 (Fe+5%Si)

Na obr. č. 18 **Obr.** je základní vzorek, který nebyl ponořen do žádného roztoku. Zde je ukázána základní struktura vzorku. Kde je vidět pórovitá struktura, po vypálení nosného materiálu.



Obr. 18: Morfologie základního vzorku číslo 4 (Fe+5%Si)

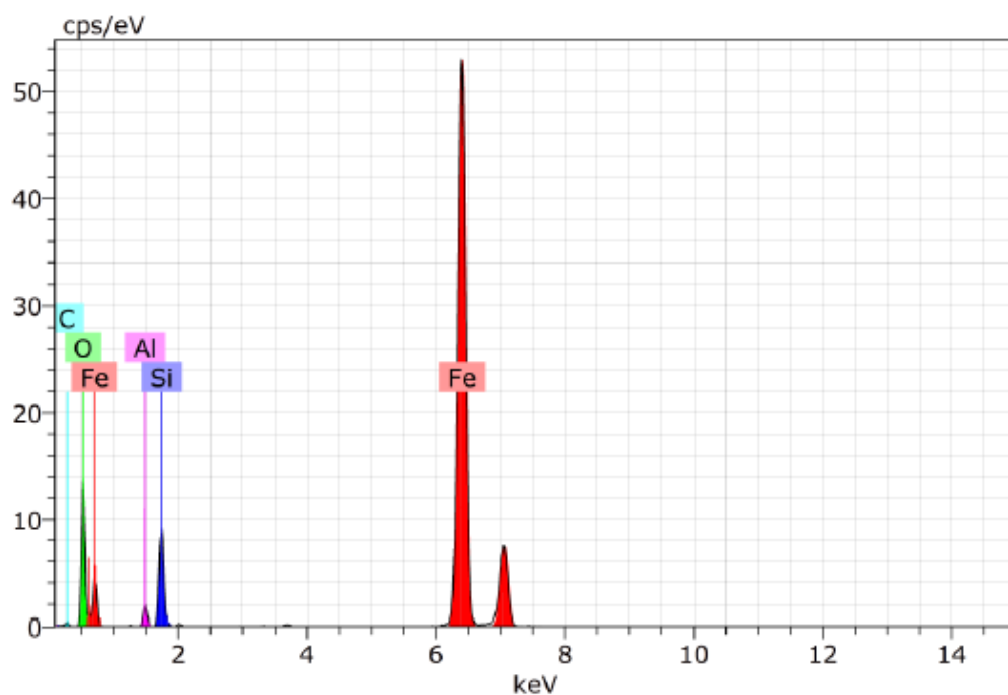
12.1.1.1 Složení základního vzorku FeSi

Při mapování prvků na 19 je opět viditelná rozštěpená linie železa. Přítomnost hliníku může být vysvětlena pozůstatky z polyuretanové pěny, houbičky na nádobí.

Tab. 13: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (bez vystavení koroznímu působení) – procentuální zastoupení prvků – procentuální zastoupení prvků

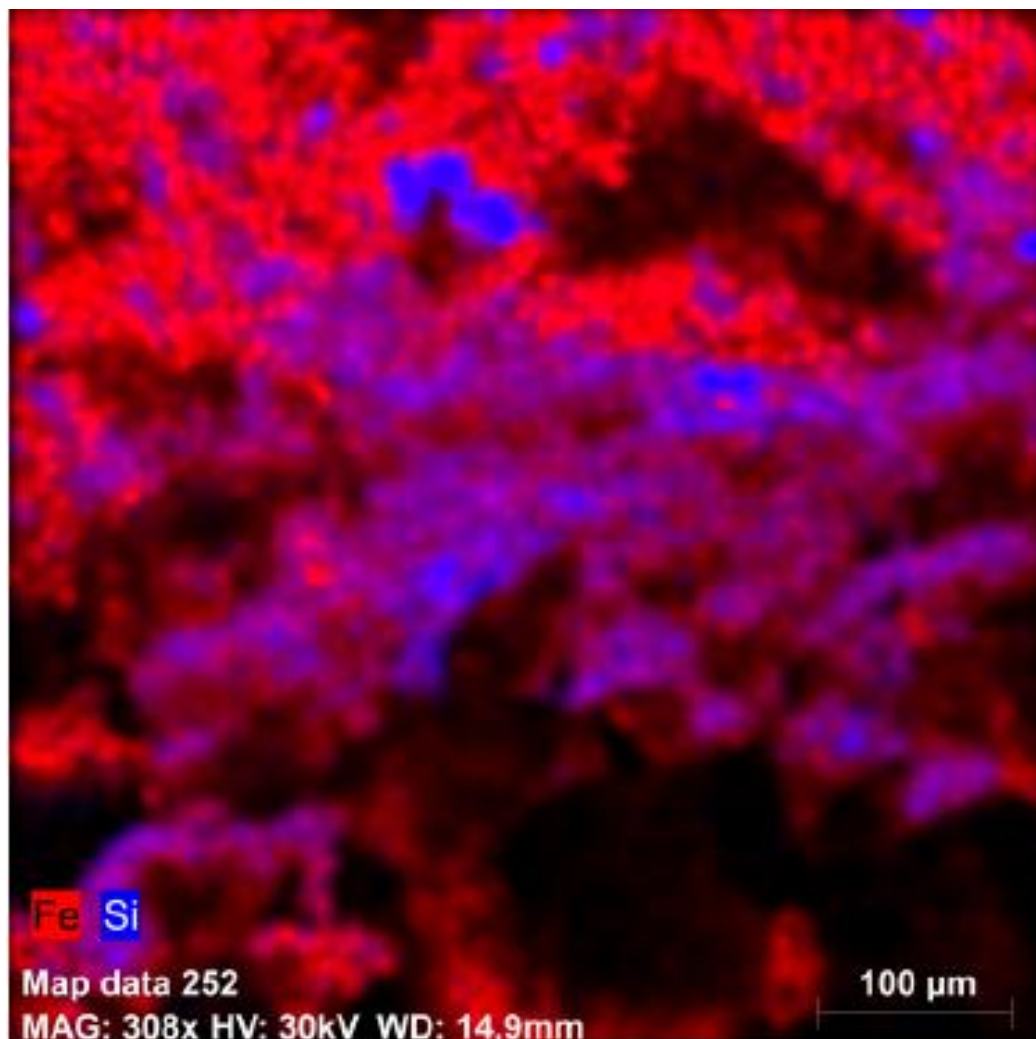
Spectrum: 187

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Iron	26	K-series	63,04	34,37	5,23
Oxygen	8	K-series	25,43	48,39	9,82
Silicon	14	K-series	6,67	7,23	1,05
Carbon	6	K-series	3,21	8,14	2,14
Aluminium	13	K-series	1,65	1,86	0,36
Total:			100,00	100,00	



Obr. 19: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (bez vystavení koroznímu působení)

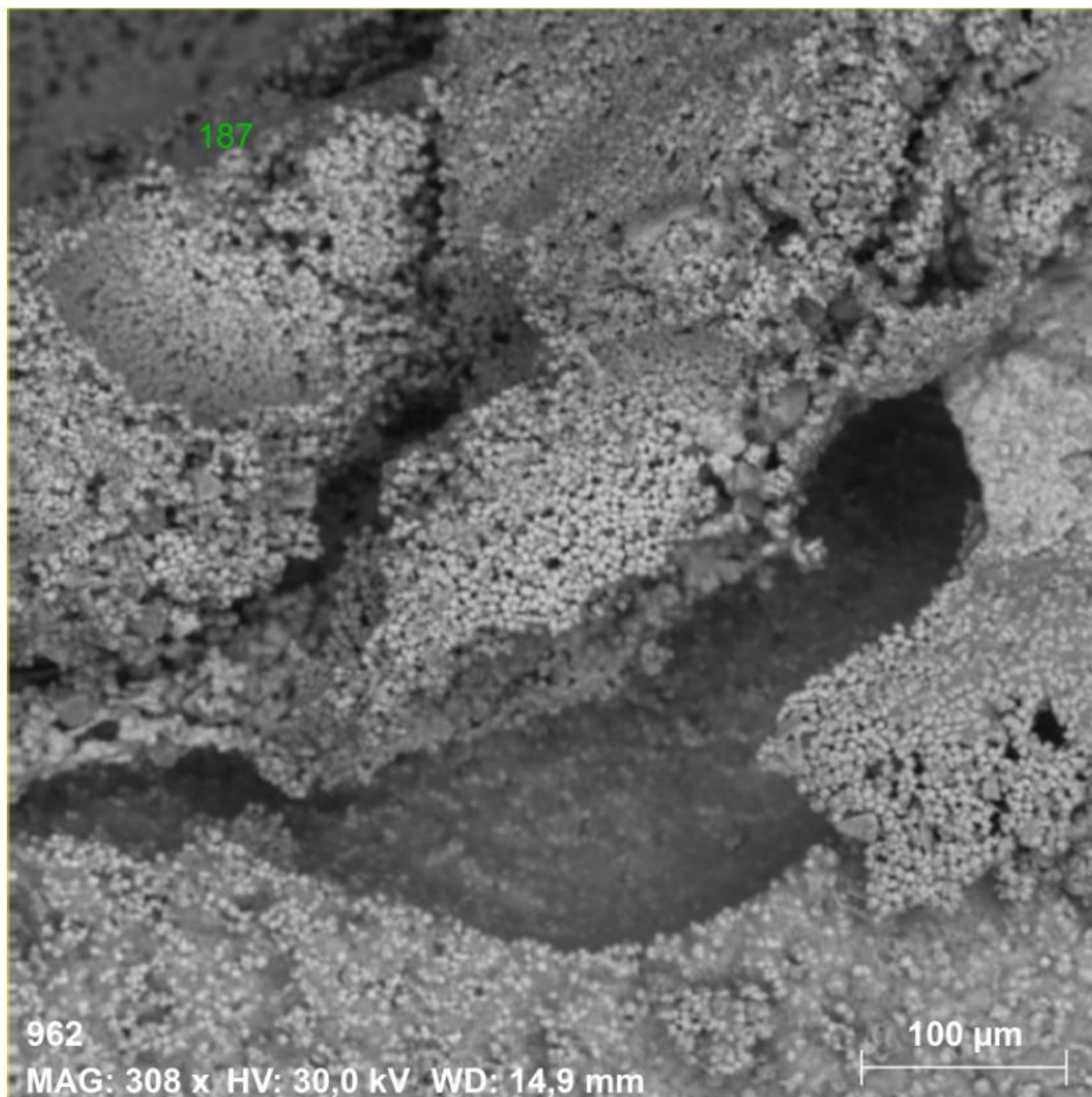
Z barevného zobrazení zastupující jednotlivé prvky je patrné, že rozložení křemíku není ve vzorku rovnoměrné.



