Korozijska oštećenja endoprotetskih implantata zgloba kuka

Muhar, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:202887

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivana Muhar

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Studentica:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing. Ivana Muhar

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na stručnom usmjeravanju prilikom pisanja ovog diplomskog rada. Također, zahvaljujem svim profesorima, asistentima i ostalim djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Najveća zahvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na potpori tijekom mog studiranja.

Ivana Muhar

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **IVANA MUHAR** Mat. br.: 0035205524

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska oštećenja endoprotetskih implantata zgloba kuka**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion damages of endoprosthetic hip joint implants**

Opis zadatka:

Visokolegirani nehrđajući Cr-Ni korozijski postojani čelici te titan i njegove legure već dugo se uspješno koriste u vrlo širokom spektru različitih medicinskih implantata. Razlog tome je što imaju dobru kombinaciju mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti. Međutim, navedeni materijali pod utjecajem specifičnih okolišnih uvjeta mogu biti oštećeni različitim korozijskim procesima i to najčešće onim lokalnim. Osim toga, mogu biti oštećeni i procesima tribokorozije. Razlog tome je što se materijali od kojih se izrađuju implantati zgloba kuka istovremeno nalaze u uvjetima korozivnog fiziološkog okruženja i izazovnog mehaničkog opterećenja i to u dugom vremenskom periodu. Pri tom, utjecaj korozije može imati velike neželjene posljedice. Prije svega, korozija može uzrokovati mehaničku destrukciju implantata. S druge strane, uzrokuje oslobađanje metalnih iona koji za posljedicu imaju neželjenu reakciju okolnog tkiva što utječe na kliničku sliku bolesnika.
U teorijskim dijelu rada potrebno je obraditi svojstva i primjenu nehrđajućih čelika i legura titana u endoprotetici zgloba kuka. Načiniti i osvrt na druge vrste materijala koji se koriste za implantate. Detaljno izučiti mehanizme korozijskog oštećivanja implantata zloba kuka kao i mogućnosti sprječavanja. Pri tom obraditi postupke inženjerstva površina.
Potrebno je načiniti i detaljan pregled i kritičku analizu relevantnih znanstvenih radova u kojima se istražuje problematika korozijskih oštećenja implantata zgloba kuka i mogućnosti sprječavanja te izvesti zaključke.
U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
30. travnja 2020.	2. srpnja 2020.	6. srpnja do 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao: Predsjednica Povjerenstva:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA IV
POPIS OZNAKA V
SAŽETAK VI
SUMMARY VII
1. UVOD 1
2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA KORIŠTENIH ZA IMPLANTATE ZGLOBA KUKA 2
2.1. Zahtjevi na mehanička svojstva 2
2.2. Biokompatibilnost 4
2.3. Otpornost na trošenje i koroziju 5
2.4. Mogućnost sterilizacije implantata 6
3. TITAN I NJEGOVE LEGURE 8
3.1. Kratka povijest titana 8
3.2. Svojstva, sastav i mikrostruktura titana i njegovih legura 8
3.3. Kemijska postojanost titana i njegovih legura 12
4. NEHRĐAJUĆI ČELICI 14
4.1. Kratka povijest nehrđajućih čelika 14
4.2. Svojstva, sastav i mikrostruktura austenitnih čelika 14
4.3. Kemijska postojanost austenitnog nehrđajućeg čelika 16
5. KOBALT – KROM LEGURE (Co – Cr) 18
5.1. Kratka povijest kobalt – krom legura 18
5.2. Svojstva, sastav i mikrostruktura kobalt – krom legura 18
5.3. Co – Cr – Mo legura 21
5.4. Co – Ni – Cr – Mo legura 22
5.5. Kemijska postojanost kobalt – krom legura 23
6. PRIMJENA U ENDOPROTETICI ZGLOBA KUKA 24
6.1. Povijesni pregled razvoja proteze zgloba kuka 24
6.2. Vrste endoproteza kuka 25
6.3. Načini fiksacije implantata 28
6.3.1. Fiksacija koštanim cementom 28
6.3.2. Fiksacija poroznim urastanjem 29
6.3.3. Oblaganje implantata hidroksiapatitom 30
7. PROBLEMATIKA PRIMJENE ENDOPROTETIKE ZGLOBA KUKA 31
7.1. Općenito o koroziji 31
7.2. Korozivni medij kod implantata kuka 33
7.3. Vrste korozije kod implantata kuka 33
7.4. Umor materijala uzrokovan korozijom 38

7.5. Biološka reakcija na produkte korozije 40
7.6. Neuspjeh endoproteze implantat zgloba kuka i posljedice na ljudski organizam 40
7.7. Izdvojeni slučaj nuspojave lokalne reakcije tkiva na mehanički potpomognutu koroziju u procjepu na modularnim endoprotezama zgloba kuka 40
7.7.1. Modularnost glave i vrata 41
7.7.2. Modularnost vrata i tijela 42
8. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA ZA POBOLJŠANJE KOROZIJSKE OTPORNOSTI 44
8.1. Nanošenje prevlaka 44
8.1.1. Metode prevlačenja 44
8.1.2. Materijali prevlaka 47
8.1.2.1. Hidroksiapatit (HAP) 47
8.1.2.2. Cirkonijev oksid (ZrO_2) 48
8.1.2.3. Titanov dioksid (TiO_2) 48
8.1.2.4. Silicijev dioksid, biostaklo (SiO_2) 48
8.1.2.5. Cinkov oksid (ZnO) 49
8.1.2.6. Keramički kompoziti 49
8.1.2.7. Polimerno – keramički kompoziti 49
8.2. Pasivni oksidni sloj 49
8.3. Modificiranje površine ionskim zrakama 51
8.4. Teksturiranje površine 52
9. PRIKAZ SLUČAJEVA KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA ZGLOBA KUKA U PRAKSI .. 54
9.1. Klinički slučaj modularne endoproteze zgloba kuka s Morse konusom zahvaćene korozijom 54
9.1.1. Opis slučaja 54
9.2. Klinički slučaj modularne endoproteze zgloba kuka od titanove legure i kobalt – krom legure zahvaćene korozijom 57
9.2.1. Opis slučaja 57
10. ZAKLJUČAK 59
LITERATURA 61
PRILOZI 64

POPIS SLIKA

Slika 1. Područje djelovanja tribokorozijkog mehanizma na implantatu zgloba kuka [4] 5
Slika 2. Mrežica od CP titana na femoralnom dijelu implantat [9]..... 11
Slika 3. Mikrostruktura legure Ti - 6 Al – 4V [7]..... 11
Slika 4. Endoproteza kuka načinjena od Ti – 6Al – 4V legure [10] 12
Slika 5. Pojavni oblik rupičaste korozije na titanovoj leguri [11]..... 13
Slika 6. Mikrostruktura austenitnog čelika [7]..... 15
Slika 7. Mikrostruktura Co – Cr legure [16] 19
Slika 8. Ravnotežni dijagram kobalt – krom legura [17] 19
Slika 9. Mikrostruktura legure F75 pod a) dobivena metalurgijom praha i b) lijevanjem [5] . 22
Slika 10. Sklop endoproteze kuka s femoralnom glavom od Co – Ni – Cr – Mo legure [3] ... 23
Slika 11. Charnelyijev dizajn proteze koji se sastoji od glave, vrata i stema [19]..... 24
Slika 12. Cjelokupna endoproteza zgloba kuka sa svojim sastavnim dijelovima [21] 25
Slika 13. Endoproteza kuka, pločice, vijci, fiksatori od austenitnog nehrđajućeg čelika [12] 27
Slika 14. Dijelovi endoproteze kuka napravljeni od titana i njegovi legura [19]..... 27
Slika 15. Dijelovi umjetnog kuka i koljena načinjeni od Co – Cr legure [21]..... 27
Slika 16. Shematski prikaz korozije u procjepu A, B, i C te jamičaste korozije D [24]..... 35
Slika 17. Shematski prikaz tarne korozije na modularnom spoju [24] 36
Slika 18. Korozijska oštećenja na femoralnom dijelu [9] 37
Slika 19. Korozijsko oštećenje implantata od nehrđajućeg čelika [16] 37
Slika 20. Pitting korozija na tijelu implantata od nehrđajućeg čelika [25] 38
Slika 21. Lom zbog umora materijala [16] 39
Slika 22. Korozijsko oštećenje modularne endoproteze zgloba kuka na spoju glava/vrat [28]42
Slika 23. Lom na vratu modularne endoproteze uzrokovan korozijom u procjepu [29] 43
Slika 24. Operacija zamjene modularne endoproteze kuka [30]..... 43
Slika 25. Načini nanošenja sol – gel prevlake [31]..... 46
Slika 26. Vrijeme regeneracije za različite materijale implantata [25]..... 51
Slika 27. Poprečni presjek modifikacije površine djelovanjem ionskih zraka [24] 51
Slika 28. Površinsko teksturiranje acetabularne komponente i različiti tipova tekstura [32] . 53
Slika 29. Snimka prije revizije sa neispravnom montažom glave i Morse konusa [33] 55
Slika 30. Prikaz trošenja Morse konusa i korozije na unutrašnjosti površina spoja [33]..... 56
Slika 31. Pozicioniranje dvomodularne endoproteze zgloba kuka [34]..... 57
Slika 32. Prikaz nastalih korozijskih oštećenja na glavi (lijevo) i vratu (desno) [34]..... 58

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti mehaničkih svojstava materijala korištenih za implantate [2] 3
Tablica 2. Klasifikacija biokompatibilnih materijala [2] 4
Tablica 3. Fizikalna i mehanička svojstva titana [6] 9
Tablica 4. Prednosti i nedostatci biokompatibilnih materijala za implantat kuka [8] 9
Tablica 5. Kemijski sastav 4 sastava CP titana [1] 10
Tablica 6. Kemijski sastav čelika koji se upotrebljavaju za implantate kukova [12] 16
Tablica 7. Općeniti sastav Co – Cr superlegura [7] 19
Tablica 8. Prednosti i nedostatci postupaka prevlačenja [31] 45
Tablica 9. Tehnike pasivizacije i vrste oksidnih slojeva na površini biomaterijala [25] 50

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_e	N/mm^2	Granica razvlačenja
T	°C	temperatura
ν	-	Poissonov omjer
Hv	-	Tvrdoća po Vickersu
ε	%	Istezanje
E	MPa	Modul elastičnosti
ρ	kg/m^3	Gustoća
α	1/K	Toplinska rastezljivost
j	$\mu A/cm^2$	Gustoća korozijske struje

SAŽETAK

Titan i njegove legure, nehrđajući austenitni čelici i kobalt – krom legure predstavljaju materijale čija je primjena prepoznatljiva u širokom biomedicinskom području. Temelj primjene navedenih materijala je u posjedovanju svojstva biokompatibilnosti kao i ostalih zahtjeva koje treba ispuniti kako bi se mogli primjenjivati u tako specifičnim uvjetima. Fokus ovog rada stavljen je na primjenu spomenutih biomaterijala za endoprotetske implantate zgloba kuka. Prilikom primjene implantata u manjem broju slučajeva ipak dolazi do određenih problema. Problemi koji se pojavljuju usko su povezni za korozijske i tribološke mehanizme djelovanja na implantat zgloba kuka. Korozijski mehanizmi su prisutni upravo zbog medija odnosno tjelesne tekućine u kojoj se nalazi implantat zgloba kuka. S druge strane, tribološki mehanizmi javljaju se zbog djelovanja dinamičkog opterećenja. Često tribološki mehanizmi djelovanja nastupaju zajedno s korozijskim. Navedenu problematiku djelovanja tribokorozijskih mehanizama moguće je eliminirati ili umanjiti određenim postupcima površinske modifikacije biomaterijala.

Ključne riječi: biomaterijali, endoprotetski implantat zgloba kuka, korozija, površinska modifikacija

SUMMARY

Titanium and its alloys, austenitic stainless steels as well as cobalt – chromium alloys are materials whose application is recognizable in a wide biomedical area. The basis for the application of these materials is in possession of the bio-compatibility property as well as other requirements that need to be fulfilled in order to be applicable under such specific conditions. The focus of this thesis is on the use of mentioned biomaterials for endoprothetic hip joint implants. There are some problems with the use of the implants in a small number of cases. Problems that occur are closely related to corrosion and tribological mechanisms of action on the hip joint implant. Corrosion mechanisms are present precisely because of the medium or bodily fluid in which the hip joint implant is located. On the other hand, tribological mechanisms occur due to dynamic load action. Often the tribological wear mechanisms occur together with corrosion. The mentioned problem of tribocorrosion mechanisms can be eliminated or reduced by certain procedures of surface modification of the biomaterial.

Key words: biomaterials, endoprothetic hip joint implant, corrosion, surface modification

1. UVOD

Područje biomedicine iznimno je važno iz perspektive inženjerstva materijala. U tom aspektu istražuje se i raspravlja o svim potencijalno primjenjivim metalnim i nemetalnim materijalima i njihovoj implantaciji u ljudski organizam. Najčešće se upotrebljavaju dentalni implantati te ortopedski unutar kojih je najveći broj slučaja vezan za zglob kuka i koljena. U okviru ovog rada naglasak će biti na endoprotetskim implantatima zgloba kuka. Bitno je naglasiti da nije uvijek potrebno implantirati čitavu endoprotezu nego samo neki njen dio, ovisno o oštećenju. Shodno tome, kroz rad će se prikazati koje sve vrste postoje i na koji se način proteze ugrađuju i nadomještaju oštećene dijelove. Materijali koji se koriste za tu primjenu posjeduju najvažnije svojstvo biokompatibilnosti. Što bi zapravo značilo da u većem broju slučaja implantacije ne dolazi do neželjene reakcije tkiva na ugrađeni dio. Istraživanjem i razvojem otkriveni su biomaterijali koji se i danas koriste za navedenu primjenu. Dakle, titan i njegove legure, austenitni nehrđajući čelici te kobalt – krom legure najčešći su izbor za implantate zgloba kuka. Posebnu važnost u kontekstu ovog rada zauzimaju gore navedeni biomaterijali. Pobliže će biti prikazana njihova mikrostruktura, kemijski sastav i svojstva. Međutim, prilikom primjene navedenih materijala u manjem broju slučajeva dolazi do problema. Problematika se pojavljuje uglavnom nakon duljeg perioda upotrebe implantata kuka. Budući da su implantati ugrađeni u ljudski organizam okruženi su tjelesnom tekućinom koja je pogodna za korozijsko djelovanje. Korozijsko djelovanje je ključan problem koji za sobom povlači još dva moguća problema. Potencijalni problemi su oslobađanje metalnih iona i nanočestica kao produkata trošenja. Korozija je kao što se navodi izuzetno zahtjevan problem. S obzirom na to, naglasak u okviru ovog rada je upravo na korozijskim mehanizma i njihovim destrukcijskim djelovanjem na endoproteze zgloba kuka. Svako takvo destrukcijsko djelovanje ima za posljedicu toksični utjecaj na organizam. Danas, problematika koju uzrokuju tribokorozijski mehanizmi djelovanja rješava se korištenjem postupaka inženjerstva površina. Shodno tome, u nastavku će biti ponuđeni mogući postupci površinske zaštite implantata zgloba kuka od spomenutih agresivnih mehanizama. Sadržajno ovaj rad donosi pregled navedenih biomaterijala kao i zahtjeve na svojstva istih. Zatim, primjenu u endoprotetici implantata zgloba kuka i problematiku temeljenu na korozijskim mehanizmima djelovanja, ali i rješenje istog [1, 2].

2. ZAHTJEVI NA SVOJSTVA BIOMATERIJALA KORIŠTENIH ZA IMPLANTATE ZGLOBA KUKA

Materijali koji se primjenjuju u području biomedicine mogu se klasificirati u dvije skupine. Prvu skupinu čine oni koji služe za izradu alata i medicinskih pomagala, primjerice kalupi za oblikovanje implantata zgloba kuka ili kirurški noževi. Drugu skupinu materijala čine oni koji se implementiraju u ljudski organizam u vidu zamjene srčanog zaliska, koštanog tkiva i tomu sličnog. Budući da se takvi materijali nalaze u okruženju tjelesnih tekućina i specifičnih mehaničkih opterećenja potrebno je da zadovoljavaju neke od osnovnih zahtjeva. Samo oni materijali koji ispunjavaju zahtjeve mogu omogućiti nastavak normalnog funkcioniranja ljudskog organizma. Materijali koji se koriste za endoprotetsku primjenu kao implantati zgloba kuka moraju zadovoljavati sljedeće zahtjeve [1]:

- prilikom kretanja vrlo malo, gotovo zanemarivo trenje zgloba bez pojave boli
- vrlo malo odnosno nikakvo labavljenje acetabularnih i femuralnih komponenti
- površina stema odnosno tijela implantata treba biti bioaktivna u smislu osteointegracije (strukturalno, ali i funkcionalno povezivanje okolne kosti i implantata)
- nemagnetičnost materijala
- iznimno mala pojava trošenja za sve komponente endoproteze
- vrlo velika korozijska otpornost
- iznimno visoka čvrstoća materijala
- biokompatibilnost
- mogućnost sterilizacije implantata.

U kontekstu navedenog zahtjevi na svojstva biomaterijala mogu se grupirati na zahtjeve za mehanička svojstva, biokompatibilnost, otpornost na koroziju i trošenje te mogućnosti sterilizacije implantata.

2.1. Zahtjevi na mehanička svojstva

Mehanička svojstva koja su značajna kod implantata svakako su vlačna čvrstoća (R_m), tvrdoća, istezanje (ε) i modul elastičnosti (E). Materijali koji se koriste kao zamjena za zglob kuka podvrgnuti su ponovljenom cikličkom opterećenju. Odziv od tog opterećenja daje

pogonsku čvrstoću materijala kojom se iskazuje dugotrajnost samog implantata u ovisnosti o cikličkom naprezanju. Važno je znati i što je to biomehanički nekompatibilan materijal. Materijal se kao takav proglašava u slučaju puknuća implantata zbog nepodudaranja vrijednosti čvrstoća ili vrijednosti drugih mehaničkih svojstava između kosti i nadomjeska. Sljedeće mehaničko svojstvo koje je važno je modul elastičnosti. Materijali koji se koriste za implantate morali bi imati približne, ako ne i iste vrijednosti modula elastičnost kosti. Iznos koji je svojstven za kost kreće se između 4 do 30 kN/mm^2. Raspon je takav zbog toga što ovisi o tipu kostiju, ali i o uzimanju različitih smjerova mjerenja. U slučaju primjene materijal koji posjeduje višu krutost od kosti rezultira nemogućnošću prijenosa naprezanja s implantata na kost. Takva primjena posljedično uzrokuje resorpciju u području implantat i dolazi do labavljenja. Da bi se takav scenarij izbjegao obavezno je primjenjivati materijale koji imaju izvrsnu kombinaciju visoke čvrstoće i niskog modula elastičnosti (isti ili približan kosti). Sve to provodi se sa svrhom uspješnosti korištenja implantata te njegove dugotrajnosti [2]. Tablicom 1 dani su podaci o vrijednostima mehaničkih svojstva materijala koji se koriste za implantate zgloba kuka.