Obr. 20:1 Mapování Fe a Si ve vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) – bez vystavení koroznímu působení

12.1.2 Složení a struktura vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku

Pro srovnání se základním vzorkem je na obr. č. 21 zobrazen vzorek č. 4 (Fe+5%Si), který byl vystaven koroznímu působení Ringerova roztoku po dobu pěti týdnů, kde byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti o 5,34%. Na obrázku je patrný vliv koroze – zaoblení hran.



Obr. 21: Morfologie vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku

12.1.3 Složení vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku

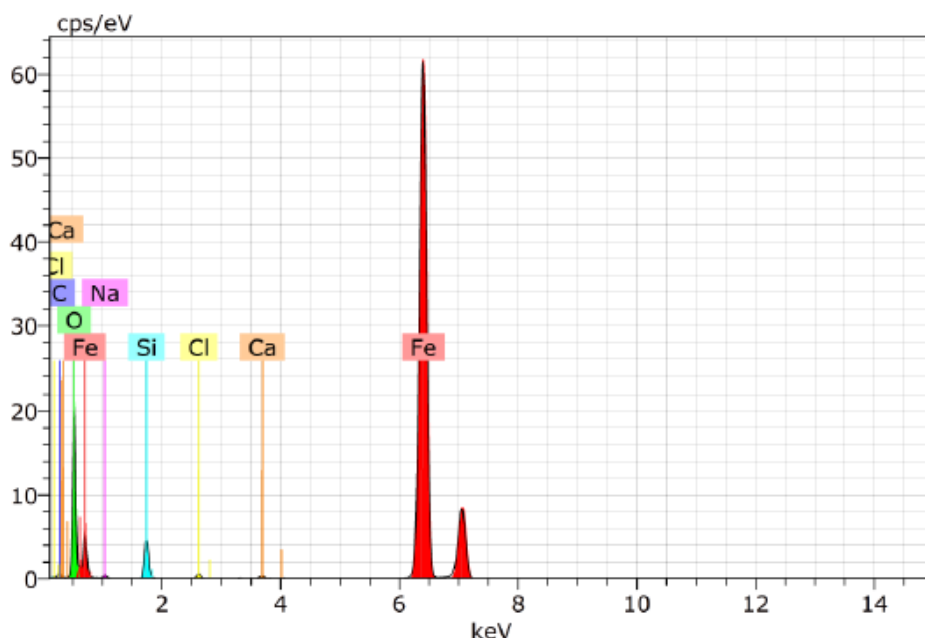
Při pohledu na složení vzorku číslo 4 je patrné, že se zde nachází prvky, které v se v předchozích vzorcích nevyskytovaly (sodík, chlor, vápník). Přítomnost těchto prvků je pravděpodobně způsobeno usazením z Ringerova roztoku, kdy byly usazeniny odolné ultrazvukovému čištění v isopropylalkoholu.

I u tohoto vzorku se vyskytuje rozštěpená linie železa.

Tab. 14: Složení prvků ve vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku – procentuální zastoupení

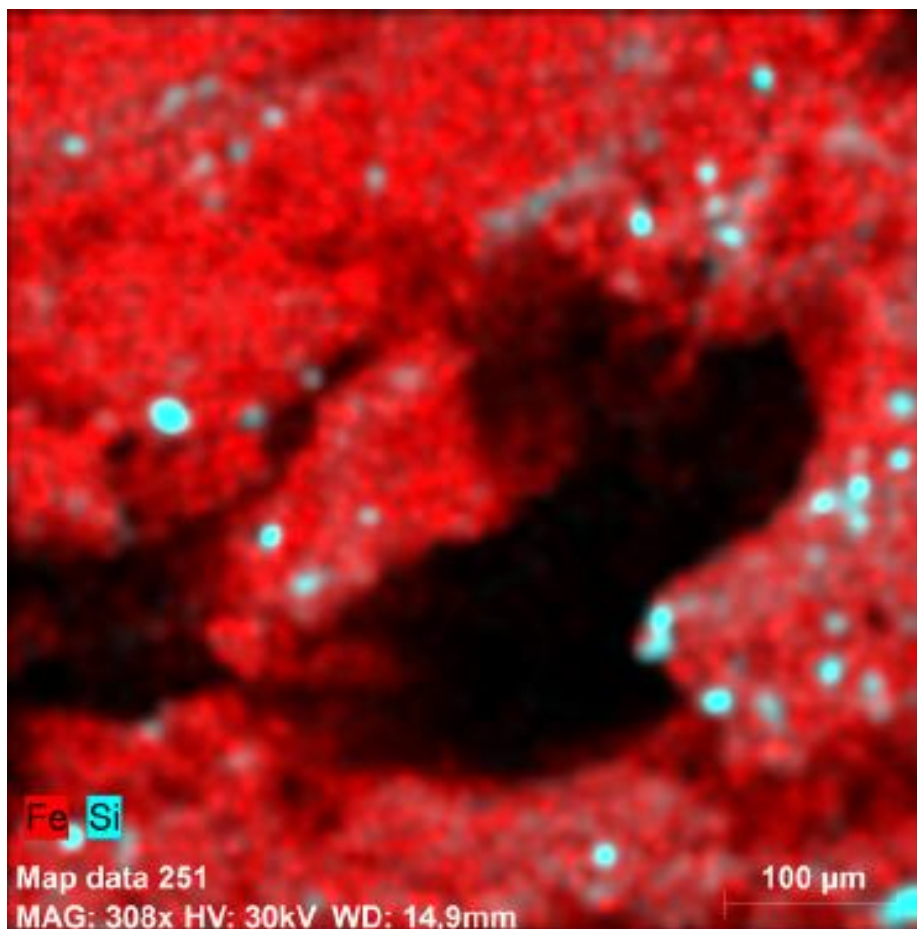
Spectrum: 187

Element	AN	Series	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (3 Sigma) [wt. %]
Iron	26	K-series	61,16	31,50	4,63
Oxygen	8	K-series	30,20	54,30	10,41
Carbon	6	K-series	3,83	9,17	2,17
Silicon	14	K-series	3,24	3,32	0,51
Sodium	11	K-series	1,02	1,28	0,31
Chlorine	17	K-series	0,34	0,28	0,12
Calcium	20	K-series	0,21	0,15	0,10
Total:			100,00	100,00	



Obr. 22: Spektroskopická analýza prvků vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku

Stejně jako u předchozího vzorku, i zde je patrné, nerovnoměrné rozložení křemíku. Důvodem je pravděpodobně špatné promísení práškových materiálů při přípravě vzorků.



Obr. 23: Mapování vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku

12.1.4 Složení a struktura vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

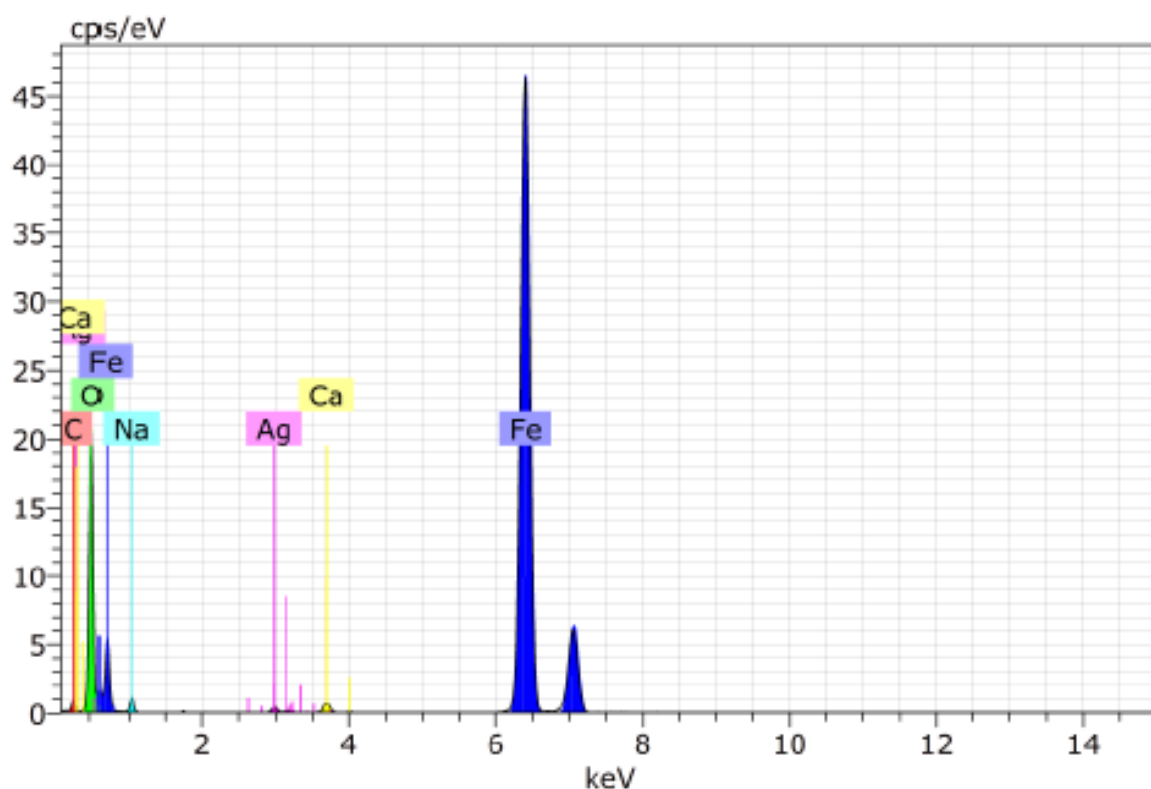
Při prvkové analýze tohoto vzorku se objevilo stopové množství stříbra, které se zde mohlo dostat ze vzorků obsahujících stříbro (nedostatečným čištěním pracovních pomůcek, skla) nebo přenosem ze vzorků obsahujících stříbro přímým kontaktem.

Důležitým prvkem, který je zde není zastoupen je křemík. Jeho absence může být způsobena důsledkem tepelného zpracování vypalování. Zde je vhodné si i připustit možnost omylu při práci v laboratoři, kdy mohly být zaměněny vzorky či promíchány příměsi legujících prvků.

Tab. 15: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (po vystavení koroznímu působení fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5) – procentuální zastoupení prvků

Spectrum: 186

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	4,98	10,97	2,67
Oxygen	8	K-series	36,00	59,50	12,68
Iron	26	K-series	55,70	26,37	4,39
Sodium	11	K-series	2,38	2,74	0,61
Silver	47	L-series	0,49	0,12	0,13
Calcium	20	K-series	0,44	0,29	0,12
Total:			100,00	100,00	

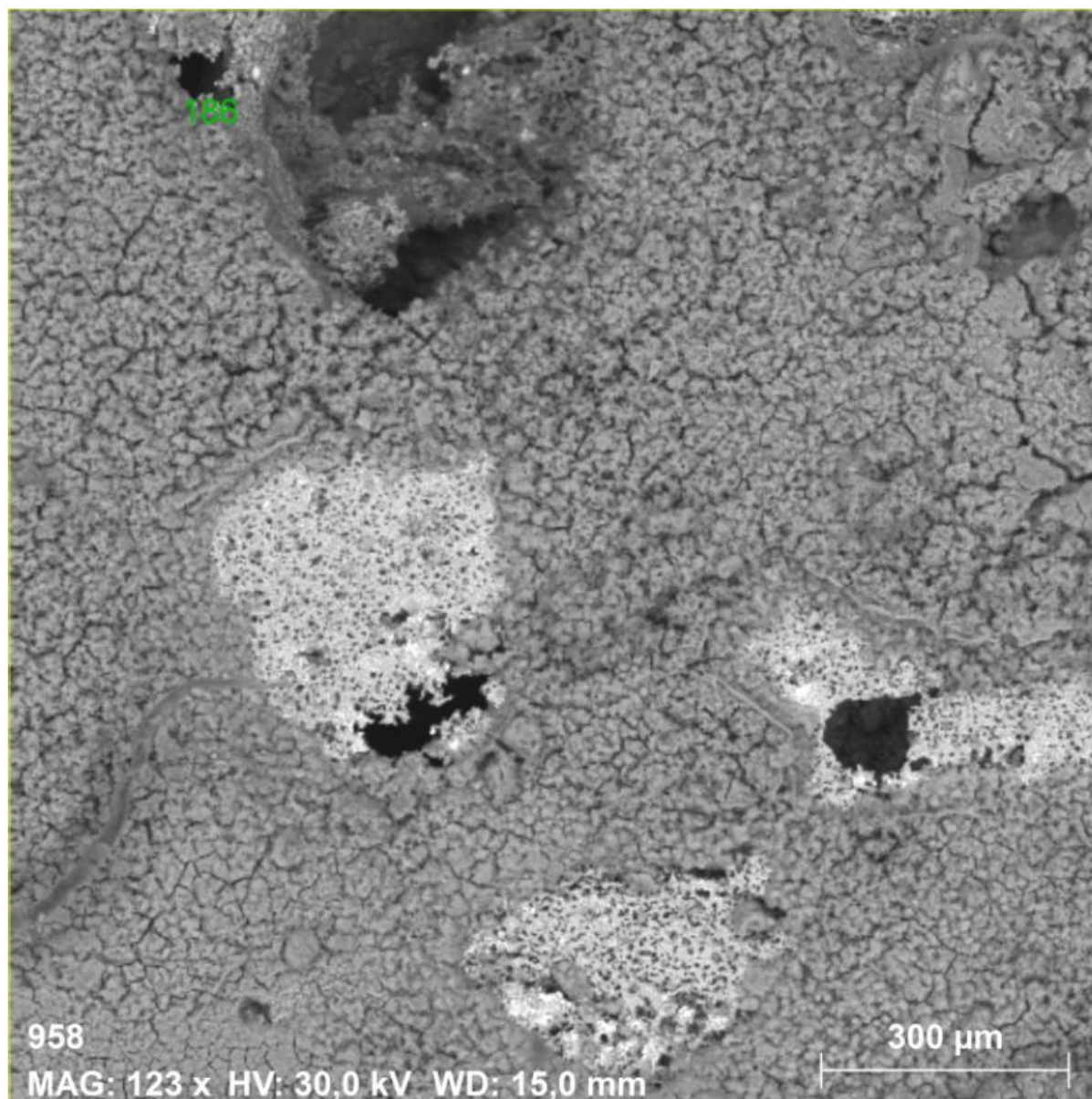


Obr. 24: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (po vystavení koroznímu působení fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5)

12.1.4.1 *Struktura vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu*
působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o
pH 3,5

Na následujícím obrázku je opět zobrazena struktura vzorku číslo 4. ale vystavený koroznímu působení fyziologickému roztoku s kyselinou vinnou (pH 3,5) po dobu dvou týdnů. Tento vzorek vykazoval nárůst hmotnosti o 6,16%.

U tohoto vzorku můžeme vidět zaoblení hran a zánik pórů.



Obr. 25: Struktura vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (po vystavení koroznímu působení fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5)

13 Vyhodnocení výsledků

Materiál vzorků byly voleny s ohledem na jejich biokompatibilitu a rychlost koroze. Železo a železné slitiny se obecně vyznačují velkou pevností a odolností vůči korozi. V našem případě bylo zapotřebí zkoumat vliv různých legujících příměsí a tak modifikovat korozní rychlost vzorků. Příměsi legujících prvků byly vybírány na základě svých mechanických vlastností, jejich ušlechtilost a s ohledem na biokompatibilitu. Viz kapitola č.2.

Působení stříbra může být dost protichůdný obraz. Především z chloridových iontů bude vznikat nerozpustný chlorid stříbrný, poměrně slušně lpící na povrchu. Poměrně kladný potenciál stříbra pak naopak může přispívat k rychlejší korozi elektrochemickým mechanismem tak, že mikročástice kovového stříbra působí jako kladná elektroda do zkratu spojeného článku se železnou a zápornou elektrodou.

Odlišně by tomu mohlo být u působení hořčíku. Ten se sice koroduje, ale mechanismem podobným ochraně kovových částic nakrátko spojenou hořčíkovou anodou se železo udržuje na dosti záporném potenciálu a tudíž bez koroze. Naopak vznikající hydroxid hořečnatý povrch železa dost spolehlivě „zalepí“.

Trochu neurčitá je otázka přídavku kovového manganu. Také tento kov může zmírňovat korozi, pokud je v přímém kontaktu se železem a elektrolytem. Naopak soli manganu – vinany, fosforečnany – mohou být špatně rozpustné a jejich hromaděním roste hmotnost železné podložky.

Obecně platí, že tvorba nerozpustných korozních zplodin unikajících do krevního oběhu není příliš příznivá, a to z hlediska jejich možného usazování v cévním systému.

Kovy s porézní strukturou by měly odpovídat svou pevností houbovitě části kosti. Navíc tato porézní struktura umožňuje prorůstání kosti implantátem. Proto byl kladen důraz, aby měly vzorky porézní strukturu.

Nejlepších výsledků z hlediska celistvosti vzorků bylo dosaženo s e vzorky čistého železa a vzorky s příměsí křemíku. Vzorky s příměsí hořčíku se nám nejprve nepodařilo vytvořit. Bylo zapotřebí upravit teplotní profil tepelného zpracování na teplotu 1130 – 1140°C.

Volba korozního prostředí se odvíjela od složení tělních tekutin, které se v lidském těle vyskytují a jsou tak v přímém styku s kostní tkání. Bylo vytvořeno celkem 5 roztoků, které se svým složením blíží krevním tekutinám.