Tablica 1. Vrijednosti mehaničkih svojstava materijala korištenih za implantate [2]

Materijali	*E*, kN/mm^2	*Poissonov omjer, ν*	R_m, N/mm^2	R_e, N/mm^2	R_e/R_m
UHMWPE (visokomolekularni polietilen)	55 do 170	0,42	>30	>20	-
Koštani cement	3,8	0,4	60	55	0,9
Kompaktna kost	30	-	120	-	-
CP titan/ žareno	105	0,37	560-880	380-520	0,7
Ti-6Al-4V/ žareno	115	0,41	>890	>730	0,9
Kobaltove legure (Co-28Cr-6Mo)/ žareno	230	0,36	>600	>500	0,9
Austenitni nehrđajući čelik	210	0,29	480-900	180-600	0,6

2.2. Biokompatibilnost

Biokompatibilnost je svojstvo bez kojeg sve ove navedene materijale ne bi bilo moguće primijeniti. Razvoj definicije svojstva biokompatibilnosti tekao je paralelno s razvojem primjene materijala u biomedicinskom području. Temeljna zakonitost biokompatibilnog materijala je njegova inertnost u fiziološkom okruženju. Dakle, da bi se materijal smatrao kao biokompatibilan potrebno je da on u svojoj implantaciji u ljudski organizam ne izaziva nikakvu štetnu reakciju. Također, biokompatibilnost je moguće razjasniti kao sposobnost materijala da nesmetano obavlja svoju funkciju u za to predviđenom okruženju [3]. Biokompatibilnost materijala je iznimno kompleksna te se njeno značenje može interpretirati kao skup interaktivnih procesa između materijala i tkiva. U tom smislu biokompatibilni materijali mogu se sistematizirati u tri kategorije koje prikazuje tablica 2.

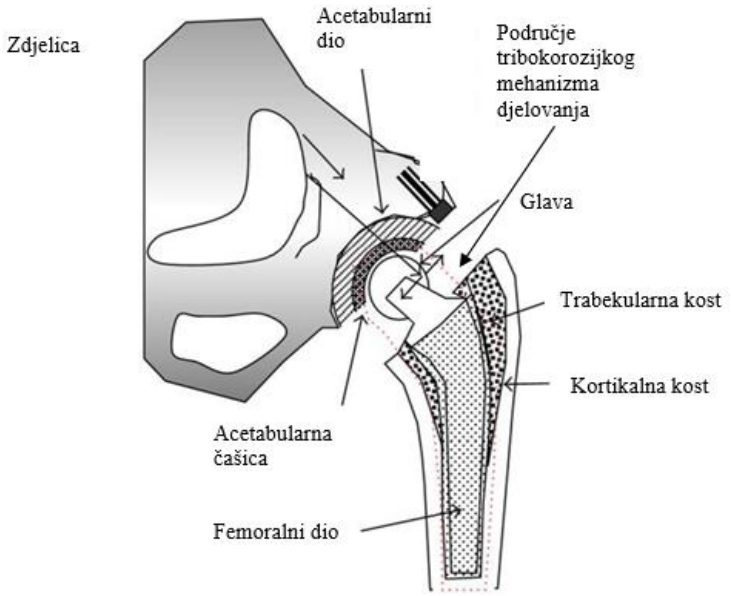
Tablica 2. Klasifikacija biokompatibilnih materijala [2]

Podjela:	Biotolerantni materijali	Bioaktivni materijali	Bioreapsorvni materijali
Primjeri	Politetraflouretilen (PTEF), polimetilmetakrilat (PMMA), Ti, Co - Cr	Biostaklo, sintetički kalcijev fosfat, HAP (hidroksiapatit)	Poliaktička kiselina i poliglikolski polimeri, kompoziti od svih ekstrakata tkiva ili proteini
Potencijalne reakcije	Nastaju tanke povezane kapsule tkiva (0,1 do 10 μm)	Nastaje koštano tkivo oko materijala implantata i dolazi do povezivanja implantata s kosti	Zamjenjuje autologno tkivo (vlastito bolesnikovo tkivo)
Ishod	Neuspješna implantacija	Uspješna implantacija	Uspješna implantacija

Prema tablici preporučljivo je korištenje bioaktivnih materijala iako se danas koriste i biotolerantni materijali za izradu implantata. Upravo iz razloga što mnogi materijali posjeduju biokompatibilnost u nekim uvjetima, međutim ne stoji pretpostavka da će biti biokompatibilni u svima.

2.3. Otpornost na trošenje i koroziju

Metali i legure kako i u konstrukcijskoj primjeni tako i u biomedicinskoj primjeni podliježu trošenju i koroziji. Implantati zgloba kuka su izloženi tjelesnoj tekućini i u takvim uvjetima pogodni za pojavu nekih korozijskih oblika. Shodno tome moguće je sresti opću koroziju, točkastu, napetosnu, koroziju u procjepu i mnoge druge. Budući da se radi o implantaciji u ljudski organizam cilj je da se svaki od tih navedenih mehanizama svede na minimum. Ne postoji granica maksimalne dozvoljene brzine korozije materijala u takvim uvjetima. Iskustveno, uz uvjet da su ostala svojstva biomaterijala prihvatljiva, valja koristiti one materijale koji posjeduju najmanju briznu korozije. Dakle, važno je za materijale da imaju visoku otpornost na koroziju, ali i trošenje. Ukoliko je sklonost tribokorozijskim mehanizmima djelovanja velika, materijali će otpuštati nekompatibilne čestice i ione u fiziološko okruženje. Također, vijek trajanja samog implantata se određuje prema otpornošću na trošenje, u najvećem broju slučajeva radi se o abraziji. Ako materijal ima visoku sklonost prema trošenju u vrlo kratkom periodu doći će do labavljenja implantata, a posljedično i do puknuća [3]. Slika 1 prikazuje područje potencijalnog djelovanja tribokorozijkog mehanizma.



Slika 1. Područje djelovanja tribokorozijkog mehanizma na implantatu zgloba kuka [4]

Područje označeno isprekidanom linijom se odnosni na ono u kojem je moguća prisutnost tribokorozijkog mehanizma djelovanja.

2.4. Mogućnost sterilizacije implantata

Implantacija materijala u obliku implantata zgloba kuka ili korištenje instrumenata prilikom operacije zahtjeva da korištena sredstva budu sterilizirana. U principu primarni cilj je ukloniti sve štetne žive organizme u vidu virusa i bakterija s materijala koji se nastoje implantirati u ljudski organizam. Uspjeh sterilizacije na implantatima ili instrumentima moguće je odrediti pomoću granice sterilizacije (eng. *Sterility Assurance Limit,* kratica SAL). Drugim riječima, granica sterilizacije pokazuje vjerojatnosti da neki implantat ili instrument ostane nesterilan iako je postupak sterilizacije proveden. Granica prihvatljivosti je svega jedan na milijun implantata. Postupak sterilizacije moguće je provesti s tri metode: sterilizacije etilen oksidom, sterilizacija gama zračenjem i parna sterilizacija. Izbor metode ponajprije ovisi o svojstvima biomaterijala koji se koristi u svrhu implantata, ali ovisi i o ekonomskim faktorima [5].

Prva metoda koja se koristila u svrhu sterilizacije implantata i opreme od gore navedenih metoda je parna sterilizacija. Postupak provođenja parne sterilizacije je zapravo izlaganje implantata ili opreme zasićenoj vodenoj pari u uvjetima visokog tlaka i temperature. Temperature koje se primjenjuju u ovoj metodi iznose otprilike 120 °C, a trajanje samog postupka je oko 15 do 20 minuta. S obzirom na uvjete provođenja ove metode jasno je da nije prihvatljiva za polimerne materijale već se isključivo koristi za metalne implantata i opremu. Pogodnosti ove metode su netoksičnost, brzina, jednostavnost i efikasnost. Sljedeća metoda sterilizacije koja se primjenjuje za široki raspon materijala je sterilizacija etilen oksidom. Postupak ove metode predstavlja izlaganje implantata ili opreme čistom etilen oksidu ili smjesi etilen oksida i razrjeđivača u uvjetima niske temperature. Temperature pri kojima se implantat ili oprema izlažu etilen oksidu iznose 30 do 60 °C, a trajanje samog postupka je u širokom rasponu od 2 do čak 48 sati. Iako je ova metoda primjenjiva za široki spektar materijala s obzirom na uvjete provođenja ipak ima neke velike nedostatke. Etilen oksid je zapravo toksičan za organizam, također može uzrokovati kancerogeno djelovanje unutar organizma i u kontaktu s eritrocitima djeluje razarajuće na njih same. Veliki nedostatak je i njegova eksplozivnost u djelovanju sa zrakom. Prema navedenom potrebno je oprezno i pažljivo rukovati s etilen oksidom kao sredstvom za sterilizaciju. Posljednja metoda sterilizacije opreme i implantata koja se koristi u praksi je sterilizacija djelovanjem gama zračenja. Postupak sterilizacije ove metode temelji se na ionizirajućem djelovanja gama zraka pri čemu je izvor zraka izotop kobalta Co – 60. Princip je da se implantata ili oprema koju je potrebno sterilizirati postave ispred izvora te se izlože potrebnoj dozi zračenja između 25 do 40 kGy. Velika prednost ove metode je široki raspon materijala koji se može podvrgnuti

ovakvom načinu sterilizacije, uključujući i neke polimere. Međutim, postoje određeni polimeri na kojim nije moguće postići sterilizaciju putem gama zračenje primjerice politetrafloutetieln (PTFE). Njegova velika osjetljivost na gama zračenje ne dopušta mu sterilizaciju ovom metodom. Poseban slučaj čini i polimer visokomolekularni polietilen (eng. *Ultra-high-molecular-weight polyethylene*, kratica UHMWPE) gdje treba pripaziti na uvjete sterilizacije ovom metodom. Prilikom sterilizacije gama zračenjem UHMWPE – a potrebno je imati inertnu atmosferu u obliku dušika ili argona ili čak postupak provoditi u vakuumu. Razlog tome je oksidacijsko djelovanje na navedenom polimeru koje uzrokuje gama zračenje ako se radi o normalnoj atmosferi. Izbjegne li se korištenje inertne atmosfere u ovom slučaju posljedice dovode do krhkosti i delaminacije UHMWPE polimera [5].

3. TITAN I NJEGOVE LEGURE

3.1. Kratka povijest titana

Na području Velike Britanije 1791. godine otkriven je element titan. Otkrio ga je svećenik i geolog William Gregor promatrajući crni pijesak. Analizirajući pijesak ustvrdio je da se radi o dvije komponente odnosno dva metalna oksida. Jedan od oksida je bio željezni i njim je pravdao magnetičnost koju je pijesak pokazivao. Drugi oksid je do tada bio nepoznat. Novootkriveni odnosno do tada nepoznati metalni oksid se prvotno nazvao gregorit prema istraživaču. Međutim, neovisno o tom otkriću, samo nekoliko godina kasnije ponovno je otkriven isti taj metalni oksid. Godine 1795. otkrio ga je njemački znanstvenik Martin Heinrich Klaproth te mu dao naziv titan koji se i danas koristi. Obojica istraživača nisu uspjeli sinterirati čisti titan budući da je njega bilo gotovo nemoguće izdvojiti iz metalnog oksida. Postupak kojim se pokušavao izdvojiti čisti titan je bilo zagrijavanje s ugljenom. Zagrijavanjem se eliminirao kisik, ali titan je na sebe vezao ugljik stvarajući novi spoj titanov karbid. Konačno 1910. godine u kompaniji General Electric dobiven je čisti titan. Radilo se postupku zagrijavanja titanovog tetraklorida i metalnog natrija u uvjetima visokog tlaka i zatvorene posude [6].

Titan kao takav je u drugoj polovici 20. stoljeća našao vrlo široku primjenu zbog svojih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstva. Svojstva titana i njegova primjena s naglaskom u biomedicini bit će detaljno objašnjena sljedećim poglavljima.

3.2. Svojstva, sastav i mikrostruktura titana i njegovih legura

Titan je vrlo raširen kemijski element u prirodi gdje se pojavljuje kao rutil (TiO_2) i ilmenit ($FeTiO_3$). U prirodi se nalazi u obliku stabilnog metalnog oksida što potvrđuje činjenicu da je titan i kisik teško razdvojiti. Najveća nalazišta titana su u Norveškoj, Rusiji, Australiji i Kanadi. Titan se zbog svojih svojstava posebice biokompatibilnost upotrebljava u širokom području biomedicine, a ponajviše u dentalnoj medicini te za implantate zgloba kuka. Budući da je naglasak ovog rada na upotrebi za endoproteze kuka detaljnije će biti opisano to područje primjene. Osim biokompatibilnosti, titan i njegove legure prepoznatljive su po svojstvima visoke otpornosti na umor i puzanje, malu toplinsku rastezljivost i veliku korozijsku postojanost u različitim agresivnim sredinama [7].

Pregled osnovnih podataka o mehaničkim i fizikalnim svojstvima titana dani je u tablici 3.

Tablica 3. Fizikalna i mehanička svojstva titana [6]

Gustoća, ρ	kg/m^3	4500
Talište, T	°C	1670
Modul elastičnosti, E	N/mm^2	110000
Toplinska rastezljivost, α	10^{-6}/K	9
Vlačna čvrstoća, R_m	N/mm^2	250 do 700
Istezljivost, ε	%	>10

Korištenje titana odnosno titanovih legura kao biomedicinskih materijala ušlo je u primjenu znatno kasnije nego drugi metalni materijali koji se i danas koriste. Ono što je svakako prednost ovih legura vidi se iz svojstava titana. Titanove legure u odnosu na druge materijale prednjače po niskom modulu elastičnosti, odličnoj biokompatibilnosti i relativno visokoj specifičnoj čvrstoći. Međutim, glavni nedostatak titanovih legura je lošija tribološka postojanost u odnosu na nehrđajuće čelike i Co-Cr legure koje se koriste. Tablicom 4 dan je pregled prednosti i nedostataka metalnih materijala u odnosu jedne na druge koji se danas najviše upotrebljavaju za izradu implantata kuka [8].

Tablica 4. Prednosti i nedostatci biokompatibilnih materijala za implantat kuka [8]

	Prednosti	Nedostatci
Titan i njegove legure	• niski modul elastičnosti • niska toksičnost • visoka specifična čvrstoća • odlična biokompatibilnost	• lošija tribološka postojanost
Nehrđajući čelik	• otpornost na trošenje • visoka specifična čvrstoća • jeftin	• osjetljivost na rupičastu koroziju
Co-Cr legure	• dobra otpornost na koroziju, umor i trošenje	• sadrže toksični nikal koji uzrokuje alergijske reakcije

S obzirom na stabilnost mikrostrukture pri sobnoj temperaturi i djelovanju legirnih elementa na α/β prekristalizaciju postoji podjela titanovih legura. One se mogu sistematizirati u tri skupine, a to su: α-legure, β- legure i (α + β) - legure. Prisutnost različitih faza producira različita svojstva na temelju kojih se legure i primjenjuju. Ukoliko se radi o primjeni u biomedicinskom području još od kraja 20. i početka 21. stoljeća najviše je bio zastupljen komercijalno čisti titan i njegova Ti – 6Al – 4V legura. Komercijalno čisti titan poznat je po oznaci CP, a sastoji se od jednofazne α mikrostrukture. Takav CP titan u svom sastavu sadrži nisku količinu željeza, dušika i kisika, dok je ukupna vrijednost ostalih elemenata koje sadrži do 0,7 %. Razlike u sastavu nisu izražajne, ali su strogo definirane pa se prema tome titan pojavljuje u 4 osnovna sastava koji se shodno sastavima označavaju brojevima od 1 do 4. Porastom broja sastava raste udio kisika koji ima posljedicu povećanja vrijednost vlačne čvrstoće čistog titana. Tablicom 5 dani su kemijski sastavi svakog pojedinog sastava CP titana. Također, komercijalno čisti titan posjeduje bolju otpornost prema koroziji u usporedbi s legurama titana [1].

Tablica 5. Kemijski sastav 4 sastava CP titana [1]

Kemijski elementi, %	**C**	**N_2**	**H_2**	**O_2**	**Fe**	**Ti**
Sastav 1	0,10	0,015	0,03	0,18	0,20	99,475
Sastav 2	0,10	0,015	0,03	0,25	0,30	99,305
Sastav 3	0,10	0,015	0,05	0,35	0,30	99,185
Sastav 4	0,10	0,015	0,05	0,50	0,50	98,835

Prvenstvena primjena CP titana je u dentalnoj medicini iako se koristi i u ortopediji u obliku žičanih mreža koje služe kao porozne prevlake na površini umjetnih zglobova. Proizvodnjom prvog sastava dobije se upravo spomenuta žičana mreža (slika 2).



Slika 2. Mrežica od CP titana na femoralnom dijelu implantat [9]

Kemijski sastav 3 i 4 koriste za izradu zglobne čašice kuka zbog njihove veće čvrstoće. Najpoznatija titanova legura koja se primjenjuje u biomedicinskom području je Ti – 6Al – 4V. Prema mikrostrukturi spada u skupinu ($\alpha + \beta$) - legura. Mikrostruktura te legure koja je naknadno toplinski obrađena prikazana je slikom 3 [1].



Slika 3. Mikrostruktura legure Ti - 6 Al – 4V [7]

Slikom 3 prikazana je mikrostruktura navedene legure koja je žarena pri 705 °C u trajanju od dva sata i potom je hlađena na zraku. Iz prikaza se jasno uočavaju dvije faze. Svjetliju fazu čine α - primarni kristali, dok tamnija područja čine matricu odnosno β - fazu. Legura se odlikuje izvanrednom kombinacijom mehaničkih svojstava, otpornosti prema koroziji i biokompatibilnosti što je čini najprikladnijim biomedicinskim metalnim materijalom. Slika 4 prikazuje endoprotezu kuka načinjenu od Ti – 6Al – 4V legure [7].



Slika 4. Endoproteza kuka načinjena od Ti – 6Al – 4V legure [10]

Usprkos svim prednostima, nakon određenog vremena u eksploataciji pokazale su se negativne strane ove legure. Nedostatci su zahtijevali zamjenu ili modifikaciju legure. Razlozi promjene su bili sljedeći: modul elastičnosti ove legure je znatno viši nego što je modul elastičnosti kosti. Prema tome potrebno je bilo smanjiti modul i težiti što nižim vrijednostima. Međutim, ključni problem je toksičnost vanadija i aluminija za ljudski organizam. Istraživanja tijekom prošlog stoljeća su pokazala da bi se trebala koristiti zamjena za ova dva elemenata, budući da djeluju izrazito nepovoljno. Ideja koja je uslijedila temeljila se je na zamjeni elemenata aluminija i vanadija s niobijem, tantalom i cirkonijem jer su ovi elementi značajno niže toksičnosti. Shodno tome, u SAD-u je sinterirana legura β- tipa odnosno Ti-13Nb - 13Zr. Ova legura odlikuje se nižim vrijednostima modula elastičnosti i višom čvrstoćom u odnosu na već spomenutu najpoznatiju leguru Ti - 6Al - 4V. Izuzev toga titanove legure su općenito niže tvrdoće što posljedično znači nižu otpornost na trošenje. Zbog toga je nužno modificiranje površina legura nekim od postupaka inženjerstva površina. Najčešće se radi o postupcima implementacije ionima [1].

3.3. Kemijska postojanost titana i njegovih legura

Elektrokemijska pasivizacija titana najlakša je za provesti u odnosu na druge tehničke materijale. Titan se odlikuje odličnom kemijskom postojanosti u agresivnim sredinama poput anorganskog kiselog i lužnatog medija. Zatim, odličnu otpornost na koroziju pokazuje i u

atmosferskim uvjetima, morskoj i slanoj vodi te otopinama mnogih soli. Međutim, titan ipak korodira u neoksidirajućim anorganskim kiselinama srednjih koncentracija osobito pri povišenoj temperaturi. Također, u vrelim koncentriranim otopinama organskih kiselina te u vrućim koncentriranim otopinama jakih lužina, u talinama klorida, fluorida i hidroksida. Moguća je pojava korozije uz eksploziju do koje dolazi trenjem u dimećoj nitratnoj kiselini.

Osim navedenog titan i njegove legure ipak pokazuju otpornost na oksidaciju, galvansku koroziju, erozijsku koroziju te zamor uslijed korozije. S druge strane, potencijalni oblici korozije kod titana su rupičasta (slika 5) i korozija u procjepu koja se često pojavljuje uz prisutnost mravlje, oksalne, octene i kloridne kiseline srednje koncentracije [11].



Slika 5. Pojavni oblik rupičaste korozije na titanovoj leguri [11]

Ako se radi o kontaktnoj koroziji titan je korozijski postojan jer je često plemenitiji metal od onog drugog metala u galvanskom članku. Uglavnom se radi o kontaktu s aluminijem, magnezijem ili cinkom. Tako da u slučaju korozije titan će ostati zaštićen, a onaj manje plemenitiji metal po elektrodnom potencijalu će stradati. Pravilnim konstruiranjem, električnom izolacijom titana, smanjenjem omjera površine katoda/anoda, katodnom zaštitom te inhibitorima može se izbjeći galvanska korozija. Što se tiče napetosne korozije titana i njegovih legura moguća je pojava u specifičnoj okolini. Prva uočena takva pojava bila je u dimećoj nitratnoj kiselini. Pukotine su napredovale interkristalno u suhim uvjetima. No, male količine vode su zaustavile reakciju. Sve titanove legure su podložne napetosnoj koroziji u ovim uvjetima [11].

4. NEHRĐAJUĆI ČELICI

Prethodno je spomenuto kako nehrđajući čelici čine isto jednu od skupina materijala koji se koriste u biomedicinskom području. Preciznije govoreći primjenjuju se u ortopedskim i dentalnim implantatima. Nehrđajući čelici su iznimno velika skupina materijala i dakako da nisu svi pogodni za navedenu primjenu. Ako se radi o implantatima kuka tada se koriste austenitni i precipitacijski očvrsnuti čelici. Ostale vrste čelika poput ugljičnih, nelegiranih i ostalih legiranih čelika nisu pogodni za ovu vrstu primjene. Razlog njihovog problema primjene je korozijska nepostojanost u otopinama koje sadrže određene količine kisika [12].

4.1. Kratka povijest nehrđajućih čelika

Korozijska otpornost željezo – krom legura otkrivena je 1821. godine od strane francuskog istraživača Pierrea Berthiera. Budući da su Fe - Cr legure pokazivale znatno veću otpornost na pojedine kiseline počeli su se upotrebljavati za izradu kuhinjskog pribora. Kroz period 19. stoljeće bilo je nezamislivo proizvesti leguru koja ima niski sadržaj ugljika, a visoki sadržaj kroma. Prema mogućnostima koje su tada bile u opticaju proizvodile su se krhke legure. Njihova krhkost je bio glavni nedostatak za širu upotrebu. Iscrpnim istraživanjima godine 1875. francuz Brustlein shvaća značenje niskog udjela ugljika te dolazi do toga da u nehrđajućim čelicima treba biti oko 0,15 % C. Tek nekoliko desetaka godina kasnije 1911. godine Leon Guillet proizveo je nehrđajući čelik kakav se i danas koristi. Prvi austenitni čelik patentiran je 1912. godine od strane Benno Straussa i Eduarda Maurera. Austenitni čelici su skupina nehrđajućih čelika koja se danas najviše proizvode. Čak 70 % svjetske proizvodnje čelika otpada na austenitne čelike. Budući da je naglasak ovog rada stavljen na primjenu materijala za implantate kuka u nastavku su detaljno objašnjeni austenitni čelici koji se upotrebljavaju za navedenu primjenu [13].

4.2. Svojstva, sastav i mikrostruktura austenitnih čelika

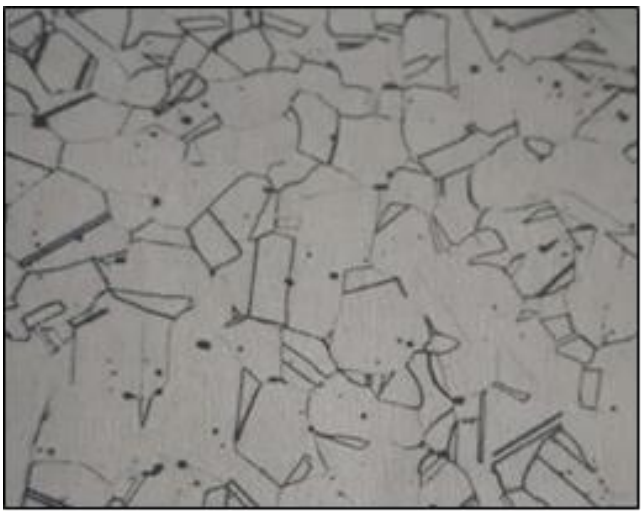
Austenitni čelici su visokolegirani čelici s gamagenim elementima. Gamageni elementi proširuju područje austenita sve do normalnih temperatura. U ovom slučaju radi se o legiranju s kromom (Cr), niklom (Ni), manganom (Mn) i molibdenom (Mo).

Prema navedenim elementima karakteristike kemijskog sastava su sljedeće [7]:

- maseni udio kroma treba biti viši od 18 % da bi se ispunio uvjeti korozijske otpornosti

- maseni udio nikla također treba biti što viši (preporuka viši od 8 %) da bi prevladao djelovanje kroma budući da on proširuje feritno područje, dok nikal austenitno
- maseni udio ugljika što niži jer se izbjegava stvaranje kromovog karbida i povećava otpornost na interkristalnu koroziju
- dodatno legiranje s elementima poput titana (Ti), niobija (Nb) i tantala (Ta) ima efekt stabilizacije kod opasnosti od interkristalne korozije.

Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika prikazana je slikom 6.



Slika 6. Mikrostruktura austenitnog čelika [7]

Iz kemijskog sastava i mikrostrukture proizlaze sljedeća svojstva [7]:

- nemagnetičnost
- oblikovljivost u hladnom stanju
- zadovoljavajuća žilavost pri niskim temperaturama
- dodatno legiranje s Mo, W i V pokazuje dobru otpornost na puzanje pri temperaturama višim od 600 °C
- otpornost na anorganske i organske kiseline, soli i lužine
- ovisno o uvjetima podložnost interkristalnoj koroziji.

Prema opisanom sastavu i svojstvima austenitnih nehrđajućih čelika oni koji se koriste za implantate kuka su: EN X2 CrNiMo 17 13 2 (AISI 316 L), zatim EN X2 CrNiMo 18 12 3 (AISI 317) i EN X10 CrNiTi 18 10 (AISI 321). Nadalje, ako se radi o precipitacijski očvrsnutom čeliku čija je primjena rjeđa onda se koristi čelik EN X5 CrNiCuNb 16 4 (AISI 630). Kemijski sastavi navedenih čelika prikazani su tablicom 6 [12].

Tablica 6. Kemijski sastav čelika koji se upotrebljavaju za implantate kukova [12]

Kemijski elementi, %	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	Nb	C	Fe
EN X2 CrNiMo 17 13 2 (AISI 316 L)	16 do 18,5	10 do 14	2 do 3	-	-	-	<0,03	ostalo
EN X2 CrNiMo 18 12 3 (AISI 317)	17,5 do 20	11 do 15	3 do 4	-	-	-	<0,08	ostalo
EN X10 CrNiTi 18 10 (AISI 321)	17 do 19	9 do12	-	0,3 do 0,7	-	-	<0,08	ostalo
EN X5 CrNiCuNb 16 4 (AISI 630)	15 do 17	3 do 5	-	-	3 do 5	5xC do 0,45	<0,07	ostalo

4.3. Kemijska postojanost austenitnog nehrđajućeg čelika

Austenitni čelici kao što je već navedeno imaju veliku otpornost na koroziju. Međutim, u nekim uvjetima ipak gube svoje antikorozivno djelovanje i pojavljuju se pojedini korozijski oblici. Primjerice; austenitni čelici tipa Cr – Ni – Fe izloženi su kontaktnoj, interkristalnoj koroziji i pojavi jamičaste korozije odnosno „*pittinga*“ [12].

Veliku ulogu u korozijskoj postojanosti austenitnih čelika ima krom. Na površini čelika stvara se pasivizirajući sloj kromova oksida koji je nepropusan i elektrootporan. Kao takav štiti čelik od korozije. Važno je shvatiti da udio ugljika ne smije biti veći od 0,03 % zato što se ugljik veže za krom i tvori kromove karbide. Nastajanjem spomenutih karbida koji se najčešće izlučuju po granicama zrna osiromašuje se područja uz granice kromom što posljedično smanjuje korozijsku otpornost. Ako dođe do izlučivanja karbida po granicama zrna pojavljuje se interkristalna korozija. Osim interkristalne korozije javljaju se nepravilnosti u kristalnoj rešetci i to naravno utječe na mehanička svojstva [7].

Pojava kontaktne korozije kod austenitnih nehrđajućih čelika prisutna je i u ortopedskoj kirurgiji. Uvjeti koji su potrebni za ovaj pojavni oblik je da se radi o dva dijela implantata koja su u kontaktu. Dakako oni moraju biti u mediju odnosno elektrolitu i tako se stvara

galvanski članak. Ona legura koja je manje plemenitija odnosno nižeg elektropotencijala će korodirati. Radi li se o monolitnim implantatima ovaj oblik korozije nije moguć [7].

Naravno uslijed prevelikog promjenjivog naizmjeničnog opterećenja može doći do umora materijala. Ukoliko se promatra femoralni dio proteze zgloba kuka zaključuje se da je tu najveće opterećenje. Umor materijala uzrokuju razni uključci i nepravilnosti u kristalnoj rešetci koji se u određenom trajanju dosegnu kritičnu veličinu i uzrokuju lom. Da bi se izbjegle takve nepoželjne nepravilnosti u strukturi koje uzrokuju inicijalne pukotine čelik EN X10 CrNiTi 18 10 (AISI 321) tali se u vakuumu [12].

5. KOBALT – KROM LEGURE (Co – Cr)

Primjena kobalt – krom legura u endoprotetci kuka nešto je novijeg datuma od već opisanih biomaterijala. Najčešće kada je riječ o Co - Cr legurama radi se o modularnim endoprotezama.

5.1. Kratka povijest kobalt – krom legura

Godine 1900. započinje razvoj Co - Cr legura koji je pokrenuo američki proizvođač automobila Elwood Hayens. On je prvi sinterirao Co - Cr leguru, zatim je za svoje otkriće 1907. godine dobio patent od strane SAD – a. Otkrivena legura sadržavala je i druge kemijske elemente osim spomenutog kobalta i kroma. Unutar sastava nalazili su se visokotaljivi metali odnosno molibden, volfram, vanadij, aluminij i ostali. Hayens je kroz svoja istraživanja kombinirao različite sastave kako bi dobio željena svojstva. Zatim je otkrio korozijsku postojanost Co - Cr legura u kloridnim otopinama. Najpoznatija Haynesova legura koja se i danas koristi poznata je pod trgovačkim nazivom *Stellite* [14].

Nadalje, 1930. godine legure su sveopće prihvaćene i počinju se primjenjivati u području biomedicine. Naravno, došlo je i do promjene sastava shodno području primjene. Zbog navedene primijenjene legure su bile poznate pod trgovačkim nazivom *Vitallium*. Prvi veliki operacijski zahvat s implantatom načinjenim od Co - Cr legure datira 1960. godine. Zahvat je vezan za ugrađivanje prvog protetskog srčanog zaliska čija je trajnost bila oko 30 godina. Time su se potkrijepile premise da je Co - Cr legura izvrstan biomaterijala za implementaciju u ljudski organizam [15].

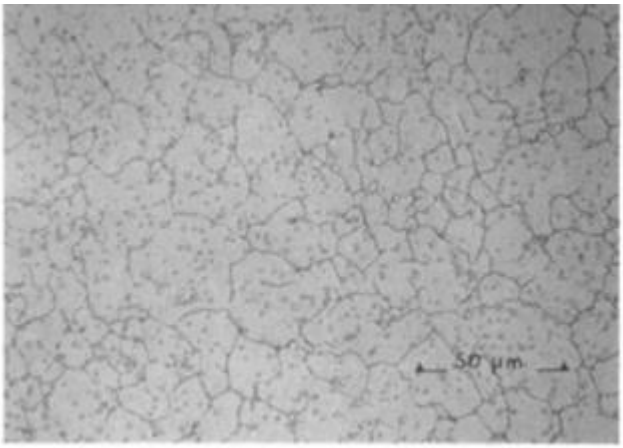
5.2. Svojstva, sastav i mikrostruktura kobalt – krom legura

Najpoznatija skupina kobaltovih legura su superlegure. Značenje superlegura se odnosi na višekomponentne sustave čija je baza ili od nikla ili u ovom slučaju od kobalta. Ako se radi o kobaltovim superlegurama onda u većem udjelu je prisutan krom, a u manjim visokotaljivi metali. Općeniti sastav takve kobaltove superlegure dan je tablicom 7.

Tablica 7. Općeniti sastav Co – Cr superlegura [7]

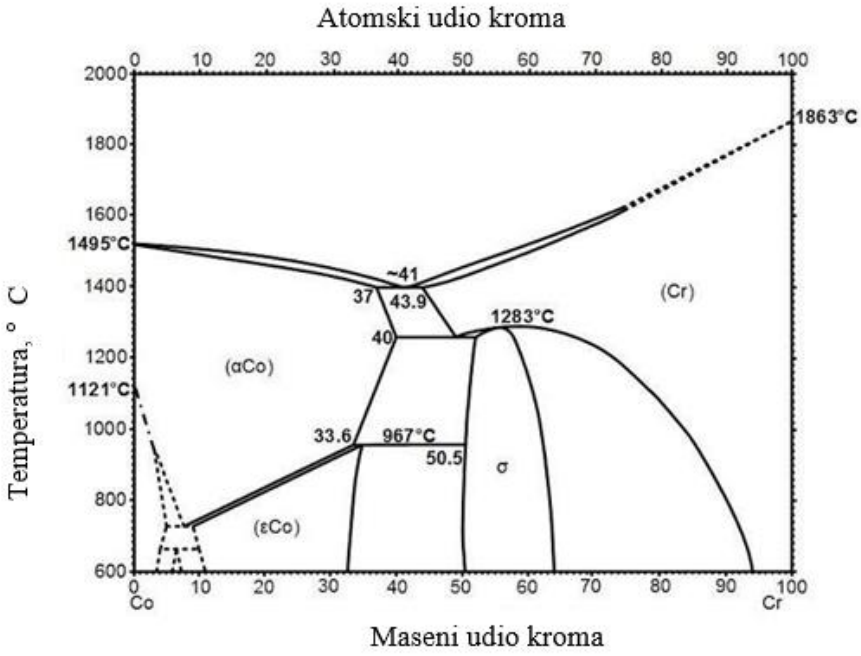
Kemijski elementi:	Co	Cr	Fe	Ni	C
Udjeli, %	30-65	15-30	0-20	0-32	do 1,1

Mikrostruktura Co – Cr legure je prikazana slikom 7.



Slika 7. Mikrostruktura Co – Cr legure [16]

Kobalt kao element pokazuje dvije alotropske modifikacije, a to su FCC i HCP. FCC (eng. *face-centered cubic*) modifikacija je kubično plošno centrirana α - modifikacija, dok HCP (eng. *hexagonal close packed*) je stabilna heksagonska ε - modifikacija. Ravnotežni dijagram Co – Cr legura te prijelaz iz jedne faze u drugu prikazuje slika 8.