Základní fyziologický roztok obsahující pouze NaCl, u něhož je třeba očekávat poměrně velké úbytku jednoduchých kovů, zejména za přítomnosti H_2O_2 . Touto přísadou je simulování provzdušnění tělních tekutin. Chloridová koroze v nepříznivých podmínkách probíhá jako bodová, vždy je spojena s úbytkem materiálu.

Vliv hydroxykyselin (solí kyseliny vinné) - při nízkém pH může kyselina vinná urychlovat korozi železa a při tom bránit tvorbě tuhých usazenin.

Tuhé usazeniny jsou velmi pravděpodobné při korozi materiálů obsahujících křemík (zejména v roztocích s nižším pH), protože Může vznikající hydratovaná kyselina křemičitá další korozi zpomalovat, a to i při celkovém kladném přírůstku hmotnosti.

Z výsledků měření korozní rychlosti metodou opakovaného vystavování železných vzorků koroznímu působení fyziologických roztoků vychází, že k rychlejší korozi dochází u roztoku napodobující okysličené tělní tekutiny (fyziologický roztok s peroxidem vodíku). Pozorovaný růst hmotnosti některých vzorků lze vysvětlit tvorbou povrchových, ve zkušebních roztocích nerozpustných zplodin koroze, které odolávaly i čištění ultrazvukem v isopropylalkoholu. Zde zvolená metoda není příliš vhodná, neboť nedochází k cirkulaci a obměně roztoku a tak nedocházelo ke vstřebávání látek, jak by tomu bylo v reálném biologickém prostředí.

Při analýze elektrochemického korozního potenciálu a korozních proudů je výsledný korozní potenciál vzorků s maximálně jedním legujícím prvkem v rozmezí 0,05 – 0,06 V. V případě složitějšího složení vzorků (Fe + 2 legujících prvky) nebylo určení korozního potenciálu tak jednoznačné a korozní reakce zde pravděpodobně zahrnuje více kroků. Největší korozní potenciál měl vzorek č. 5 (Fe+5%Ag+%Mg), jednalo se o -0,163V. Naopak nejmenší měl vzorek 6 (Fe+5%Ag+5%Si), -0,665V.

Při srovnání rychlosti koroze prokázal nejmenší korozní odolnost vzorek číslo 5 (Fe+5%Ag+5%Si), kdy se jedná o 23,7 mm/rok. Nejpomaleji koroze probíhá u vzorku číslo 6 (Fe+5%Ag+5%Mg). Zde se nepotvrdil předpoklad, že příměs stříbra výrazně bude zvyšovat rychlost koroze a působit jako lokální korozní bod (popř. lokální elektrochemickou korozi, lokální článek díky velkému rozdílu potenciálů Ag a Fe). Zanesením křemíku do vzorku tedy značně urychlilo korozní rychlost, což koresponduje s naměřenými elektrochemickými korozními potenciály (kladnější potenciál ukazuje na větší korozní odolnost (ušlechtilost), když nebereme v potaz pasivaci).

Podle zakalení roztoků je možno určit také korozní rychlost vzorků, kdy jsou nejvíce zakalené roztoky u vzorku číslo 6 (Fe+5%Ag+5%Si) ponořeného do fyziologického roztoku. Dále byly značně zakalené fyziologické roztoky se vzorky číslo 2 (Fe+5%Ag) a vzorek číslo 4 (Fe+5%Si). U vzorku číslo 1 (čisté Fe), umístěného ve fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku, bylo také zaznamenáno výrazné zakalení. Při pohledu na tabulku č. 11 je vidět, že nejzakalenější roztoky s danými vzorky mají také největší korozní rychlost.

Ze spektroskopické analýzy je patrné, že rozmísení legujících prvků není ve vzorcích rovnoměrné. Z pořízených snímků struktury vzorků je patrný vliv koroze na zaoblení hran a degradaci materiálu.

14 Závěr

Zadání této práce bylo seznámení s jednotlivými druhy kovových biomateriálů pro kostní implantáty a porovnání jejich vlastností. Úvod práce je zaměřen na problematiku současně používaných permanentních kovových implantátů. V další kapitole byly rozebrány a srovnány vlastnosti kovových materiálů vhodných k použití jako dočasných kostních náhrad z hlediska jejich korozních vlastností a biokompatibility a dále byly popsány metody stanovení rychlosti koroze kovových biodegradabilních materiálů.

Bylo vhodné se zmínit o vlivu a funkci železa v lidském organismu, proto byla kapitola č. 4 věnována této problematice, jelikož se při degradaci kovových implantátů uvolňují do okolí částice implantátu a jeho korozní produkty, které mohou být toxické a vyvolat tak zánětlivé reakce. Jelikož je práce zaměřená na železné implantáty a materiály ze železných slitin, tudíž je to prvek s největším zastoupením v materiálu implantátu. Proto bylo vhodné se více zabývat toxicitou iontů železa, převážně pak dvojmocné formy Fe^{2+} . Protože je snahou této práce porovnávat materiály a vytvářet vzorky budoucích kostních implantátů, bylo na místě se věnovat strukturou, stavbou a růstem kostí a tělním tekutinám, se kterými přicházejí kosti do styku. Podle těchto tekutin byly připraveny fyziologické roztoky, které se těmto tělním tekutinám blíží.

Praktická část byla věnována přípravou samotných vzorků, volbou vhodné matrice a metody zpracování. Jako nejvhodnější nosná matrice práškového kovu se ukázala polyuretanová houbička, určená na mytí nádobí, tepelné ošetření (slinování práškového kovu) při 1100 °C při dusíkové atmosféře v trubkové peci. Dále byly vytvořeny série vzorků s různými příměsemi legujících prvků, kdy se teplotní profil a postup přípravy mírně lišil v závislosti na použitém materiálu a aby byl vzorek kompaktní a umožnil další měření. Při přípravě vzorku železa a manganu jsme museli přijmout zvláštní bezpečnostní opatření díky tomu, že práškový mangan je pyroforický (samozápalný na vzduchu a při kontaktu s vodou z ní uvolňuje vodík).

Vytvořené vzorky byly vystaveny koroznímu působení různým fyziologickým roztokům a průběžně se měřila jejich hmotnost. Na tomto základě se stanovila rychlost koroze jednotlivých vzorků různého složení (různých legujících prvků) v různých roztocích. Proběhlo měření elektrochemické koroze pro stanovení elektrochemického korozního potenciálu, který podle teorie odpovídá elektrochemické korozní odolnosti. Po srovnání elektrochemického korozního potenciálu a naměřenými hmotnostními úbytky se toto tvrzení potvrdilo.

U některých vzorků docházelo při vystavení koroznímu působení místo k úbytku hmotnosti naopak k jeho přírůstku. To bylo pravděpodobně způsobeno vytvořením nerozpustných korozních produktů, které se pevně zakotvili k železnému vzorku a byly odolné i vůči ultrazvukovému čištění v isopropylalkoholu.

V další části práce jsou zveřejněny výsledky ze spektroskopické analýzy železného vzorku a vzorku s příměsí Si z důvodu zjištění přítomnosti dalších, nepředpokládaných prvků, u kterých by se dále musela posuzovat jejich biokompatibilita a ke zjištění výsledného

prvkového zastoupení a jeho rozmístění ve vzorku. Rozmísení prvků legujících železo není ve vzorku rovnoměrné a bude zapotřebí upravit způsob přípravy vzorků. Pro porovnání se provedla spektroskopická analýza i vzorků vystavených koroznímu působení a byly pořízeny snímky zachycující jejich strukturu. Na těchto snímcích lze pozorovat působení koroze.

Další pokračování v práci by mohlo být zaměřené na sestavení postupu a vytvoření kvalitnějších, mechanicky odolnějších vzorků tvaru odpovídajícímu reálným implantátům a jejich zkoumání z hlediska dalších mechanických vlastností. Bylo by vhodné zkoumat vytvořené vzorky z hlediska biokompatibility in vivo.

15 Seznam obrázků

Obr. 1: Aplikace Kirchnerova drátu [5]	8
Obr. 2: Aplikace Cerklážního drátu [5]	8
Obr. 3: Dlahy pro osteosyntézu dlouhých kostí ruky [5]	9
Obr. 4: Šroub Herbertova typu[5]	9
Obr. 5: Kombinace polarizační křivky anodového částkového děje (ionizace kovu) a katodového částkového děje (redukci kationů) při depolarizaci vodíku [21].....	15
Obr. 6: Růst kosti [22]	25
Obr. 7: Kostní tkáň [22]	26
Obr. 8: Složení krve [31].....	30
Obr. 9: Červené krvinky [32].....	30
Obr. 10: Erytrocyty (červené), leukocyty (žluté), trombocyty (zelené) [31].....	31
Obr. 11: Zvolená polyuretanová matrice - Houbička na nádobí SPOKAR.....	35
Obr. 12: Vzorek Fe+10%Mn	36
Obr. 13: Roztoky se vzorky č. 7 (Fe+10%Ag+10%Si). Z leva Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5), fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6.....	41
Obr. 15: Grafické zobrazení polarizačních křivek při měření korozního potenciálu vzorku č. 1 (čisté Fe). Osa Y je v logaritmickém měřítku absolutní hodnoty proudu protékajícího elektrodami. Na ose X pak elektrochemický potenciál.....	44
Obr. 16: Spektroskopická analýza vzorku čistého železa	46
Obr. 17: Bližší pohled na strukturu vzorku čistého železa pomocí elektronového mikroskopu přiblížení (300x).....	47
Obr. 18: Morfologie základního vzorku číslo 4 (Fe+5%Si)	48
Obr. 19: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (bez vystavení koroznímu působení).....	49
Obr. 20:1 Mapování Fe a Si ve vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) – bez vystavení koroznímu působení	50
Obr. 21: Morfologie vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku	51
Obr. 22: Spektroskopická analýza prvků vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku.....	52
Obr. 23: Mapování vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku.....	53
Obr. 25: Struktura vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (po vystavení koroznímu působení fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5)	55
Obr. 26: Houbička na nádobí SPOKAR	67
Obr. 27: Houbička na odstraňování hmyzu ze skla automobilů Abella.....	67
Obr. 28: Houba mycí jemná ROX	67
Obr. 29: Maxi pěna DEN BRAVEN.....	67
Obr. 30: Výstup z elektrochemického měření vzorku 2.....	83
Obr. 31: Výstup z elektrochemického měření vzorku 3.	83
Obr. 32: Výstup z elektrochemického měření vzorku 4.	84