Slika 8. Ravnotežni dijagram kobalt – krom legura [17]

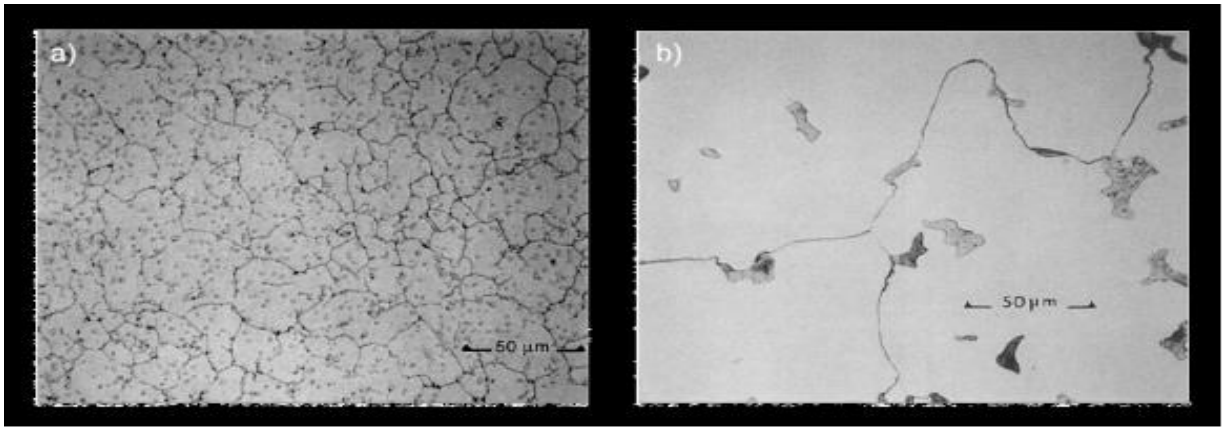
Hlađenjem s temperature tališta koja u sustavu kobalt-krom legure iznosi 1495 °C u primarnoj kristalizaciji nastaje plošno centrirana α-modifikacija odnosno α-kobalt. Daljnjim hlađenjem ispod temperature 417 °C prekristalizacijom α-kobalta nastaje stabilna heksagonska modifikacija odnosno ε-kobalt. Mehanizam prekristalizacije analogan je martenzitnoj pretvorbi odnosno odvija se vrlo sporo i bez difuzije. Slobodna energija za faznu transformaciju HCP rešetke u FCC rešetku iznosi oko 500 J/mol, a za inverznu transformaciju FCC rešetke u HCP iznosi oko 360 J/mol, što je objašnjeno pojavom izražene histereze Kod kobalt-krom legura sa udjelom kroma između 55 % i 65 % na temperaturi nižoj od 1283 °C u mikrostrukturi nastaje σ (sigma) faza. σ- faza je primarna čvrsta otopina kobalta u kromu koja je tvrda i krhka te kao takva ima nepovoljan utjecaj na mehanička svojstva [7]. Nakon objašnjenog faznog dijagrama važno je nabrojati koja sve svojstva karakteriziraju kobalt – krom legure. Shodno tome, svojstva ovog materijala su sljedeća [7]:

- visoka tvrdoća
- visoka specifična čvrstoća
- visoka granica tečenja
- slabija duktilnost
- otpornost na trošenje
- otpornost na koroziju
- dobra biokompatibilnost
- livljivost.

Budući da je naglasak ovog diplomskog rada na korozijskoj postojanosti u nadolazećim potpoglavlju bit će dan detaljan opis tog svojstva kobalt – krom legura. Bitno je za naglasiti da se za izradu medicinskih implantata koriste sljedeće kobalt – krom legure: ASTM F75 *Haynes-Stellite 21*), F799 (Co-Cr-Mo), F562, F75 i F799. Navedene legure posjeduju sličan kemijski sastav odnosno sadržavaju 58 do 70 % kobalta te 26 do 30 % kroma. Međutim, navedene legure imaju i različitosti u načinu obrade. Kobalt – krom legure se mogu obraditi lijevanjem ili kovanjem što posljedično utječe i na njihova svojstva. Pogleda li se kemijski sastav spomenutih legura ističe se legura oznake F562. Njena prepoznatljivost je po većem udjelu kobalta i kroma uz značajni dodatak nikla. Prema prethodno navedenom, u nastavku će se opisati najčešće korištene kobaltove legure korištene u izradi implantata zgloba kuka [3].

5.3. Co – Cr – Mo legura

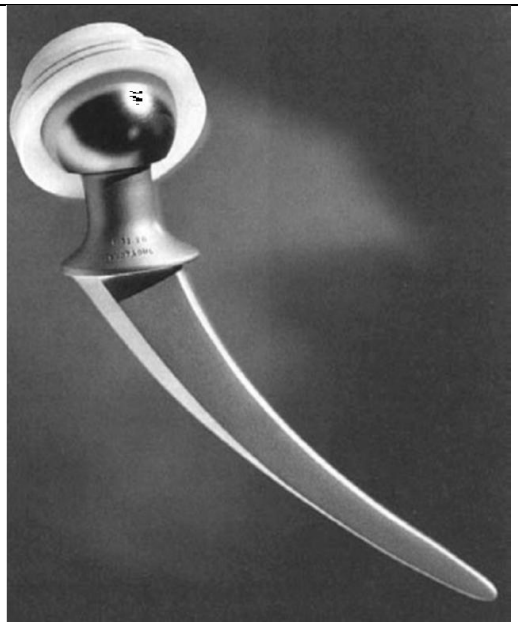
Co – Cr – Mo legura jest legura oznake F75 te je njena prvotna primjena bila u svemirskoj tehnici, a potom se počela koristit u biomedicinskom području. Razlog upotrebe ove legure za izradu implantata temelji se na njenoj otpornosti u kloridnom mediju kakav je i u ljudskom organizmu. Postojanost legure F75 u navedenoj okolini postiže se zahvaljujući spontanom stvaranju pasivnog oksidnog filma (uglavnom Cr_2O_3) . Međutim, molibden je također element koji utječe na povećanje korozijske postojanosti na način da usitnjava zrno i tako očvršćuje leguru. Od dodataka ovoj leguri se još dodaje nikal za poboljšanje livljivosti, iako postoji uvjeti da udio nikla mora biti manji od 1 %. Razlog tome je toksičnost nikla za ljudski organizam ako dođe do oslobađanja metalnih iona. Livljivost se može poboljšati i dodatkom ugljika u iznosu 0,2 do 0,3 %. Ugljik djeluje na način da snižava temperaturu tališta za aproksimativnu vrijednost od 100 °C. Međutim ugljik ima i ulogu poboljšavanja tribooloških svojstava ove legure. Ugljik omogućava da se kobalt i krom izluče po granicama zrna α - faze u obliku karbida, time se povećava tvrdoća, a posljedično se i oblikuju dobra tribološka svojstva. Metoda oblikovanja koja se koristi za opisanu leguru je precizni lijev. Prilikom lijevanja dolazi do klasičnih ljevačkih mikrostrukturnih pogrešaka gdje se mogu izlučiti intermetalni spojevi umjesto spomenutih karbida. Ova pojava ima dva negativna efekta. Prvo dolazi do pada zasićenosti matrice kromom čime se smanjuje nastanak pasivnog oksidnog filma na površini i to pogoduje korozijskom djelovanju. Drugi potencijalni problem koji može nastati je rast razlike elektropotencijala među fazama što također smanjuje korozijsku postojanost. Osim navedenih pogrešaka još se javlja i pojava pora, pogrubljenje zrna što degradira samu čvrstoću. Potencijalno rješenje opisane problematike je primjena druge tehnologije oblikovanja. Radi se o skupljoj, ali učinkovitijoj metodi metalurgije praha. Jedan od najčešće odabranih postupaka ove metode je vruće izostatsko prešanje (eng. *Hot issostatic pressing*, kratica HIP). Rezultat korištenja ove tehnologije daje oblikovanu leguru veće izdržljivosti i čvrstoće u odnosu na lijevanu leguru. Također, važno je napomenuti da iako ljevačke legure imaju bolju tribološku postojanost ipak imaju veću sklonost prema koroziji, pogotovo koroziji u procjepu i rupičastoj koroziji [18]. Na slici 9 su prikazane mikrostrukture s obzirom na navedene načine oblikovanja Co – Cr – Mo legure.



Slika 9. Mikrostruktura legure F75 pod a) dobivena metalurgijom praha i b) lijevanjem [5]

5.4. Co – Ni – Cr – Mo legura

Novija legura koja se koristi pri izradi visoko opterećenih endoprotetskih implantata je legura oznake F562. Navedena legura je u sastavu osim kobalta i kroma sadržava u većim udjelima i nikal i molibden. Spomenuta legura u literaturi je još poznata pod oznakom MP35N, gdje se dio oznake MP odnosi na njenu višefaznu prirodu (eng. *multi phase*). Svojstva po kojima je prepoznatljiva ova legura su svakako visoka čvrstoća, duktilnosti i korozijska otpornost posebice na napetosnu koroziju. Budući da je već gore rečeno kako sastava definira svojstva, ova legura posjeduje udio kobalta u udjelima od 29 do 38,8 %, zatim ga prati nikal s udjelom od 33 do 37 % uz već spomenute manje udjele kroma i molibdena. Već istaknuta visoka čvrstoća nije samo uzrokovana sastavom već i mikrostrukturnim promjenama. Kombinacija toplinske obrade i hladne deformacije rezultira dobivanjem najčvršćeg materijala za medicinske primjene posebice za zamjenu zgloba kuka kao što je i prikazano slikom 10 [5].



Slika 10. Sklop endoproteze kuka s femoralnom glavom od Co-Ni-Cr-Mo legure [3]

5.5. Kemijska postojanost kobalt – krom legura

Otpornost na koroziju je ključno svojstvo kod izbora legura pri primjeni u agresivnim sredinama. Razlog kemijske postojanosti kobalt - krom legura temelji se na spontanom stvaranju vrlo tankog pasivnog oksidnog filma na površini. U najvećoj mjeri pasivni oksidni film sastoji se od kromovog (III) oksida odnosno Cr_2O_3. Formiranjem pasivnog sloja postiže se ravnoteža između elektrokemijskih reakcija oksidacije i redukcije na površni metala. Pasivni film na taj način štiti leguru od otapanja metalnih iona u agresivnom okolišu. Također, u normalnim uvjetima dolazi i do obnove oksidnog sloja. Međutim, kada se radi o uvjetima unutar živog organizma (lat. *in vivo*) ne samo da može doći do otapanja metalnih iona već se sprječava obnova oksidnog sloja. Primjerice dolazi do mikro gibanja površina modularnih komponenti zbog cikličkog opterećenja na sučelje komponenti. Time dolazi do mehaničkog oštećenja sloja koji je poznat pod nazivom tarna korozija. Nadalje uglavnom se kod ovih legura događa korozija u procjepu u uvjetima bez kisika gdje se stvara kiseli medij. Tako kombinacijom mehaničkih oštećenja i korozijskih mehanizama dolazi do uništenja kobalt – krom legure [18].

6. PRIMJENA U ENDOPROTETICI ZGLOBA KUKA

Područje endoprotetike kuka je vrlo široko i danas kada se radi o operacijama zamjene kuka zapravo se radi o rutinskim zahvatima. Međutim, u prošlosti nije bilo tako jednostavno izvesti zamjenu zgloba kuka i pri tome se nailazilo na niz problema. Povijesni pregled prikazuje na koje probleme se nailazilo prilikom razvoja endoproteze kuka koja se i danas koristi.

6.1. Povijesni pregled razvoja proteze zgloba kuka

Godine 1938. u Londonu je provedena prva operacija zamjene kuka od strane londonskog kirurga Philipa Wilesa. Prva proteza koja se ugradila sastojala se od metalnog acetabuluma koji je bio direktno vezan za zdjelicu, dok su vijci pričvršćeni za pločicu učvršćivali femoralnu komponentu. Nažalost, ova ideja u svojoj primjeni nije dugo opstala. Zbog velikog trenja koji se postiglo između navedenih komponenti došlo je do labavljenja, ali i trošenja. Nastale metalne čestice kao produkt trošenja uzrokovale se velike tegobe za pacijente. Slikom 11 prikazuje se prva cjelokupna proteza kuka [19].

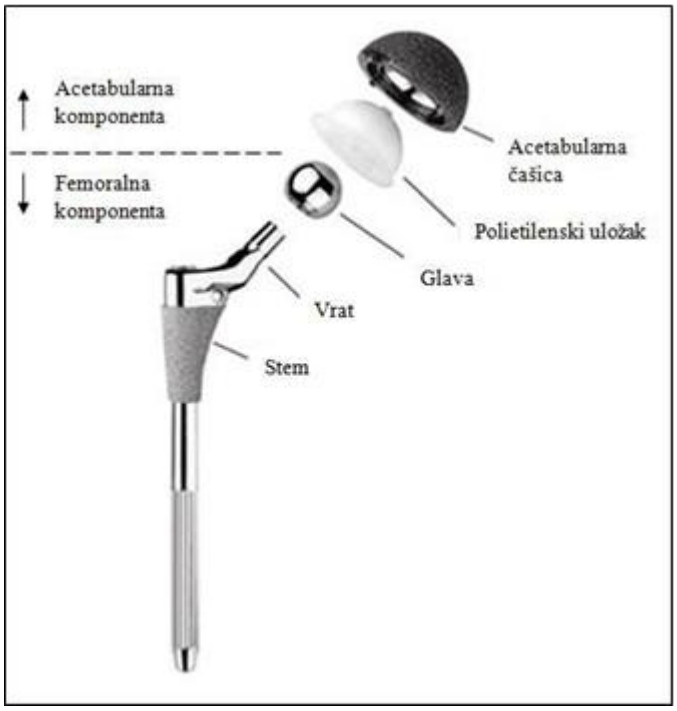


Slika 11. Charnelyijev dizajn proteze koji se sastoji od glave, vrata i stema [19]

Iz slike 11 zorno se uočava kako je Charnelyjeve proteza izgledala na kraju. Sastoji se od femoralne komponente s blago zakrivljenim stemom koji je napravljen od nehrđajućeg čelika. Zatim, acetabularnu komponentu čini polietilenska čašica za koju se koristi polietilen visoke gustoće i metalna glava [19].

6.2. Vrste endoproteza kuka

Postoji nekoliko podjela endoproteza zgloba kuka. Prije svega, vrste endoproteza se dijele s obzirom na dio koji nadomještaju. Shodno tome, dijele se na parcijalne i cjelokupne endoproteze zgloba kuka. Parcijalne kao što sam naziv upućuje nadomještaju samo djelomično zglob kuka. Došlo je do razvoja u tehničkom smislu, počele su se upotrebljavati parcijalne femoralne proteze koje imaju femoralni nastavak. Njihova prednost je što se glave mogu podešavati odnosno mijenjati u skladu s promjenama anatomskog acetabuluma. Osim parcijalnih endoproteza češće se upotrebljavaju cjelokupne. Njihovom implantacijom se zamjenjuju oba dijela zgloba kuka. Radi se o zamjeni i acetabularnog i femoralnog dijela. Ono što spada u acetabularni, a što u femoralni dio endoproteze prikazuje slika 12. Femoralna komponenta se sastoji od tri dijela: tijela (stema), vrata i glave. Femoralna komponenta je građena najčešće ili od nehrđajućeg čelika ili od titana i njegovih legura. Dakako, moguća je i kombinacija ta dva materijala u femoralnoj komponenti. Acetabularna čašica također zna biti od titana i njegovih legura [20].



Slika 12. Cjelokupna endoproteza zgloba kuka sa svojim sastavnim dijelovima [21]

Osim podjele prema dijelovima kuk koji nadomještaju proteze se dijele i prema načinu fiksacije. Shodno tome, postoje cementne, bescementne i hibridne proteze. Ono što ih čini različitima su svakako njihovi oblici i površine. Osnovna razlika u površinama je stupanj

hrapavosti. Kod bescementnih endoproteza postiže se viši stupanj hrapavosti površine čak mikro i makropore. Razlog takve površine je lakše srašćivanje s kosti. Suprotno navedenom je površina cementnih endoproteza. Nastoji se postići što niži stupanj hrapavosti odnosno glatka površina. Prilikom primjene takve endoproteze za fiksaciju se koristi već spomenuti cement (metil - metakrilat). Cement osim fiksacije ima i ulogu smanjenja opterećenja na kontaktnu površinu između proteze i ležišta. Između ove dvije opisane vrste nalaze se hibridne endoproteze. Hibridne nastaju kombinacijom bescementnih i cementnih femoralnih i acetabularnih dijelova [20].

Treća podjela ovisi o vrsti bolesti pacijenta koja utječe na ugradnju određene vrste endoproteze. Dakle, prema naznaci ugradnje endoproteze se dijele na standardne (primarne), revizijske (sekundarne) i tumorske (specijalne). Standardne proteze su one koje se danas najviše upotrebljavaju. Također, unutar standardnih endoproteza postoji potpodjela prema konstrukciji na pokrovne i anatomske endoproteze kuka. Budući da je njihova primjena vezana za vrlo usku medicinsku naznaku, uglavnom se ugrađuju mlađim pacijentima i onima koji imaju određenu deformaciju vrata bedrene kosti. Ako dođe do problema sa stabilnosti standardnih endoproteza koriste se sekundarne odnosno revizijske endoproteze. Treća vrsta endoproteza u ovoj skupini su specijalne koje se koriste pri destrukciji kostiju kao što je infekcija ili prijelom kostiju, te kao što sam naziv kaže koriste se u tumorskoj kirurgiji [20].
Prema broju dijelova od kojih se sastoje endoproteze kuka se dijele na monolitne i modularne. Monolitne se sastoje od samo jednog dijela te imaju dosta prednosti. One su cjenovno povoljnije i manje su sklone pojavi korozije u odnosu na modularne. Modularne endoproteze se sastoje od dva ili više dijelova. Značajka modularnih endoproteza je da se one sklapaju u tijeku operacije. Također, takav način ima svoje prednosti. Odabire se veličina femura i podešava se dužini ekstremiteta ili prilikom istrošenja polietilenskog uloška dolazi do njegove zamjene bez da se dira metalni dio proteze koji je vezan za kost [20].
Nakon navedenih podjela, slikom 13 prikazano je koji su sve dijelovi osim endoproteze kuka načinjeni od austenitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 13. Endoproteza kuka, pločice, vijci, fiksatori od austenitnog nehrđajućeg čelika [12]

Osim nehrđajućeg čelika slikom 14 prikazano je koje dijelove endoproteze kuka je moguće napraviti od titana i njegovih legura, dok slika 15. prikazuje implantate načinjene od kobalt krom legure.



Slika 14. Dijelovi endoproteze kuka napravljeni od titana i njegovi legura [19]



Slika 15. Dijelovi umjetnog kuka i koljena načinjeni od Co – Cr legure [21]

6.3. Načini fiksacije implantata

Načini fiksacije implantata zgloba kuka za kost, ali i drugih ortopedskih implantata bio je pravi izazov u samom razvoju i poboljšanju endoprotetskih implantata zgloba kuka. Razvojem i istraživanjem s vremenom došlo se do tri metode odnosno načina fiksacije implantata. Načini su sljedeći [22]:

- mehaničko uklapanje pomoću polimetilmetakrilatata kao veziva za žbukanje ili primjenom navoja
- biološka fiksacija korištenjem poroznih materijala čija površina s teksturom pruža prihvatljivi prostor za urastanje kosti
- kemijsko vezanje kosti i implantata prilikom korištenja hidroksiapatita na implantatu koji ima sličan mineralni sastav kao kost.

Prethodno navedeni mehanizmi fiksacije imaju svoje specifičnosti djelovanja i prenošenja opterećenja. Međutim, mehanizmi fiksacije razlikuju se u nastupanju neuspjeha implantata. Čest slučaj u praksi je primjena više metoda fiksacije za jedan implantata budući da je to kompleksno područje i potrebna je kombinacija metoda zbog različitih opterećenja koja se javljaju. Prvi mehanizam fiksacije mehaničkim uklapanjem može se poopćiti na fiksaciju koštanim cementom [22].

6.3.1. Fiksacija koštanim cementom

Postupak fiksacije koštanim cementom daje ogromnu prednost pacijentu jer primjenom ove metode fiksacije ekstremitet može odmah preuzeti funkciju svoje težine. Različito od toga je mehanizam korištenja poroznih materijala gdje je za postizanje takve funkcije potreban period od 12 tjedana ovisan o urastanju kosti u međuprostore. Koštani cement je uglavnom polimetilemtakrilat koji ima sposobnost prodiranja između trabekula kosti. Njegova sljedeća prednost je ublaživanje šoka budući da se radi o visokoelatičnom polimeru. Važno je i za istaknuti da koštani cement ravnomjerno raspoređuje opterećenje te minimizira kontaktno naprezanje između implantata i kosti. Jasno je iz navedenog da postoje dva područja koja predstavljaju potencijala mjesta labavljenja endoproteze. Kritična područja su između implantata zgloba kuka i koštanog cementa te između koštanog cementa i kosti. Razni istraživači ponudili su različite metode za rješavanje ovog izazovnog problema. Jedni predlažu modificiranje površine implantata ili čak i njegovo oblaganje polimetimetakrilatom u s svrhu sprječavanja propadanja endoproteze. Drugi, pak predlažu poliranje površine

implantata te u konačnici dobivanje oblika klina koji potiče uranjanje proteze u omotač. Problematika koja se javlja zbog kritičnih kontaktnih mjesta može biti uzrokovana djelovanjem vanjskih i unutarnjih faktora. Vanjski su vezani za tehniku cementiranja dok su unutarnji vezani za svojstva koštanog cementa i kosti. Na vanjski faktor odnosno tehniku cementiranja moguće je djelovati usavršavanjem. S vremenom tehnika cementiranja se usavršila korištenjem pulsnog ispiranja medularnog kanala, sušenjem medularnog kanala, optimalna hemostaza spongioze te stavljanje proteze pod tlakom. Rezultat svega navedenog je kontaktno mjesto koštanog cementa i kosti bez praznog prostora. Međutim, pored navedenog poboljšanja tehnike cementiranja može se javiti fibrozna membrana u kontaktnom području djelovanja različitih faktora. Uslijed djelovanja štetnih faktora fibrozna membrana može rasti u širinu što u konačnici rezultira marko – pokretima odnosno labavljenjem proteze. Važno je za naglasiti da je polimetilemtakrilat odnosno koštani cement podložan starenju što je jedan od faktora za neuspjeh implantata koji ga koriste u nekom dužem vremenskom periodu [22].

6.3.2. Fiksacija poroznim urastanjem

Fiksacija poroznim urastanjem moguća je kod onih biomaterijala koji posjeduju veličinu pora veću od 75 μm. Kada se radi o kliničkoj praksi zabilježeno je da se promjer pore kreće između 100 do 350 μm. Međutim, ukoliko dođe do pomicanja kosti spriječit će se urastanje kosti stoga je potrebno voditi računa da ekstremitet ne preuzima svoju težinu određeno vrijeme. U ovom slučaju fiksacije porozni biomaterijali i kosti moraju aktivno sudjelovati ako se želi dobiti optimalna fiksiranost kosti i implantata. Usporedi li se to sa tehnikom fiksacije koštanim cementom vidljivo je da je kost imala pasivnu ulogu. Oblikom implantata nastoji se osigurati da urastala kost ima normalno opterećenje unutar određenih okvira. Ono što je nedostatak ovakve metode fiksacije odnosno samih implantata koji su porozni je njihovo teško vađenje nakon dotrajalosti. U najvećem broju slučajeva prilikom vađenja ipak dolazi do oštećenja kosti [22].

6.3.3. Oblaganje implantata hidroksiapatitom

Uspješna fiksacija u vidu kemijskog vezanja provedena je na titanu i njegovim legurama koje su bile obložene hidroksiapatitom kao bioaktivnom prevlakom. Također, kod titana je moguće postići tri tipa poroznosti. Načini postizanja su brušenjem, oblaganjem sferama i lijevanjem. Međutim kao i kod svakog mehanizma fiksacije tako i ovdje mogu nastupiti određeni problemi. Primjerice, provođenje toplinske obrade može oslabiti osnovni materijal implantata. Također, može doći i do delaminacije prevlake što u konačnici dovodi do labavljenja proteze [22].

7. PROBLEMATIKA PRIMJENE ENDOPROTETIKE ZGLOBA KUKA

Nehrđajući čelici, titan i njegove legure te Co- Cr legure uspješno se koriste kao biomaterijali u iznimno širokom asortimanu medicinskih implantata. Razlog tome je što imaju dobru kombinaciju mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti. Međutim, navedeni materijali pod utjecajem specifičnih okolišnih uvjeta pokazuju znakove korozijskog oštećenja. Budući da se spomenuti materijali u ovom slučaju koriste za implantat zgloba kuka treba znati da se nalaze u uvjetima korozivnog fiziološkog okruženja i izazovnog mehaničkog opterećenja. Ako se radi o takvim uvjetima i dugom vremenskom periodu izlaganja (cca. 15 do 20 godina) biomaterijali će pokazati korozijska oštećenja. Uloga korozije kod biomaterijala može imati velike neželjene posljedice. Prije svega, korozija može uzrokovati mehaničku destrukciju implantata. S druge strane, uzrokuje oslobađanje metalnih iona koji za posljedicu imaju neželjenu reakciju okolnog tkiva. Svrha ovog poglavlja je upoznati se s mehanizmima i oblicima korozije koja se javlja na implantatima kuka te kako ona utječe na kliničku sliku bolesnika [12].

7.1. Općenito o koroziji

Korozija je neželjeni proces razaranja materijala prilikom djelovanja agresivnog medija. Agresivni mediji unutra kojih se odvijaju korozijski procesi mogu biti plinovi, kapljevine, krute agresivne čestice. Međutim, do razaranja može doći i prilikom djelovanja kemijskih i elektrokemijskih procesa. S obzirom na navedeno, korozija se dijeli na kemijsku i elektrokemijsku. Djelovanjem neelektrolita poput nafte ili u okolini vrućeg i suhog zraka i plinova nastupa kemijska korozija. Suprotno tome je elektrokemijska korozija za čije djelovanje je potreban elektrolit. Kod ove vrste korozije korodirani metal se ponaša kao anoda. Na korozijske procese utječe niz čimbenika koji se mogu sistematizirati na vanjske i unutarnje. Shodno tome, unutarnji faktori su [7]:

- mikrostrukturno stanje metala
- kemijski sastav i ujednačenost istog po presjeku
- udio uključaka, nečistoća i pora
- raspodjela naprezanja i zaostala naprezanja u metalu.

Iz navedenih faktora vidljivo je da su oni usmjereni na sam materijal i na njih je teško utjecati za razliku od vanjskih faktora. Vanjski faktori su [7]:

- vrste i sastav medija
- temperatura i tlak medija
- brzina strujanja medija
- mehanička i tribološka naprezanja
- djelovanje elektromagnetskog polja i radioaktivnog zračenja.

Otpornost koju pojedini materijal pokazuje na korozijsko razaranje naziva se korozijskom postojanosti. Kada se kaže za neki materijal da je postojaniji u odnosu na drugi to zapravo znači da u jednakim uvjetima pokazuje manju intenzivnost razaranja. Najlakše je korozijsku postojanost pratiti preko gubitka mase ili volumena materijala. Zatim preko promjena mehaničkih i ostalih svojstava i pojavi površinskih oštećenja ili strukturnih promjena. Da bi se materijali zaštitili od korozijskog djelovanja kombiniraju se različiti načini zaštite. Neki od njih koji su često prisutni u praksi su [7]:

- odabir korozijski postojanijih materijala
- premazi - organske prevlake
- metalne i nemetalne anorganske prevlake
- konstrukcijske mjere
- katodna i anodna zaštita
- dodavanje inhibitora u medij i ostale metode zaštite primjenom vanjskih čimbenika korozije.

Pogleda li se oblik razaranja materijala prilikom korozijskog djelovanja razlikuje se opća, lokalna, selektivna i interkristalna korozija. Međutim, korozijski pojavni oblici ovise i o interakciji s drugim štetnim utjecajima. S obzirom na to, korozijsko djelovanje se sistematizira u osam osnovnih skupina [23]:

1. opća korozija
2. galvanska korozija
3. korozija u procjepu
4. rupičasta korozija (*pitting*)

5. interkristalna korozija
6. selektivna korozija
7. erozijska korozija
8. napetosna korozija.

7.2. Korozivni medij kod implantata kuka

Korozija je proces spontanog razaranja materijala u okolini nekog medija. Dakle, mediji je jedan od ključnih faktora da bi korozija uopće mogla nastupiti. Upravo iz tog razloga važno opisati medij u kojem se nalaze endoproteze zgloba kuka. Normalna tjelesna tekućina je relativno blago okruženje puferirane otopine s pH – vrijednosti oko 7,4 i temperature oko 37 °C. Međutim, postoje i specifični korozivni elementi koji djeluju na metalne materijale poput kloridnih iona, lokalizirane promjene pH – vrijednosti , proteina i staničnih oksidansa. Pad pH - vrijednosti povećava kiselost i ubrzava korozijsko djelovanje na implantate. Prisutnost proteina u fiziološkom okruženju će utjecati na promjenu kinetike i mehanike korozijskih reakcija na površini metalnih materijala. Prilikom akutne upale imunološke stanice oslobađaju različite vrste oksidansa koji pomažu u procesu korozije. Iz svega navedenog, jednostavno je za zaključiti da je vrlo izazovno simulirati medij tjelesne tekućine u laboratorijskim uvjetima [24].

7.3. Vrste korozije kod implantata kuka

Moguća je opća i lokalna korozija na biomaterijalima koji se koriste za ovu primjenu. Opća korozija nastupa jednolično po čitavoj metalnoj površini, dok lokalizirana napada pojedina područja površine. Za legure korištene u implantatima kuka najrelevantnija je lokalna korozija poput galvanske, jamičaste (eng. *pitting*), mehanički potpomognute korozije i korozije u procjepu [24].

Galvanska odnosno kontaktna korozija kao što je već spomenuto javlja se kod dodira dvaju različitih metala odnosno legura. U kontaktu neće korodirati onaj koji se ponaša kao katoda već onaj koji je anoda u tom galvanskom članku. Elektrokemijskim ispitivanjima pokazao se vrlo nizak stupanj galvanske korozije na kontaktu između kobalt – krom legure i titanove legure koje su korištene za implantat kuka. Prema istraživanju gustoća korozijske struje je iznosila 0,02 $\mu A/cm^2$. Također, u kombinaciji implantata kuka od nehrđajućeg čelika i

titanove legure nije zabilježena kontaktna korozija. Rizik od galvanske korozije kod spomenutih biomaterijala je iznimno mali, međutim ipak postoji [24].

Pasivni oksidni filmovi štite površinu vrlo širokog spektra metala i legura od pojave korozije. Međutim, u slučaju lokalne korozije dolazi do oštećenja pasivnog oksidnog filma. Najčešći oblici lokaliziranog korozijskog napada u ovoj primjeni su jamičasta korozija te korozija u procjepu. Korozija u procjepu se javlja kada je zračnost spoja između dva dijela dovoljno velika da u nju uđe elektrolit. Ono što se posljedično događa je premala izmjena dotoka elektrolita i kisika. Prisutnost takvog tipa korozije javlja se kod modularnih endoproteza kuka na sučelju dvije komponente. Korozija u procjepu je najintenzivnija u medijima u kojima ima kloridnih iona, a upravo takav mediji je i tjelesna tekućina. U ovom slučaju kada je endoproteza okružena elektrolitom tj. tjelesnom tekućinom sa svih strana dolazi do promjene uvjeta u unutarnjem dijelu procjepa. Smanjuje se pH - vrijednost odnosno povećava kiselost otopine. Dolazi do stvaranja anodnog i katodnog područja. Anodno postaje ono unutar procjepa, a katodno izvan procjepa. Početak samog korozijskog procesa je polagan i odvija se jednolično po površini i unutar i izvan procjepa. Uslijed odvijanja korozijskih reakcija smanjuje se količina kisika u procjepu i s obzirom na to da je njegova difuzija otežana sprječava se odvijanje katodnog procesa. S druge strane, izvan procjepa dotok kisika je neometan i katodni proces se odvija normalno. Posljedično dolazi do razdvajanja anodnog i katodnog procesa. Kao što je već spomenuto anode se smještaju unutar, a katode izvan [23].

Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju [24]:

Katodna (vanjski dio procjepa):

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Longleftrightarrow 4OH^-$

Anodna reakcija (unutarnji dio procjepa):

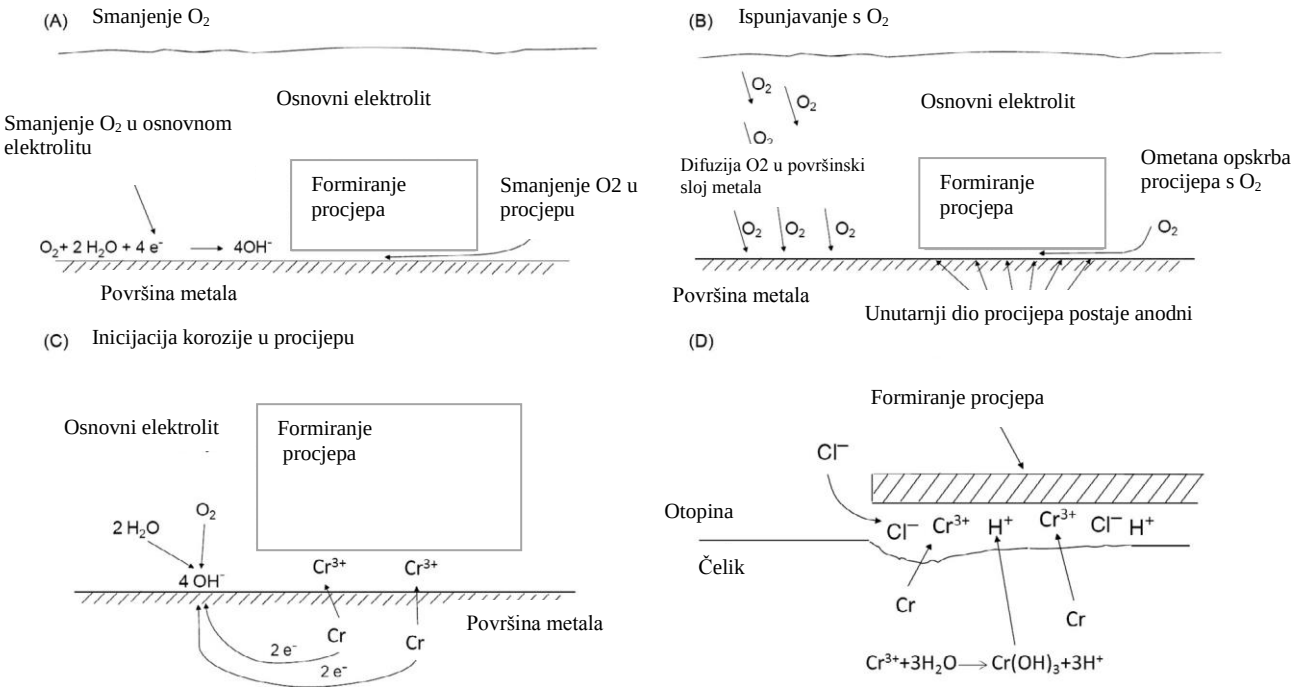
$Cr \Longleftrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$

$Cr^{3+} + 2H_2O \Longleftrightarrow Cr$

Unutar procjepa dolazi do gomilanja kloridnih iona koji hidrolizom prelaze u kloridnu kiselinu. Proces na kraju postaje autokatalitički i dolazi do potpunog razaranja.

Jamičasta korozija odnosno *pitting* nastaje također na nepredvidivim lokalitetima površine legura, ali ne po cijeloj površini. Ponajprije se javlja u otopinama halogenih elemenata poput klora, broma, joda. Shodno tome, tjelesna tekućina je pogodan medij za ovaj oblik korozije. Površinu napadaju agresivni ioni odnosno kloridni ioni. Kloridni ioni su davatelji elektrona malog volumena, ali velike difuznosti. Prilikom interakcije s akceptorima elektrona odnosno

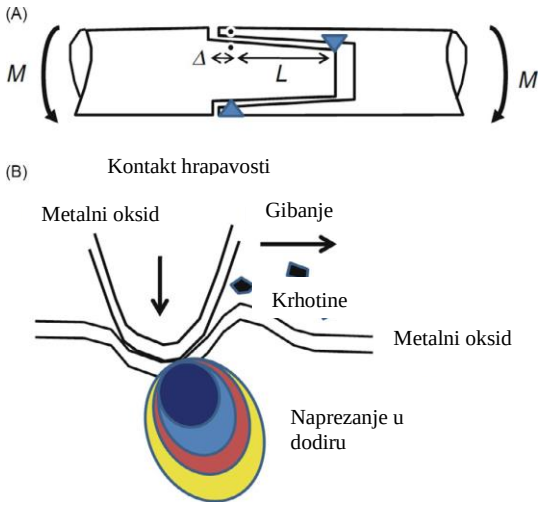
metalnim kationima dolazi do raspadanja pasivnog filma na površini. Na površini *pitting* je lako prepoznatljiv po malim jamicama koje se s vremenom šire. Korozija u procjepu i jamičasta korozija različitost pokazuju u mehanizmima inicijacije, ali imaju vrlo sličan mehanizam propagacije. Slika 16 prikazuje mehanizme korozije u procjepu i jamičaste korozije [24].