Obr. 33: Výstup z elektrochemického měření vzorku 5.....	84
Obr. 35: Roztoky, do kterých byly vloženy vzorky č. 2., FeMg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem, Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 4,6.....	85
Obr. 36: Roztoky s vzorky č. 3., FeAg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem, Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 4,6.....	85
Obr. 37: Roztoky s vzorky č. 4., se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem, Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 4,6.....	85
Obr. 39: Roztoky se vzorky č. 8., FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 10%, 80% železa. Zleva Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 4,6.....	86

16 Seznam tabulek

Tab. 1: Srovnání standardních potenciálů kovů, průměrné korozní odolnosti kovů a některých slitin; 1)Kovy jsou sestaveny v pořadí podle jejich elektrochemických standardních potenciálů, 2)Kovy a slitiny jsou sestaveny podle jejich průměrné korozní odolnosti, která se může v závislosti na prostředí měnit, 3) Označení slitin je podle jejich původních výrobců [17]. 13

Tab. 2: Materiály používané v medicíně [12]	21
Tab. 3: Podmínky tepelného zpracování vzorků čistého železa.....	34
Tab. 4: Podmínky tepelného zpracování vzorků železa a různých legujících prvků	36
Tab. 5: Úbytku hmotnosti vzorku č. 6 (Fe+5%Ag+5%Mg) ve standardním fyziologickém roztoku a fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku	38
Tab. 6: Průběh úbytku hmotnosti vzorku č. 2 (Fe+5%Mg) ve standardním fyziologickém roztoku.....	39
Tab. 7: Průběh úbytku hmotnosti vzorku č. 6 (Fe+5%Ag+5%Mg) ve standardním fyziologickém roztoku.....	39
Tab. 8: Naměřené hodnoty hmotností vzorku č.4 (Fe+5%Si) po vystavení koroznímu působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.	40
Tab. 9: Naměřené hodnoty hmotností vzorku č.1 (čistého železa) po vystavení koroznímu působení fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.....	40
Tab. 10: Naměřené hodnoty hmotností vzorku č. 4 (Fe+5%Si) ve standardním fyziologickém roztoku.....	41
Tab. 11: Výsledky měření korozního potenciálu	43
Tab. 12: Spektroskopická analýza vzorku čistého železa – procentuální zastoupení prvků	46
Tab. 13: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (bez vystavení koroznímu působení) – procentuální zastoupení prvků – procentuální zastoupení prvků	49
Tab. 14: Složení prvků ve vzorku číslo 4 (Fe+5%Si) vystavený koroznímu působení Ringerova roztoku – procentuální zastoupení	52
Tab. 15: Spektroskopická analýza vzorku Fe+5%Si – procentuální zastoupení prvků (po vystavení koroznímu působení fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5) – procentuální zastoupení prvků	54
Obr. 34: Výstup z elektrochemického měření vzorku 6.....	85
Obr. 38: Roztoky s vzorky č. 5., FeAgSi se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem.....	86

17 Seznam použitých zdrojů

- [1] T. Kučera, T. Soukup, O. Krs, K. Urban, P. Šponer: Schopnost kostní reparační u pacientů podstupujících implantaci TEP kyčelního kloubu [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.achot.cz/detail.php?stat=516>
- [2] L. Bačková: Nanotechnologie nám pomohou zlepšit kvalitu a trvanlivost kostních implantátů [15.12.2013] Dostupné z: http://www.biomed.cas.cz/fgu/cz/dokumenty/kostni_implantaty.pdf
- [3] J. Pastor: Osteosyntéza a její principy [15.12.2013] Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Osteosynt%C3%A9za_a_jej%C3%AD_principy
- [4] B. Wegener, B. Sievers, S. Utzschneider, P. Müller, V. Jansson, S. Rößler, B. Nies, G. Stephani, B. Kieback, P. Quadbeck: Microstructure, cytotoxicity and corrosion of powder-metallurgical iron alloys for biodegradable bone replacement materials [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510711002054>
- [5] P. Maňák, P. Dráč: Osteosyntézy a artrodézy skeletu ruky [15.12.2013] Dostupné z: http://www.ereading.cz/nakladatele/data/ebooks/5419_preview.pdf
- [6] J. Yvářová, J. Nedoma: Biomechanika lidských kloubů a jejich náhrad [15.12.2013] Dostupné z: <http://ucebnice.euromise.cz/index.php?conn=0§ion=biomech&node=node1>
- [7] Zhen ZHEN, Ting-fei XI, Yu-feng ZHENG: A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632613627302>
- [8] M. Vokurka: Železo a lidský organismus [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.martinvokurka.cz/zelezo.htm>
- [9] MASOPUST, Jaroslav a Richard Průša. *Patobiochemie metabolických drah*. 2. vydání. Univerzita Karlova, 2004. 208 s. s. 119–120.
- [10] V. Kraus: Tepelné zpracovávání a slinování [15.12.2013] Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/TZSprcelk.pdf>
- [11] V. Ptáček: Histologie nauka o tkáních [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/ptacek/HISTOLOGIE2.htm>
- [12] Š. Holasová: Výroba biokeramiky – Bakalářská práce. Pardubice, 2012. 47 s. vedoucí bakalářské práce Ing. Pavla Honcová, Ph.D. Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
- [13] M. Schinhammer, I. Gerber, A. C. Hänzli, P. J. Uggowitzer: On the cytocompatibility of biodegradable Fe-based alloys [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092849311200519X>

- [14] M. Schinhammer, A. C. Hänni, J. F. Löffler, P. J. Uggowitzer: Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706109003249>
- [15] M. Schinhammer, Ch. M. Pecnik, F. Rechberger, A. C. Hänni, J. F. Löffler, P. J. Uggowitzer: Recrystallization behavior, microstructure evolution and mechanical properties of biodegradable Fe–Mn–C(–Pd) TWIP alloys [15.12.2013] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412000791>
- [16] MÜLLER, P. *Biodegradabilní kovové materiály v biologických prostředích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 27 s. Vedoucí semestrální práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
- [17] KUNDRÁT, V. *Koroze kovů v prostředí chloridů podle kritérií Globálního harmonizovaného systému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 62 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.
- [18] STAVINOHA, J. *Koroze oceli a hliníku ve vybraných prostředích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.
- [19] Dvořáčková Kateřina, *Studium vlastností vybraných prostředků používaných pro ochranu kovů proti korozi*. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2007. 53 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Ivanu Berger. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/151293/prif_b/bakalarska_prace.txt
- [20] Doc. Ing. Pavel Novák, CSc., Ing. Jaroslav Bystrianský, CSc., Ing. Tomáš Prošek, Ph.D., *Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství*. [10.5.2014] Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm
- [21] doc. Ing. Marie SEDLAŘÍKOVÁ, CSc. *Materiály pro biomedicínské aplikace, Laboratorní cvičení*. VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií 2012
- [22] Wikipedie, Kost [10.5.2014], Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kost>
- [23] Víték Milan, *Fyziologie kosti*. [10.5.2014] Dostupné z: <http://old.lf3.cuni.cz/physio/Physiology/education/materialy/studenti/kosti.pdf>
- [24] Stavba kostí. [10.5.2014]. Dostupné z: http://biomech.ftvs.cuni.cz/pbpb/kompendium/anatomie/kosti_stavba_skelet.php
- [25] Jana Kučerová, Zdeňka Vlahová. *Tělní tekutiny a jejich funkce*. Gymnázium J.G. Mendela, Brno 1998. Dostupné z: <http://www.imaturita.cz/pdf/23biol.pdf>
- [26] Velký lékařský slovník. Osmolarita, [10.5.2014]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/lexikon-pojem/osmolarita>
- [27] Wikiskripta, Osmotický tlak. [10.5.2014]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Osmotick%C3%BD_tlak

- [28] Wikipedie, Fyziologický roztok. [10.5.2014]. Dostupné z:
http://cs.wikipedia.org/wiki/Fyziologick%C3%BD_roztok
- [29] Velký lékařský slovník. Osmolarita, [10.5.2014]. Dostupné z:
<http://lekarske.slovniky.cz/pojem/ringeruv-roztok>
- [30] Wikipedia. Butler-Volmer equation.[10.5.2014]. Dostupné z:
http://en.wikipedia.org/wiki/Butler–Volmer_equation
- [31] Biologie člověka, Krev. [10.5.2014]. Dostupné z:
http://www.biologiecloveka.estranky.cz/fotoalbum/krev/#photo_2
- [32] Medicína Ronnie, Krevní obraz a zánětlivé markery (I.). [10.5.2014]. Dostupné z:
<http://medicina.ronnie.cz/c-8695-krevni-obraz-a-zanetlive-markery-i.html>

18 Přílohy

18.1 Seznam příloh

18.1.1	Vzorky zkoušených hub (matrice)	67
18.1.2	Fotky vzorků	68
18.1.3	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 1.	69
18.1.4	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 2.	70
18.1.5	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 3.	71
18.1.6	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 4.	72
18.1.7	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 5. a 6.	73
18.1.8	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 7. a 8.	74
18.1.9	Úbytek hmotnosti vzorku 1. a 2 za jeden den	75
18.1.10	Úbytek hmotnosti vzorku 3. a 4. za jeden den.....	76
18.1.11	Úbytek hmotnosti vzorku 5. a 6 za jeden den.....	77
18.1.12	Úbytek hmotnosti vzorku 7. a 8 za jeden den.....	78
18.1.13	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 1. a 2.....	79
18.1.14	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 3. a 4.....	80
18.1.15	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 5. a 6.....	81
18.1.16	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 7. a 8.....	82

18.1.1 Vzorky zkoušených hub (matrice)



Obr. 26: Houbička na nádobí SPOKAR



Obr. 27: Houbička na odstraňování hmyzu ze skla automobilů
Abella

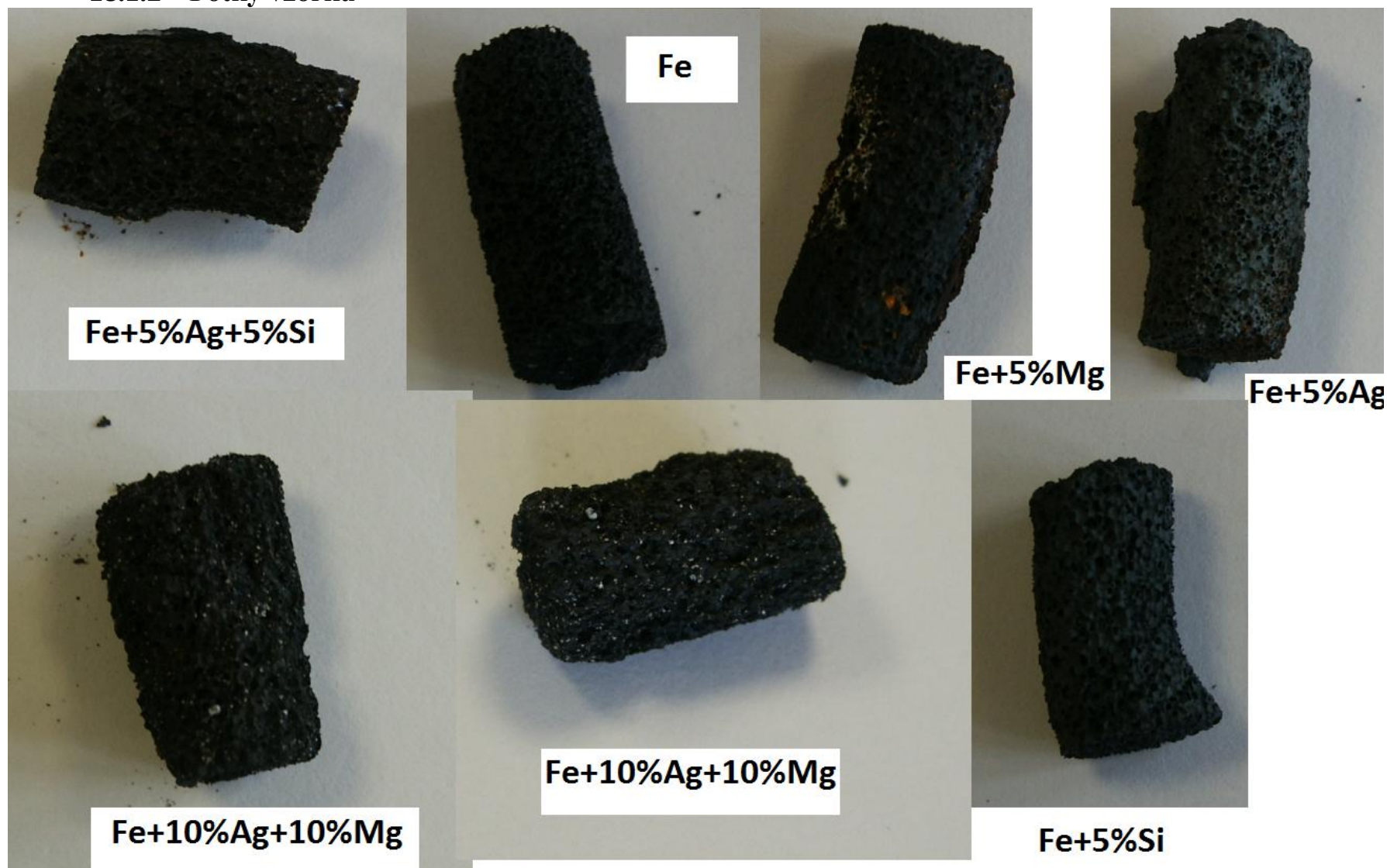


Obr. 28: Houba mycí jemná ROX



Obr. 29: Maxi pěna DEN BRAVEN

18.1.2 Fotky vzorků



18.1.3 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 1.

Vzorek	1) Fe				
roztok/datum	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+NaOH (pH 4,6)
16.4.2014	1,07	1,52	x	x	x
23.4.2014	1,06	1,5	1,49	x	x
30.4.2014	1,08	1,49	1,51	x	x
7.5.2014	1,08	1,49	1,53	1,19	3,223
14.5.2014	1,093	1,487	1,54	1,304	3,292
21.5.2014	1,097	1,474	1,542	1,336	3,319

18.1.4 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 2.

Vzorek	2) Fe5Mg				
roztok/datum	Fyz. roztok	Fyz.+ Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok + kys. vinná + NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok + kys. vinná + NaOH (pH 4,6)
16.4.2014	2,3	1,37	x	x	x
23.4.2014	2,2	1,36	1,54	x	x
30.4.2014	2,3	1,35	1,58	x	x
7.5.2014	2,3	1,34	1,58	2	1,689
14.5.2014	2,312	1,339	1,603	1,994	1,73
21.5.2014	2,309	1,341	1,599	1,992	1,78

18.1.5 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 3.

Vzorek	3) Fe5Ag				
roztok/datum	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
16.4.2014	1,32	1,46	x	x	x
23.4.2014	1,3	1,44	1,14	x	x
30.4.2014	1,32	1,44	1,16	x	x
7.5.2014	1,31	1,44	1,16	1,51	1,437
14.5.2014	1,314	1,44	1,18	1,539	1,448
21.5.2014	1,311	1,438	1,176	1,556	1,483

18.1.6 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 4.

Vzorek	4) Fe5Si				
roztok/datum	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
16.4.2014	1,36	2,59	x	x	x
23.4.2014	1,35	2,58	1,03	x	x
30.4.2014	1,35	2,59	1,01	x	x
7.5.2014	1,35	2,59	0,99	2,63	0,781
14.5.2014	1,346	2,592	0,985	2,738	0,787
21.5.2014	1,343	2,586	0,975	2,792	0,821

18.1.7 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 5. a 6.

Vzorek	5) Fe5Ag5Si	
roztok/datum	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid
16.4.2014	1,61	0,68
23.4.2014	1,6	0,67
30.4.2014	1,59	0,66
7.5.2014	1,58	0,65
14.5.2014	1,58	0,639
21.5.2014	1,574	0,629
Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
roztok/datum	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid
16.4.2014	1,57	1,39
23.4.2014	1,52	1,37
30.4.2014	1,5	1,35
7.5.2014	1,5	1,34
14.5.2014	1,483	1,333
21.5.2014	1,402	1,32

18.1.8 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorek 7. a 8.

Vzorek	7) Fe10Ag10Si		
roztok/datum	Ringerův roztok	Fyz. roztok + kys. vinná + NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok + kys. vinná + NaOH (pH 4,6)
16.4.2014	x	x	x
23.4.2014	0,55	x	x
30.4.2014	0,54	x	x
7.5.2014	0,53	1,54	x
14.5.2014	0,53	1,604	1,24
21.5.2014	0,529	1,651	1,271
Vzorek	8) Fe10Ag10Mg		
roztok/datum	Ringerův roztok	Fyz. roztok + kys. vinná + NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok + kys. vinná + NaOH (pH 4,6)
16.4.2014	x	x	x
23.4.2014	x	x	x
30.4.2014	1,57	x	x
7.5.2014	1,57	1,43	x
14.5.2014	1,591	1,416	0,98
21.5.2014	1,597	1,412	0,965

18.1.9 Úbytek hmotnosti vzorku 1. a 2 za jeden den

Vzorek	1) Fe				
den	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	-0,001428571	0,847142857	x	x	x
14,00	0,000714286	0,923571429	0,002857143	x	x
21,00	0,00047619	0,949047619	0,002857143	x	x
28,00	0,000821429	0,961785714	0,002380952	0,016285714	0,009857143
35,00	0,000771429	-0,001314286	0,001857143	0,010428571	0,006857143
Vzorek	2) Fe5Mg				
den	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	-0,014285714	-0,001428571	x	x	x
14,00	0	-0,001428571	0,005714286	x	x
21,00	0	-0,001428571	0,001904762	x	x
28,00	0,000428571	-0,001107143	0,00225	-0,000857143	0,005857143
35,00	0,000257143	-0,000828571	0,001685714	-0,000571429	-0,120642857