Slika 16. Shematski prikaz korozije u procjepu A, B, i C te jamičaste korozije D [24]

Nehrđajući austenitni čelik EN X2 CrNiMo 17 13 2 (AISI 316L) je podložniji navedenim oblicima korozije nego što su to kobalt - krom legure i titanove legure. Štoviše, relativno male varijacije u sastavu čelika i stupnju površinske hrapavosti mogu utjecati na ponašanje jamičaste korozije. Istraživanja su pokazala da više od 90 % implantata napravljenih od navedenog nehrđajućeg čelika dotrajava upravo zbog korozije u procjepu i jamičaste korozije (*pittinga)*. Uspoređujući titanove legure u odnosu na kobalt – krom legure zaključuje se da su one otpornije na korozijsko djelovanje, ponajprije na koroziju u procjepu. Mehanički potpomognuta korozija javlja se kod modularnih endoproteza kuka. Prilikom djelovanja ovog tipa korozije dolazi do oštećenja pasivnog zaštitnog filma mehaničkim trošenjem. Mehanički potpomognutom korozijom smatra se tarna (eng. *fretting*) korozija i tribokorozija. Tarna korozija pojavljuje se najčešće prilikom smicanja dvaju kontaktnih ploha najčešće uzrokovano vibracijama. Ako se radi o primjeni implantata kuka tada dolazi do iznimno malih

čak i mikro pomaka koji uzrokuju trošenje. Trošenjem se razara pasivni sloj i legura postaje podložna korozijskom djelovanju sve dok se ponovno ne stvori pasivni film. Ovaj ciklički proces trošenja i izlaganja koroziji te stvaranja novog filma svojstven je za modularne endoproteze kuka. Dakle, pojavni oblik tarne korozije prisutan je na kontaktu stema i vrata odnosno vrata i glave implantata kuka. Shematski prikaz tarne korozije dan je slikom 17 [24].



Slika 17. Shematski prikaz tarne korozije na modularnom spoju [24]

Dio A slike 17 prikazuje dvije točke predstavljene dvjema plavim trokutićima koji su čvrsto spojeni za suprotnu površinu. Pod djelovanjem cikličnog savijanja javlja se elastično naprezanje koje će uzrokovati pomake 20 do 30 mm unutar konusa. Istovremeno na kontaktu dvaju konusa dolazi do stvaranja pukotine koja ubrzava proces korozijskog djelovanja. Pod B dijelom slike 17 prikazano je uvećano kontaktno područje. Prilikom pomaka dvije kontaktne površine osim korozije posljedice su krhotine i lokalne površinske deformacije. Istraživanjima se pokazalo da kombinacijom materijala primjerice titana i kobalt – krom legure u modularnoj endoprotezi kuka povećava se rizik tarne korozije. Tribokorozija je opći pojam kada se govori o koroziji potpomognutoj trošenjem. Smatra se da je tarna korozija jedna od potkategorija tribokorozije. U usporedbi s *fretting-om* kod tribokorozije se javlja velika amplituda trošenja bez vidljive pomoći prilikom njene pojave na određenoj komponenti. Izravna posljedica koja nastaje ovim procesom je oslobađanje velike količine čestica trošenja odnosno krhotina [24].

Prikaz takvog jednog korozijskog oštećenja implantata kuka dan je slikom 18. Slika prikazuje stanje prije i nakon djelovanja korozijskih mehanizama. Radi se o oštećenju na femoralnom dijelu implantata.

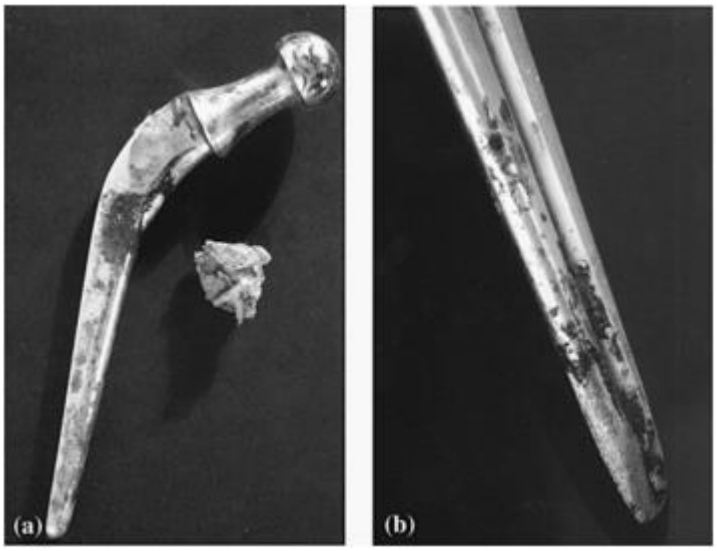


Slika 18. Korozijska oštećenja na femoralnom dijelu [9]

Slika 19 također prikazuje lokalno korozijsko oštećenje. Oštećenje je na femoralnom dijelu te se radi o nehrđajućem čeliku od kojeg je napravljen implantat, dok je slikom 20 prikazano rupičasto korozijsko oštećenje tijela implantata.



Slika 19. Korozijsko oštećenje implantata od nehrđajućeg čelika [16]

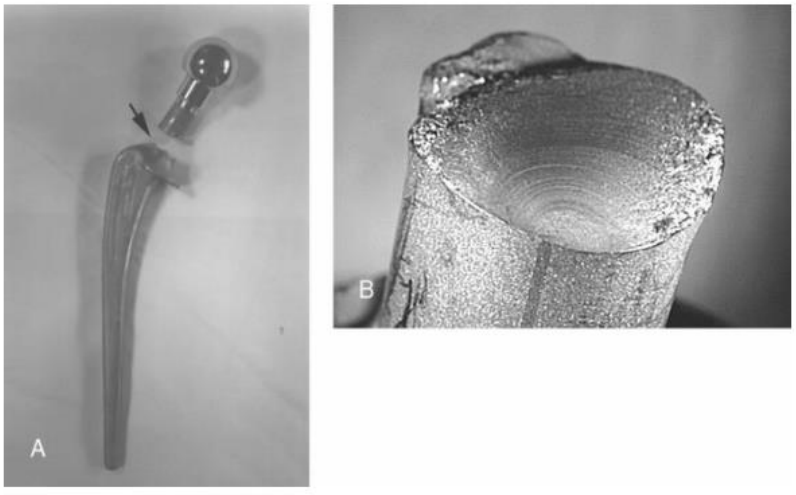


Slika 20. Pitting korozija na tijelu implantata od nehrđajućeg čelika [25]

7.4. Umor materijala uzrokovan korozijom

Korozija je jedan od glavnih pokretača umora materijala koji se koriste za primjenu u endoprotetici zgloba kuka. Umor materijala je proces postupnog oštećenja materijala pri djelovanju dinamičkog naprezanja. Rezultat umora materijala je pojava loma. Prilikom korozijskog djelovanja u fiziološkom okruženju na površini metalnog materijala stvaraju se defekti koji utječu na brzinu i rast pukotine. Stoga dinamička izdržljivost, svojstvo otpornosti materijala prema lomu, primijenjene legure se smanjuje čime se povećava rizik od loma materijala. *Pitting* je jedan od glavnih čimbenika pojave pukotina zato što na površini stvara male jamice koje kasnije propagiraju do sve veće pukotine. Površinski defekti koje stvara *pitting* postaju koncentratori naprezanja prilikom djelovanja vlačnog naprezanja. Istraživanjima je pokazano da je umor uzrokovan *pittingom* najviše prisutan kod kobalt – krom legura. Titanove legure pokazuju veliku otpornost na djelovanje ovog tipa korozije, a samim time na umor materijala njime izazvan. Drugi tip korozije koji uzrokuje umor materijala je *fretting* odnosno tarna korozija. Ovakav oblik iniciranog umora materijala zabilježen je kod modularnih endoproteza načinjenih od titanovih legura. Zaostala naprezanja i plastične deformacije uzrokovane *frettingom* stvaraju potencijalna mjesta za nastanak loma. Krhotine koje nastaju kao produkt tarne korozije ubrzavaju fazu inicijacije pukotina. Uslijed ovog oblika korozije s površine metala mogu se osloboditi karbidi i time uzrokovati *pitting* na granicama zrna u području karbida. Takve nastale jamice predstavljaju preferencijalno mjesto

za stvaranje mikropukotina. Uz fretting već je prethodno spomenuto da se kod modularnih endoproteza javlja i korozija u procjepu. Elektrokemijske reakcije koje se događaju u procjepu s pittingom na površini legure mijenjaju sastav elektrolita tj. tjelesne tekućine. Tjelesna tekućina postaje kisela, smanjuje se pH – vrijednost i to pogoduje pokretanju pukotina. Umor materijala može biti uzrokovan djelovanjem napetosne korozije. U normalni fiziološkim uvjetima opterećenja endoproteza je podvrgnuta vlačnom naprezanju lateralno i tlačnom naprezanju medijalno. Ciklička vlačna naprezanja pri dinamičkom opterećenju implantata zgloba kuka potpomažu širenju pukotina iz mikropukotina. Takav proces poticanja rasta pukotina je sličan napetosnoj koroziji, samo što umjesto statičkog opterećenja primijenjeno je dinamičko. Kombinacijom kobalt – krom legure i titanove legure u primjeni prilikom djelovanja dinamičkog vlačnog naprezanja dolazi do pojave *pittinga* i *frettinga*. Ovi korozijski oblici uzrokuju brzi nastanak i propagaciju pukotine što dovodi do prijevremenog loma. Lom uzrokovan korozijom obično je rezultat djelovanja više faktora. Također, korozijski mehanizmi koji pritom djeluju su međusobno povezani. Primjerice, tarna korozija na modularnom sučelju potpomognut će razvoju korozije u procjepu i jamičaste korozije (*pittinga*). Lokalni agresivni elektrolit koji nastaje zbog korozije u procjepu i jamičaste korozije (*pittinga*) ubrzat će tarnu koroziju (*fretting*). Površinski defekti nastali prilikom višestrukog napada navedenih korozija stvaraju potencijalna mjesta za nastanak pukotine. Neke od nastalih pukotina pod dinamičkim opterećenjem propagiraju do kritične veličine i uzrokuju lom materijala [24]. Lom zbog umora materijala prikazan je slikom 21.



Slika 21. Lom zbog umora materijala [16]

Na slici 21 A vidljivo je da je do loma došlo u području vrata femoralne komponente, dok je na slici 21 B prikazan izgled površine nakon loma materijala.

7.5. Biološka reakcija na produkte korozije

Produkti koji nastaju djelovanjem navedenih korozijskih mehanizama na implantate zgloba kuka su metalni ioni ili čestice. Oslobađanje metalnih iona ima nuspojave koje utječu na pacijentovo zdravlje. Neželjene reakcije tkiva su aseptičke lezije koje mogu nastati u tkivu pacijenta s metalnim implantatom kuka. Unatoč benignom karakteru, mogu biti lokalno agresivni te uništavati mišiće i ligamente te vrše pritisak na vene i živce. Procjenjuje se da 20 do 40 % pacijenta s implantatima imaju neželjene reakcije tkiva na ugrađene nadomjeske. Također veći broj slučaja neuspjeha je zabilježen kod implantata s metal – metal kontaktom površinom u odnosu na metal – polietilen. Neželjene reakcije tkiva povezane su sa simptomima boli, oticanja i nelagode. Međutim, do odbacivanja implantata može doći i kod osoba koje ne pokazuju nikakve simptome, što je znatno rjeđi slučaj [24].

7.6. Neuspjeh endoproteze implantat zgloba kuka i posljedice na ljudski organizam

Komplikacije koje se javljaju prilikom ugradnje ili zamjene totalne endoproteze zgloba kuka zbog nagrizajućeg korozijskog djelovanja su sve češći slučaj. Indikacije za reviziju endoproteze zgloba kuka mogu biti i povišenje serumske razine metalnih iona. To se također očituje lokalnom reakcijom tkiva koja za sobom povlači određene nuspojave. Iskustveno identificirane su najčešće etiologije neuspjelih implantacija. Slučajevi neuspjeha implantacije mogu se sistematizirati u četiri oblika. Oblici koji ukazuju na neuspjeh su: infekcija, nestabilnost, labavljenje i pojava metalnih iona. Važno je napomenuti da prilikom revizije implantata zgloba kuka svaki kirurg mora biti svjestan navedenih komplikacija. Također, očekuje se da ima određenu strategiju za umanjivanje komplikacija, inače nije moguć pozitivan ishod implantacije za pacijenta [26].

7.7. Izdvojeni slučaj nuspojave lokalne reakcije tkiva na mehanički potpomognutu koroziju u procjepu na modularnim endoprotezama zgloba kuka

Postoji jako puno prednosti korištenja modularnih endoproteza zgloba kuka uključujući i intraoperativnu fleksibilnost. Međutim najveća prednost je u zamjeni samo jednog pojedinog dijela endoproteze u slučaju njegove dotrajalosti. Prvotno je bila velika zabrinutost prilikom uvođenja modularnih endoproteza zbog djelovanja mehanički potpomognute korozije u procjepu pogodne na spoju vrata i glave endoproteze. Nakon toga, kroz razvoj implantata i poboljšavanja u projektiranju došlo se do univerzalnog oblika suvremene artroplastike. U

novije vrijeme oblici modularnosti femoralne komponentne uključujući modularnost vrata omogućuju kirurgu neovisnu kontrolu fiksaciju femoralne komponente i pozicioniranje centra kuka. Takve femoralne komponente odnosno vratovi omogućuju podešavanje duljine i pomaka. Za bolje razumijevanje utjecaja korozije na implantat te reakcije tikva koje posljedično dolaze uzeta je dobno različita skupina bolesnika. U nastavku će biti opisane njihove nuspojave lokalnih tkivnih reakcija na mehanički potpomognutu koroziju u procjepu na modularnom metal – metal kontaktu [27].

7.7.1. Modularnost glave i vrata

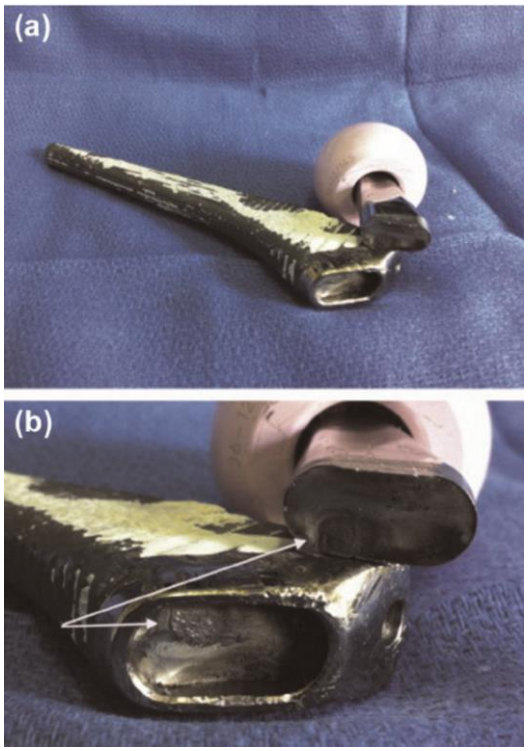
Populacija bolesnika na kojoj se provodilo ispitivanje sastojala se od 20 pojedinaca čije su nuspojave lokalnih tkivnih reakcija zabilježene u razdoblju između siječnja 2009. do srpnja 2012. godine. Odnos žena naspram muškaraca je bio 16 naprema 4. Također, prosječna godina starosti je bila 61. Pacijenti su imali umjetni kuk s metalnom glavom i polietilenskim uloškom. Nuspojave su se počele javljati nakon 3,9 godina nakon operacije. Simptomi su prvenstveno uključivali bol. Pacijenti su imali implantate od tri različita proizvođača i sedam različitih dizajna. Geometrija stema se također razlikovala kao i kemijski sastav glave i vrata (Ti – legura/ Co – Cr legura). Veličina glave je varirala između 28 do 40 nm. Osam bolesnika bilo je podvrgnuto snimanju poprečnog presjeka i svaki od njih pokazao je veliku količinu tekućine u kontaktnom području glave i vrata. Tekućina je ukazivala na tip tekućine sličan onoj koja je poznata pod nazivom pseudotumor. Razina serumski metalnih iona ispitana na pacijentima dala je vrlo konzistentan nalaz. U nalazu je razina kobalta bila diferencijalno povišena iznad razine kroma. Srednja vrijednost razine seruma kobalta je iznosila 10,3. To je predstavljalo značajno povišenje u odnosu na one modularne endoproteze koje normalno funkcioniraju. Tipični intraoperativni nalazi uključivali su pojavu crnog taloga na spoju glave i vrata povezani s promjenom boje i pojavom pseudokapsula u nekim slučajevima. Nadalje, histopatološkim pregledima otkrivena su područja perivaskularne infiltracija limfocita izgleda sličnog aseptičkim lezijama. Također, na metal – metal kontaktu u mnogim tkivima postojala su velika područja nekroze. Nakon pretraga obavljenih na pacijentima provedene su revizijske operacije u kojima su uklonjene korozijski oštećene komponente, a zadržane su one zdrave. Također u većini slučajeva došlo je do promjene glave modularne endoproteze gdje je trenutna bila zamijenjena s glavom od titana. Postoperativno došlo je do pada serumske razine koja se odnosila na kobalt. Na slici 22 vidljiva su korozijska oštećenja na glavi i vratu modularne endoproteze implantata zgloba kuka, također vidljiv je i crni talog [27].