18.1.10 Úbytek hmotnosti vzorku 3. a 4. za jeden den

Vzorek	3) Fe5Ag				
den	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	-0,002857143	-0,002857143	x	x	x
14,00	0	-0,001428571	0,002857143	x	x
21,00	-0,00047619	-0,000952381	0,001428571	x	x
28,00	-0,000214286	-0,000714286	0,001904762	0,004142857	0,001571429
35,00	-0,000257143	-0,000628571	0,001285714	0,003285714	0,003285714
Vzorek	4) Fe5Si				
den	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	-0,001428571	-0,001428571	x	x	x
14,00	-0,000714286	0	-0,002857143	x	x
21,00	-0,00047619	0	-0,002857143	x	x
28,00	-0,0005	7,14286E-05	-0,002142857	0,015428571	0,000857143
35,00	-0,000485714	-0,000114286	-0,001964286	0,011571429	0,002857143

18.1.11 Úbytek hmotnosti vzorku 5. a 6 za jeden den

Vzorek	5) Fe ₅ Ag ₅ Si	
den	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid
0	0	0
7,00	-0,001428571	-0,001428571
14,00	-0,001428571	-0,001428571
21,00	-0,001428571	-0,001428571
28,00	-0,001071429	-0,001464286
35,00	-0,001028571	-0,001457143
Vzorek	6) Fe ₅ Ag ₅ Mg	
den	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid
0	0	0
7,00	-0,007142857	-0,002857143
14,00	-0,005	-0,002857143
21,00	-0,003333333	-0,002380952
28,00	-0,003107143	-0,002035714
35,00	-0,0048	-0,002

18.1.12 Úbytek hmotnosti vzorku 7. a 8 za jeden den

Vzorek	7) Fe10Ag10Si		
den	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	x	x	x
7,00	x	x	x
14,00	-0,001428571	x	x
21,00	-0,001428571	x	x
28,00	-0,000952381	0,009142857	x
35,00	-0,00075	0,007928571	0,004428571
Vzorek	8) Fe10Ag10Mg		
den	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	x	x	x
7,00	x	x	x
14,00	x	x	x
21,00	0	x	x
28,00	0,0015	-0,002	x
35,00	0,001285714	-0,001285714	-0,002142857

18.1.13 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 1. a 2.

Vzorek	1) Fe				
roztok/dny	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	0,934579439	1,315789474	x	x	x
14,00	-1,886792453	0,666666667	-1,342281879	x	x
21,00	0	0	-1,324503311	x	x
28,00	-1,203703704	0,201342282	-0,653594771	-9,579831933	-2,14086255
35,00	-0,365965233	0,874243443	-0,12987013	-2,45398773	-0,820170109
Vzorek	2) Fe5Mg				
roztok/dny	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	4,347826087	0,729927007	x	x	x
14,00	-4,545454545	0,735294118	-2,597402597	x	x
21,00	0	0,740740741	0	x	x
28,00	-0,52173913	0,074626866	-1,455696203	0,3	-2,427471877
35,00	0,129757785	-0,149365198	0,249532127	0,100300903	0,0065

18.1.14 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 3. a 4.

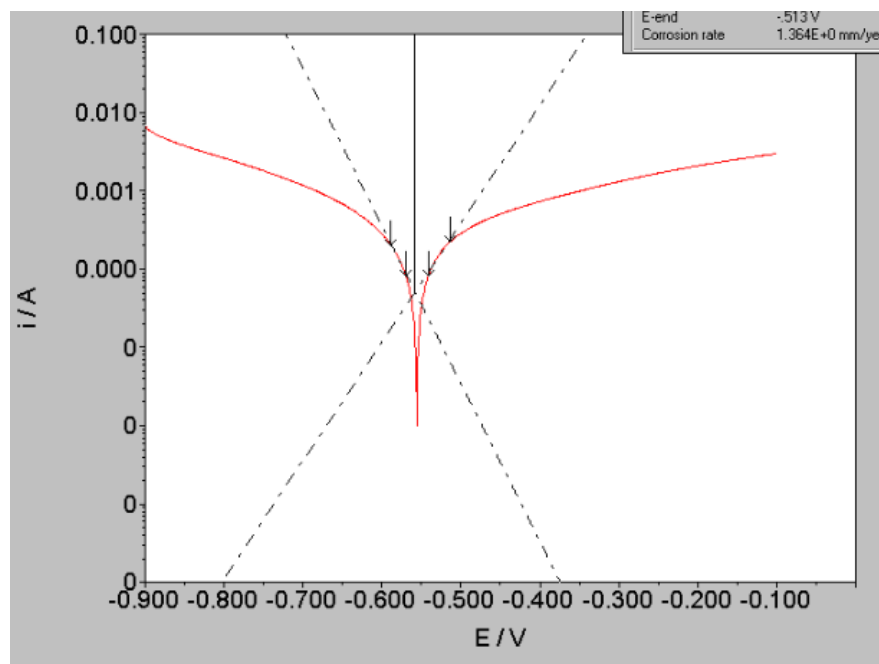
Vzorek	3) Fe5Ag				
roztok/dny	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	1,515151515	1,369863014	x	x	x
14,00	-1,538461538	0	-1,754385965	x	x
21,00	0,757575758	0	0	x	x
28,00	-0,305343511	0	-1,724137931	-1,920529801	-0,765483646
35,00	-0,000257143	-0,000628571	0,001285714	0,003285714	0,003285714
Vzorek	4) Fe5Si				
roztok/dny	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	0	0	x	x	x
7,00	0,735294118	0,386100386	x	x	x
14,00	0	-0,387596899	1,941747573	x	x
21,00	0	0	1,98019802	x	x
28,00	0,296296296	-0,077220077	0,505050505	-4,106463878	-0,768245839
35,00	0,228310502	0,138888889	0,338983051	-1,104613385	-2,417127072

18.1.15 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 5. a 6.

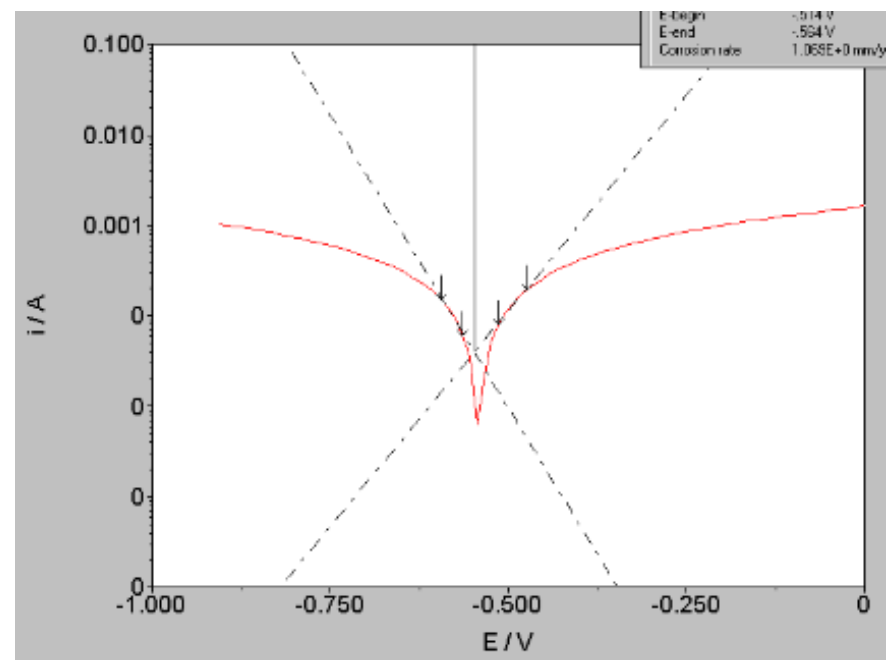
Vzorek	5) Fe5Ag5Si	
roztok/dny	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid
0	0	0
7,00	0,621118012	1,470588235
14,00	0,625	1,492537313
21,00	0,628930818	1,515151515
28,00	0	1,692307692
35,00	0,379746835	1,564945227
Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
roztok/dny	Fyz. roztok	Fyz.+Peroxid
0	0	0
7,00	3,184713376	1,438848921
14,00	1,315789474	1,459854015
21,00	0	0,740740741
28,00	1,133333333	0,52238806
35,00	5,461901551	0,975243811

18.1.16 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek 7. a 8.

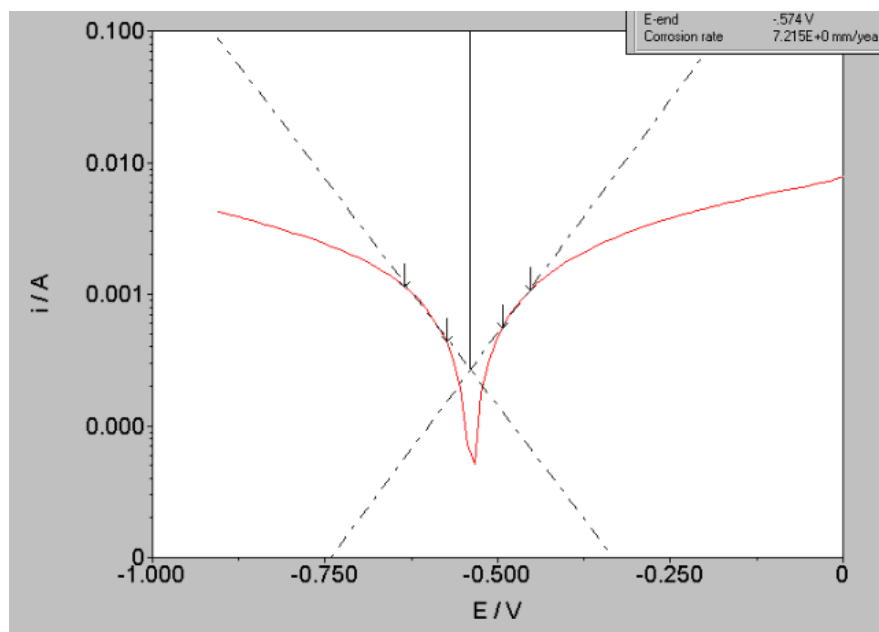
Vzorek	7) Fe10Ag10Si		
roztok/dny	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	x	x	x
7,00	x	x	x
14,00	1,818181818	x	x
21,00	1,851851852	x	x
28,00	0	-4,155844156	x
35,00	0,188679245	-2,930174564	-2,5
Vzorek	8) Fe10Ag10Mg		
roztok/dny	Ringerův roztok	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 3,5)	Fyz. roztok+kys. vinná+ NaOH (pH 4,6)
0	x	x	x
7,00	x	x	x
14,00	x	x	x
21,00	0	x	x
28,00	-1,337579618	0,979020979	x
35,00	-0,377121307	0,282485876	1,530612245



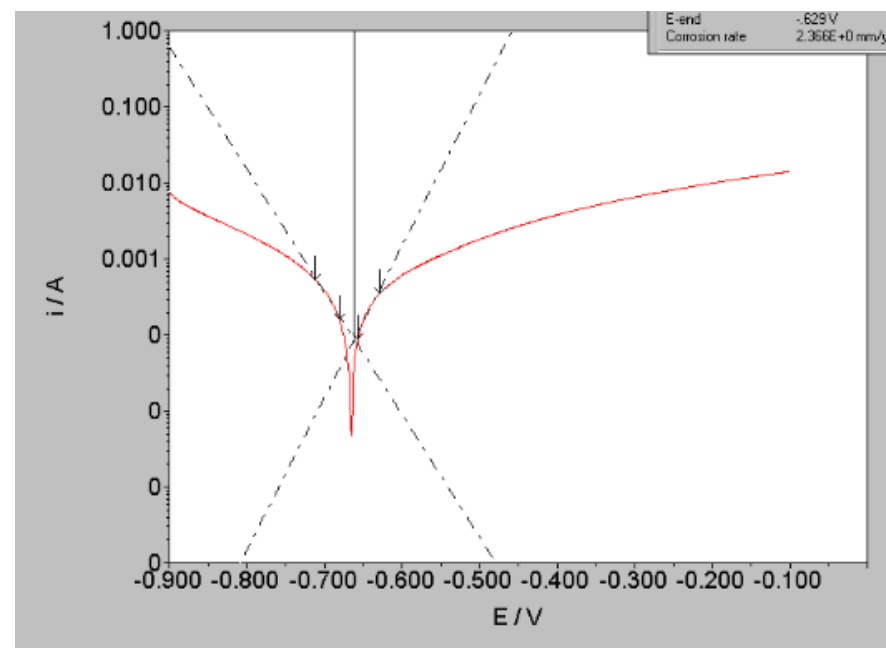
Obr. 30: Výstup z elektrochemického měření vzorku 2.



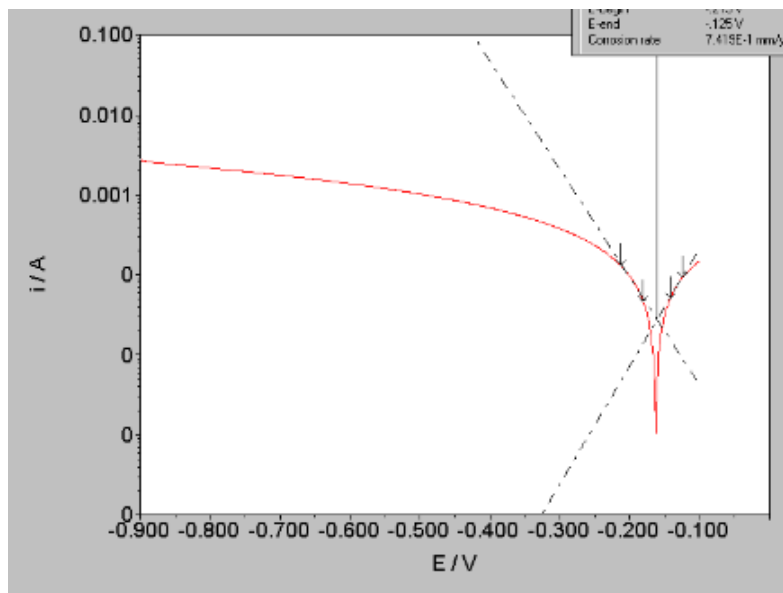
Obr. 31: Výstup z elektrochemického měření vzorku 3.



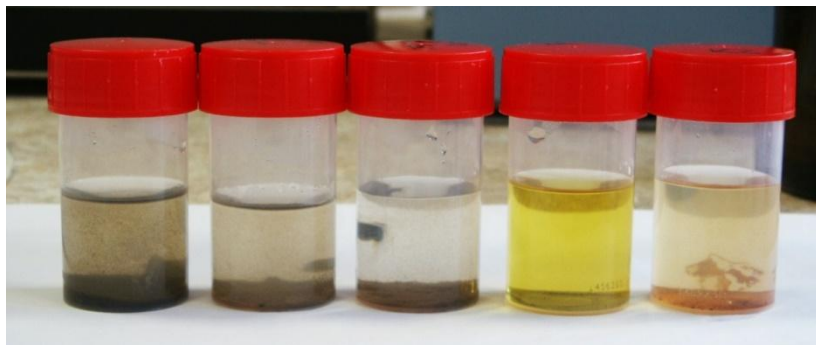
Obr. 32: Výstup z elektrochemického měření vzorku 4.



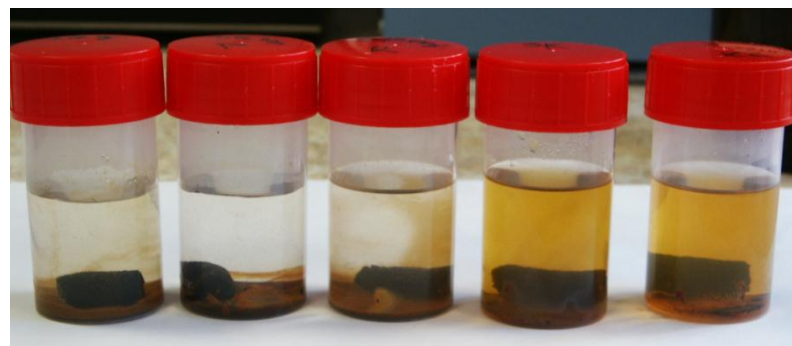
Obr. 33: Výstup z elektrochemického měření vzorku 5.



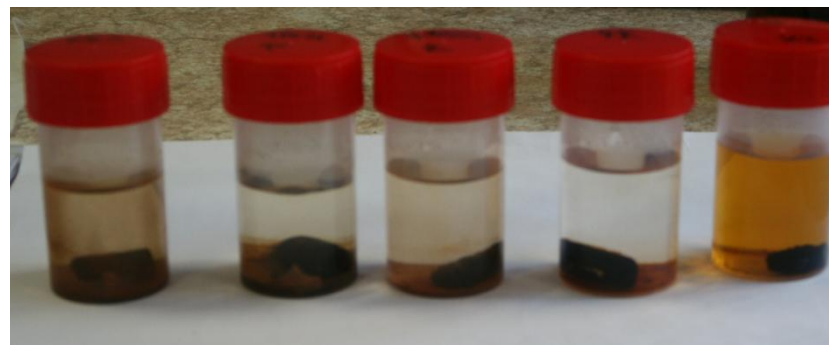
Obr. 34: Výstup z elektrochemického měření vzorku 6.



Obr. 35: Roztoky, do kterých byly vloženy vzorky č. 2., FeMg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem, Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys vinnou a NaOH o pH 4,6



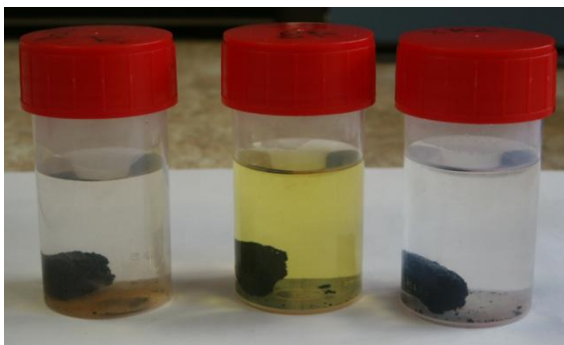
Obr. 36: Roztoky s vzorky č. 3., FeAg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem, Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys vinnou a NaOH o pH 4,6



Obr. 37: Roztoky s vzorky č. 4., se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem, Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys vinnou a NaOH o pH 4,6



Obr. 38: Roztoky s vzorky č. 5., FeAgSi se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa. Zleva fyz. roztok, fyz. roztok s peroxidem



Obr. 39: Roztoky se vzorky č. 8., FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 10%, 80% železa. Zleva Ringerův roztok, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 3,5, fyz. roztok s kys. vinnou a NaOH o pH 4,6