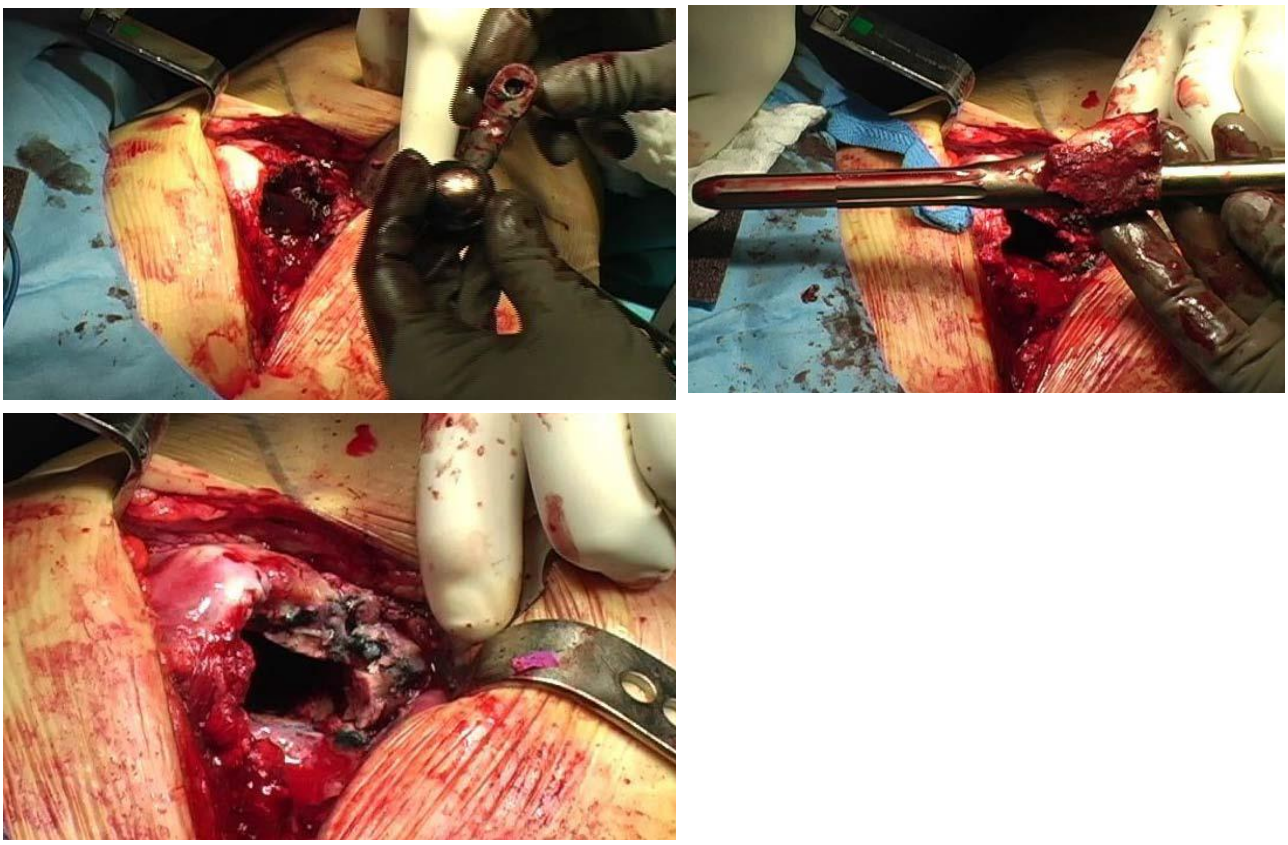
Slika 22. Korozijsko oštećenje modularne endoproteze zgloba kuka na spoju glava / vrat [28]

7.7.2. Modularnost vrata i tijela

Druga populacija bolesnika sastojala se od 11 pojedinaca s 12 zamijenjenih kukova zbog nuspojava lokalne tkivne reakcije. Nuspojave su nastale zbog korozije na spoju vrata i tijela modularne endoproteze zgloba kuka. Slično kao i za prvu seriju bolesnika prevladavale su žene u odnosu na muškarce u omjeru 8 naprema 3. Prosječna dob bolesnika bila je 60 godina. Nosive površine su bile kontakt metal – polietilen ili keramika – polietilen. Svi bolesnici su imali jednostavni matični dizajn tijela kojeg su proizvođači naknadno povukli s tržišta. Korišteni implantat sastojao se od tijela načinjenog iz β - legure titana dok je vrat bio od Co – Cr legure. Simptomi su se javili u vrlo kratkom vremenu nakon operacije te se prvenstveno pojavljivala bol. Kao i u opisanom slučaju iznad radilo se o nuspojavama lokalnih tkivnih reakcija uzrokovane mehanički potpomognutom korozijom u procjepu. Dijagnostički pregled otkrio je veliku količinu tekućine u području spoja. Također, razina seruma kobalta bila je iznad razine kroma. Srednja vrijednost serumske razine kobalta bila je 19 veća kod ovih ispitanika u odnosu na normalne vrijednosti onih čija proteza kuka normalno funkcionira. Srednja vrijednost serumske razine kroma bila je dvostruko viša u odnosu na referentne vrijednosti. Daljnjim ispitivanjem pomoću različitih uređaja potvrđeno je da se radi o koroziji u procjepu. Proveden je i histopatološki pregled kojim su utvrđena područja nekroze i intenzivne perivaskularne infiltracije limfocita. Slikom 23 prikazan je lom uzrokovan korozijom na spoju tijela i vrata modularne endoproteze zgloba kuka. Također, slikom 24 prikazana je operacija revizije modularne endoproteze zgloba kuka [27].



Slika 23. Lom na vratu modularne endoproteze uzrokovan korozijom u procjepu [29]



Slika 24. Operacija zamjene modularne endoproteze kuka [30]

8. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA ZA POBOLJŠANJE KOROZIJSKE OTPORNOSTI

Tehnike modificiranja površine biomaterijala identificirane su kao potencijalni pristup poboljšanja i povećavanja uspješnosti ugradnje implantata u okruženju visoko korozivnih tjelesnih tekućina. Istraživači diljem svijeta su se usredotočili na primjenu različitih postupaka inženjerstva površina u svrhu povećavanja korozijske i tribokorozijske otpornosti implantata. Tehnike koje su primjenjive u navedenu svrhu su [25]:

- nanošenje jedinstvene tanke prevlake
- razvoj stabilnog pasivnog oksidnog filma
- modificiranje površina ionskim zrakama
- teksturiranje površine.

8.1. Nanošenje prevlaka

Prevlačenje odnosno nanošenje prevlaka na metalne površine implantata jedno je od najboljih rješenja za unaprjeđenje osteointegracije za *in vivo* okruženje i postizanje velike kompatibilnosti s krvlju. Teorijski, nanesene prevlake na površine implantata predstavljaju barijeru od korozijskog ili oksidacijskog izlaganja metala. U konačnici ovom tehnikom se sprječava otpuštanje metalnih iona u ljudski organizam. Za već navedene i opisane biokompatibilne materijale najviše su značajne bioaktivne prevlake kao što je hidroksiapatit odnosno HAP. HAP ima široku primjenu pogotovo na implantatima zgloba kuka upravo što je njegov sastav, struktura i biološki aspekt vrlo sličan kao ljudske kosti i zubi. Ispitivanjima je pokazano da ima superiorna svojstva te da s vremenom poboljšava čvrstoću, ali i otpornost na koroziju samog implantata. Osim, spomenutog postoje različiti tipovi bioaktivnih prevlaka koji se nanose na površinu implantata na različite načine [25].

8.1.1. Metode prevlačenja

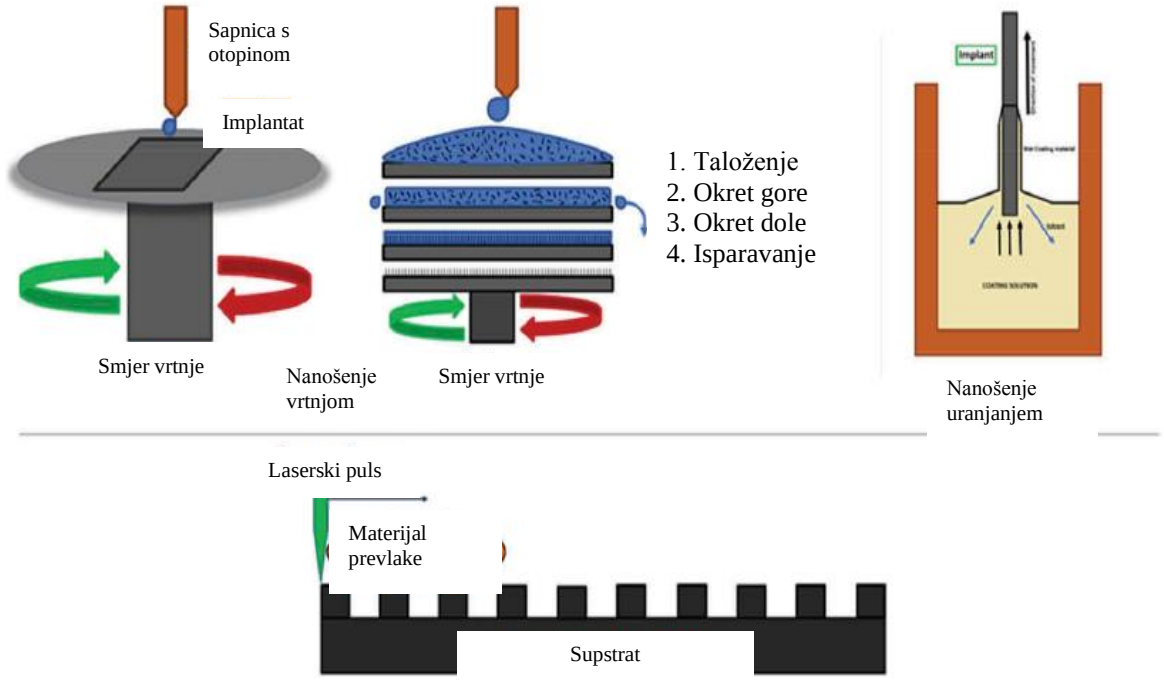
Najčešće u području endoprotetskih implantata koriste se mehaničke metode poput prevlačenja elektroforetskim taloženjem, naštrcavanje plazmom, lasersko taloženje, biomimetički (korištenje prirodnih materijala) nanosi i mokri postupci nanošenja vrtnjom i uranjanjem na bazi sol – gel metode te taloženje naštrcavanjem. Prednosti i nedostatci navedenih postupaka dani su tablicom 8.

Tablica 8. Prednosti i nedostatci postupaka prevlačenja [31]

Tipovi prevlačenja	Debljina prevlake	Prednosti	Nedostatci
Toplinsko naštrcavanje	30 do 200 μm	Niski troškovi, visoka stopa prevlačenja	Visoke temperature induciraju raspadanje, brzo hlađenje proizvodi amorfne faze.
Raspršivanje magnetronom	0,5 do 3 μm	Jednolika debljina prevlake, visoka adhezija, mala poroznost prevlake, sposobnost prevlačenja na toplinsko osjetljive supstrate	Skupo, niska stopa taloženja proizvodi amorfnu fazu.
Impulsno taloženje laserom (PLD)	0,05 do 5 μm	Prevlake s kristalnim i amorfnim fazama, guste i porozne	Skup postupak.
Taloženje ionskim zrakama	0,05 do 1 μm	Visoka adhezija, jednolika debljina prevlake	Skupo, nastaje amorfna prevlaka.
Sol – gel metoda	< 1μm	Visoka adhezija	Debljina prevlake, niske temperature procesa.
Elektroforetsko taloženje (EDP)	0,1 do 2 mm	Jednolika debljina prevlake, brzo taloženje	Visoki troškovi prekursora, visoke temperature sinteriranja.

Postupak toplinskog naštrcavanja se razvija u više smjerova, međutim najzanimljiviji je razvoj prevlaka koji pronalaze nova područja primjene. Primjeri uključuju primjene prevlaka koji za aplikaciju zahtijevaju nove oblike energije poput elektrolize, samočišćenja površine fotokatalizom i mnogi drugi. Sljedeća tehnika prevlačenja iz tablice 8 je raspršivanje

magnetronom. Ova tehnika prevlačenja koristi se za industrijske dijelove čija prevlaka mora biti otporna na trošenje i koroziju, postizati malo trenje i određeni stupanj dekorativnog izgleda. Zatim, tehnika impulsnog taloženja laserom fizikalni je fenomen gdje se laser koristi za odstranjivanje ciljanog materijala i njegove kondenzacije na površinu supstrata. Nadalje, taloženjem pomoću ionskih zraka dobije se ultra tanki epitaksijalni sloj u uvjetima niske temperature i u konačnici dobivena je prevlaka jedinstvenih svojstava, a da se pritom ne koriste konvencionalne metode taloženja. Važno je istaknuti dvije mokre kemijske metode, a to su biomimetička metoda i sol – gel metoda koje se prvenstveno koriste za biomedicinske primjene. Navedene metode uključuju djelovanje blagih kemijskih preparata koji oblikuju trodimenzionalne prevlake na supstratu. Takav način dobivanja prevlake nije moguć korištenjem fizikalnih metoda. Biomimetička metoda je jednostavna metoda koja uključuje potapanje metalnog supstrata u simuliranu tjelesnu tekućinu (eng. *simulated body fluid*, kratica SBF) u svrhu izrade prevlake. S druge strane je jednostavna sol - gel metoda, dakle radi se o mokroj kemijskoj metodi sinteze biomaterijala koja ne zahtjeva visoke pH - vrijednosti i visoke temperature sinteriranja. Sol – gel prevlaka je koloidna suspenzija krutih čestica veličine 1 nm do 500 nm u otopini. Takva suspenzija se često u praksi naziva „sol“. Načini nanošenja soli na supstrat ilustrativno su pokazani slikom 25, a radi se o nanošenju naštrcavanjem, nanošenje vrtnjom, uranjanjem i nanošenje tankog sloja oštricom.



Slika 25. Načini nanošenja sol – gel prevlake [31]

Gel se na površini supstrata kalcinira ili suši kako bi se stvorio tanki sloj. U toj tehnici slojevi kalcijeva fosfata nastaju stavljanjem metalnog uzorka u gel kalcija i fosfata pri niskim

temperaturama. Tako nastali sloj je dosta porozan i niske gustoće stoga se provodi kalcinacija na 400 °C do 600 °C ovisno o materijalu. Sekundarni sloj prevlake moguće je nanijeti u svrhu poboljšanja čvrstoće povezivanja višeslojnog nataloženog materijala iznad implantata. Posljednji tip prevlačenja je elektroforetska tehnika koja se temelji na premještanju nabijenih čestica u elektrolitskoj otopini. Keramičke čestice dobivaju naboj iz električnog polja u vodenima medijima, ali i onima koji to nisu. Elektroforsteskim taloženjem tankog sloja na površinu materijala koji se implementira povećava se otpornost na trošenje i na koroziju pogotovo kada su u pitanju titanove legure [31].

8.1.2. Materijali prevlaka

Primjenjuju li se prethodno navedene metode prevlačenja u funkciji zaštite materijala implantata u principu koriste se dvije vrste materijala prevlaka. Jedna velika skupina materijala prevlaka prvenstveno za biomedicinske primjene se odnosi na keramiku, dok je druga skupina materijala nešto novijeg datuma primjene, a radi se o kompozitima. Bio keramički materijali koji će biti u nastavku detaljnije opisani su [31]:

- Hidroksiapatit (HAP)
- Cirkonijev dioksid (ZrO_2)
- Titanijev dioksid (TiO_2)
- Silicijev dioksid, biostaklo (SiO_2)
- Cinkov oksid (ZnO).

Od kompozitnih materijala prevlaka oni koji će se u ovom poglavlju rada opisati su [31]:

- Keramički kompoziti
- Polimerno – keramički kompoziti.

8.1.2.1. Hidroksiapatit (HAP)

Hidroksiapatit je materijal temeljen na kalcijevom fosfatu kemijskog sastava [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]. Primjena ovog materijala prvenstveno je vezana za biomedicinsko područje jer poboljšava biokompatibilnost s fiziološkim sustavom. Njegova lošija mehanička svojstva ipak ograničavaju upotrebu HAP – a. Budući da se ne može zbog mehaničkih svojstava koristiti za zamjenu kostiju ipak se koristi za zaštitu ili popunjavanje oštećene kosti. Dakle, koristi se kao materijal prevlake koji dodatno poboljšava ponašanje nehrđajućih čelika i titanovih legura, s iznimnim mehaničkim svojstvima, u eksploataciji. Nakon implantacije, ovaj bioaktivni materijal vrlo lako postiže vezanje na sučelju implantata i tikva formirajući

apatitni sloj. Prema potrebi odnosno najviše ovisno o primjeni HAP se oblikuje u gusto kompaktni ili u porozni oblik. Kombinacijom HAP - a i polimerne matrice teži se poboljšanju čvrstoće te sposobnosti vezanja za kost. Zanimljivo je da se HAP može dobiti od različitih otpadnih materijala poput ljuske jajeta ili puževe kućice [32].

8.1.2.2. Cirkonijev oksid (ZrO_2)

Cirkonijev oksid je oksid sa polikristlanom dvofaznom strukturom te se javlja u tri stanja. Javlja se kao mono, kubični i tetragonalni ovisno o temperaturi i okolini kojima se postiže bolja žilavost i čvrstoća. Cirkonijev oksid je prepoznatljiv po svojstvima visoke specifične čvrstoće, visoke otpornosti na trošenje s malim koeficijentom trenja, kemijski je inertan te posjeduje visoki modul elastičnosti. Sve prethodno navedeno čini ga idealnim kandidatom za upotrebu u ortopedske i dentalne svrhe. Poneki istraživači zbog bolje čvrstoće povezane s boljim estetskim izgledom smatraju cirkonijev oksid boljom alternativom za implantate od titanijevih [26].

8.1.2.3. Titanov dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid je prepoznatljiv po kombinaciji visoke otpornosti na koroziju i superiorne biokompatibilnosti s fotokatalitičkim djelovanjem. Navedena svojstva čine TiO_2 idealnim biomaterijalom s različitim sveprisutnim primjenama u farmaceutskim i kozmetičkim proizvodima. Međutim, najviše pažnje zauzima primjena u biomedicinskom području gdje se koristi za osteointegraciju implantata i kosti. Njegova izvrsna svojstva koja su potkrepljena primjenama proizlaze iz fizikalno – kemijskih svojstava poput inertnosti, toplinske stabilnosti i sposobnosti javljanja u različitim polimorfnim oblicima [32].

8.1.2.4. Silicijev dioksid, biostaklo (SiO_2)

Silicijev dioksid poznat je po mnogim različitim primjenama zbog kovalentne veze između atoma te izvrsne kemijske stabilnosti. Nova istraživanja dovode do zaključka da se silicijev dioksid koristi za regeneraciju tkiva. Godine 1971. istraživač Hench i njegovi suradnici otkrili su da biostaklo stvara jake kemijske veze s koštanim tkivom zahvaljujući nastanku apatitnog sloja. Od otkrića biostakla razvile su se različite vrste bioaktivnih stakala, ali je i došlo do razvoja staklokeramike. Stvaranje hidriranog silika gela na površini ima ključnu ulogu u formiranju apatitnog sloja u in vivio i in vitro uvjetima. Zbog njegove sposobnosti otpuštanja

različitih iona potiče se nukleacija hidroksiapatita nakon interakcije s mekim tkivom i proteinima stanične membrane [32].

8.1.2.5. Cinkov oksid (ZnO)

Cinkov oksid je poznat kao siguran, a opet ima visoku učinkovitost antibakterijskog djelovanja koji svoju primjenu najviše pronalazi u prehrambenim i poljoprivrednim proizvodima. Uz svoje antibakterijsko djelovanje, posjeduje svojstva niskog koeficijenta toplinskog širenja i dobro svojstvo podmazivanja. Upravo iz tog razloga se ZnO koristi kao aditivni materijal koji se dodaje prevlakama. Svrha njegovog dodavanja prevlakama je poboljšanje svojstva s manje bakterijske kontaminacije pogotovo kada se radi o implantatima vijaka i pločica koje se poglavito koriste za fiksaciju. Antibakterijska svojstva zajedno s njihovim smirujućim djelovanjem čine ih primjenjivim u proizvodima poput pamučne tkanine, antiseptičkih masti i šampona [32].

8.1.2.6. Keramički kompoziti

Keramički kompozitni materijali prevlaka koji se sastoje od HAP – a i bioaktivnog stakla imaju izvrsnu čvrstoću u kombinaciji s dobrom adhezijom. Razni istraživači proučavali su kompozitne prevlake biostaklo – apatit na titanovoj Ti – 6Al – 4V leguri. Također, proučavan je i kompozitni sastav HAP – a i ZrO_2 te Y_2O_3 na Ti – 6Al - 4V koji je pokazao posebno poboljšanje mehaničkih svojstava s izvrsnom bioaktivnošću [32].

8.1.2.7. Polimerno – keramički kompoziti

Razvojem polimerno (organskih) – anorganskih kompozita dobiveni su materijali novih performansi. Ispitana je primjenjivost ovih kompozita u kombinaciji s različitim anorganskim spojevima poput ZnO, TiO_2, Al_2O_3 i SiO_2. Utvrđeno je da polietereterketon (PEEK) i bioaktivna staklena kompozitna prevlaka jednoliko nanesena na NiTi leguru poboljšava prianjanje i mikrostrukturalnu homogenost [26].

8.2. Pasivni oksidni sloj

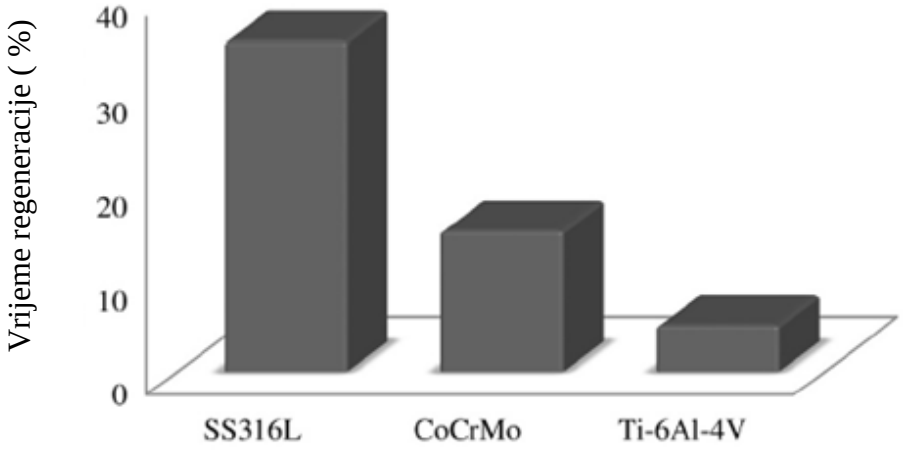
Površinska prevlaka hidroksiapatita na metalnoj površini implantata se počinje razgrađivati s vremenom. Takvo stanje potiče napredovanje djelovanja korozijskih mehanizma na osnovnom biokompatibilnom materijalu. Upravo iz tog razloga obrada površina postaje ključna za zaštitu implantata i produljenog životnog vijeka u ljudskom tijelu. Sloj stabilnog

površinskog oksida na metalnoj površini ima značajnu ulogu u postizanju korozijske otpornosti uključujući sve promjene oksida koje nastaju zbog otpuštanja metalnih iona. Površinski oksidni film mijenja sastav zbog interakcije između živog tkiva i metalnog implantata. Štoviše, površinski oksidni sloj ima ključnu ulogu što se tiče biokompatibilnosti s tkivom. S druge strane, niska koncentracija kisika, proteina, stanica i otopljenih anorganskih iona utječe na ubrzavanje difuzije štetnih tvari. Također, zabilježeno je da pojedine aktivne vrste kisika (imaju tendenciju davanja kisika drugim tvarima) uzrokuju otapanje površinskog oksidnog sloja. Pasivnost se može poboljšati modificiranje debljine, morfologije ili kemijskog sastava oksidnog sloja primjenom različitih tehnika površinske obrade. Postupci koji se koriste za postizanje visoke pasivnosti mogu bili toplinski, elektrokemijski ili se čak provode u dušičnoj kiselini. Tablicom 9 prikazane su moguće metode pasivizacije i nastajanja oksidnog sloja na tri najčešće korištena biokompatibilana materijala za implantate [25].

Tablica 9. Tehnike pasivizacije i vrste oksidnih slojeva na površini biomaterijala [25]

Biokompatibilni materijali	Mogući površinski oksidni slojevi	Tehnike pasivizacije oksidnog filma
Austenitni nehrđajući čelik	Cr_2O_3, Fe_2O_3	Toplinska obrada: toplinska oksidacija
Titan i njegove legure	TiO_2	Kemijska modifikacija
Co – Cr – Mo legura	Cr_2O_3	Ionska implantacija

Izvrsna korozijska postojanost navedenih materijala iz tablice 9 dolazi upravo zbog zaštitnog oksidnog filma koji se strava na površini. Kada se sloj oksida na površini ošteti dolazi do problema korozijskog djelovanja, a posljedično i otpuštanja metalnih iona. Vanjski sloj se potom obnavlja u procesu koji se naziva regeneracija. Trenutno nastali kontakt između fiziološkog medija i implantata ima ključnu ulogu u zadržavanju otpornosti na oksidaciju u jako kratkom vremenu. Vrijeme regeneracije oksidnog sloja varira s obzirom na različite materijale koji se primjenjuju. Stopa korozije i količina metalnih iona u velikoj mjeri ovise o vremenu regeneracije sloja [24]. Prema tome, slika 26 daje podatke o tome za koji biomaterijal je potrebno najviše vremena da se njegov sloj obnovi.

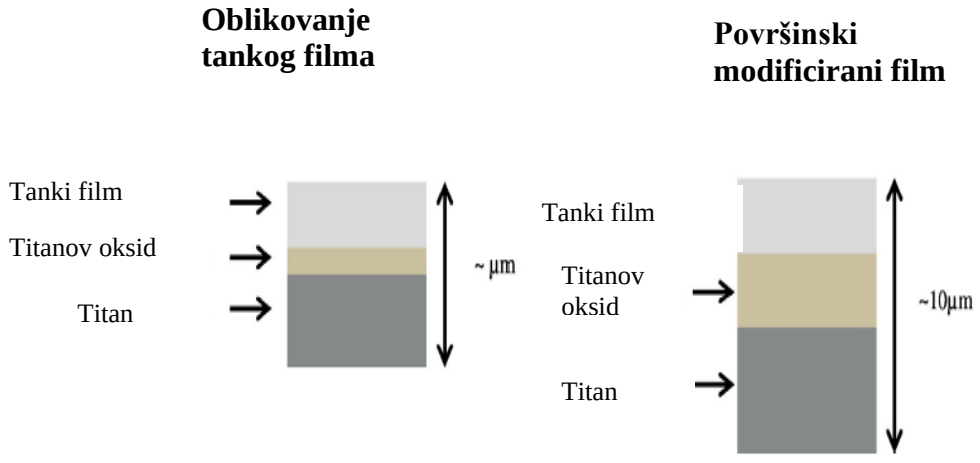


Slika 26. Vrijeme regeneracije za različite materijale implantata [25]

Iz slike 26 jasno je vidljivo kako je najdulje vrijeme regeneracije potrebno nehrđajućim čelicima usporede li se oni s titanovom legurom ili legurom na bazi kobalta.

8.3. Modificiranje površine ionskim zrakama

Od nedavno su se počele koristi tehnike modificiranja površine upotrebom snopova ionskih zraka. Njihovom upotrebom značajno se pridonijelo izmjeni površine metalnih implantata. Postoje dva načina površinskog modificiranja ionskim snopovima. Prvi način odnosi se na stvaranje tankog sloja na površini, dok se drugi način odnosi na modifikaciju strukture sloja kao što je prikazano na slici 27 [25].



Slika 27. Poprečni presjek modifikacije površine djelovanjem ionskih zraka [24]

Formiranje tankog sloja poboljšava biokompatibilnost kao i otpornost na trošenje i koroziju zbog apatitnog sloja, kao što je TiO_2 i TiN. Sastavom oblikovanog sloja može se lako kontrolirati učinak stvorene prevlake. Ipak, prianjanje sloja je vrlo slabo i lako se odvaja od površine supstrata. Površinski modificirani sloj može se proizvesti implantacijom iona ili miješanjem ionskih metoda implantacije. Postupkom implantacije iona smanjuje se otpuštanje metalnih iona te se postiže niski koeficijent trenja i očvršćuje se površina. Također, uz sve navedeno smanjuje se sklonost prema trošenju površine. Tehnike kojima se mogu poboljšati svojstva površine pogotovo biokompatibilnost, otpornost na trošenje i koroziju su oksidiranje i nitriranje. Svakako treba znati da je metoda implantacije iona neravnotežni proces. Implantacijom iona je moguće injektirati sve komponentne u blizini površine u bilo koji supstrat. Osim toga, ovom metodom je moguće proizvesti materijale takvih sastava i struktura koje se ne mogu proizvesti konvencionalnim ravnotežnim tehnikama primjerice legiranjem ili toplinskom difuzijom. Prednost ove metode je velika fleksibilnost u razvoju glavnog sastava i promjena na sučelju metalnog supstrata i površinskog filma. Iako je kontrolu nad sastavom površinskog sloja teško pratiti, ipak rezultati pokazuju veliku otpornost na lom. Dva najviše proučavana procesa metode implantacije iona su oksidiranje i nitriranje. Navedeni imaju sposobnost poboljšavanja površinskih svojstava. Kisik u procesu oksidiranja ima ključnu ulogu prilikom ugradnje jer poboljšava korozijsku otpornost površinskog sloja. Dodatno dušik ugrađen prilikom procesa nitriranja u površinu utječe na povećanje otpornosti prema trošenju. Prema svemu navedenom jasno je za zaključiti da su danas metode ionskog modificiranja sve češće u upotrebi zbog svoje visoke učinkovitosti [25].

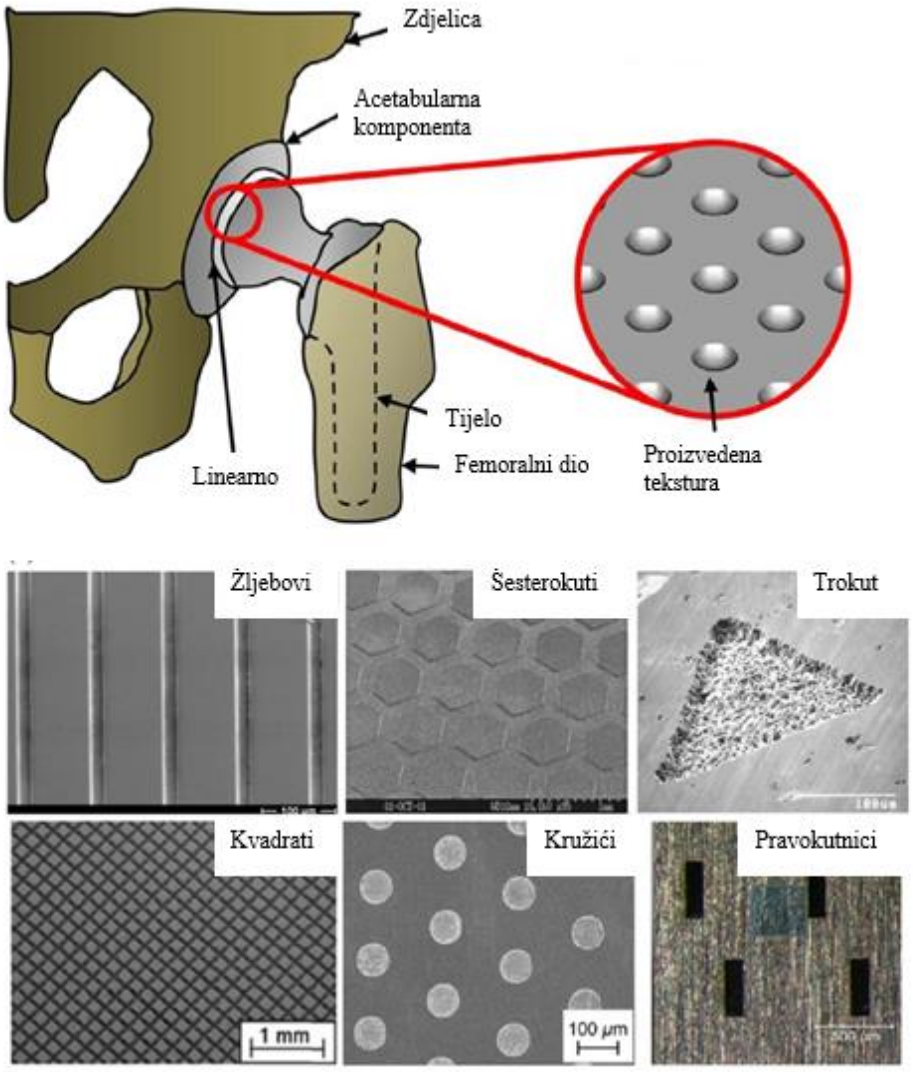
8.4. Teksturiranje površine

Tehnika teksturiranja površine uvedena je u izradu implantata kako bi se dobila pogodnost efekta podmazivanja. Prethodno, ova tehnika je bila korištena na lopticama za golf kako bi se poboljšale aerodinamičke karakteristike. Sljedeći primjer je vezan za spiralne žljebove proizvedene na ležajevima kako bi se povećao tlak za razdvajanje površina ležaja. Teksturiranje površine pronalazi primjenu u tribologiji, elektronici, optici, mjeriteljstvu, energetici, ali i biomedicini. Ova tehnika je popularna u izradi implantata zgloba kuka zbog poboljšavanja trenja i triboloških karakteristika. Na površini implantata nalaze se mikroutori nastali teksturiranjem koji imaju mnogobrojne pogodnosti u odnosu na glatku površinu. Prednosti su sljedeće [32]:

- djeluju kao rezervoar maziva
- povećavaju hidrodinamički tlak površine u kliznim uvjetima

- čuvaju čestice trošenja ili stranih materijala u utorima
- smanjuju kontaktnu površinu
- smanjuju trenje i trošenje.

Teksturiranje površine pokazuje svoju veliku učinkovitost u rubnim i elastohidrodinamičnim režimima. Mikroutori na površini potvrđuju svoju funkcionalnost ispravnom optimizacijom geometrijskih parametara, slika 28 [32].



Slika 28. Površinsko teksturiranje acetabularne komponente i različiti tipova tekstura [32]

9. PRIKAZ SLUČAJEVA KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA ZGLOBA KUKA U PRAKSI

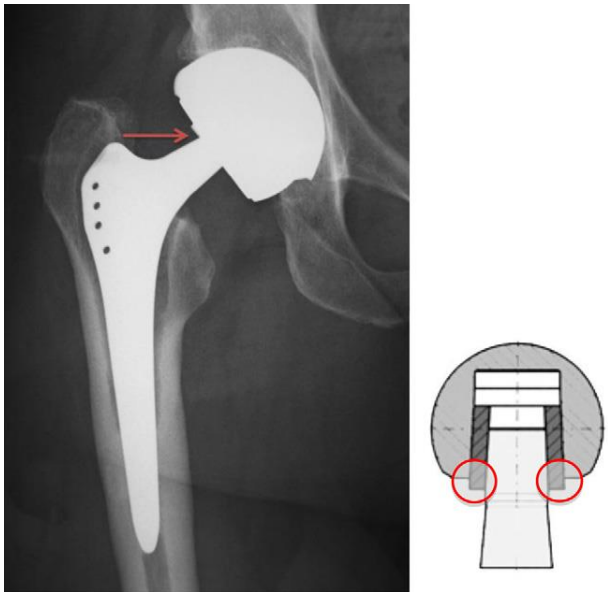
9.1. Klinički slučaj modularne endoproteze zgloba kuka s Morse konusom zahvaćene korozijom

Morse konusi se često koriste pri cjelokupnoj zamjeni modularne endoproteze zgloba kuka kako bi se postigla što preciznija prilagodba duljine i pomaka tijela implantata. Mehanički ne podliježu nikakvim specifičnim problemima sve dok se poštuju zahtjevi za pozicioniranje, ali i elementi ne smiju biti od različitih proizvođača. Morse konusi su u svijetu ortopedije uvedeni početkom sedamdesetih godina prošlog stoljeća kako bi se osigurala modularnost glave i vrata. Mehaničko načelo konusa je kvalitetno automatsko centriranje i simetričan hvat kojim se osigurava dobro prianjanje dviju komponenti. Međutim, ova modularnost uključuje dodatno sučelje koje može biti podvrgnuto koroziji. U nastavku se donosi opisani klinički slučaj neuspjeha modularne endoproteze koja ima Morse konus kao osigurač modularnosti spoja. Razlozi neuspjeha su ubrzano korozijsko djelovanje i odabir pogrešne veličine konusa koji je posljedično izazvao veliku bol [33].

9.1.1. Opis slučaja

Radilo se o pacijentici u dobi od 58 godina koja je osjetila jaku bol u području prepona u intervalima nakon ugradnje bescementne endoproteze zgloba kuka. Važno je za napomenuti da su u ovom konkretnom slučaju sve komponentne endoproteze bile od istog proizvođača. Sklop je prije redukcije postavljen na vrat implantata. Prije operativna femuralna pukotina na dnu velikog obrtača (koštana izbočina na prijelazu vrata u trup bedrene kosti za koju se hvataju zdjelični mišići) je upravljana s dvije žice. Godinu dana nakon ugradnje totalne endoproteze kuka pacijentica se počela žaliti na jaku bol. Odstranili su se distalni mišići i žice, a da se pritom nije mijenjala ni jedna druga komponenta endoproteze kuka. Bol se nije smanjivala, a nastup boli je upućivao na središte implantata. Prema Postel – Merle – d' Aubigne (PMA) ljestvici pacijentica je imala vrijednost 9 te se pokazalo skraćenje lijevog donjeg uda od 5 mm. Ultrazvukom mekog tkiva pronađena je izlivena periprotetička tekućina, ali bez ikakvih krutih tvorevina koje bi upućivale na pseudotumor. Uzimanjem uzorka i bakteriološkom analizom uklonile su se sumnje na infekciju. Rendgenskim snimkama utvrđeno je slijeganje u području bedrenog dijela s distalnim pijedestalom od 5 mm. Povrh

svega, spoj između Morse konusa i vrata bio je neuobičajeno vidljiv s neodgovarajućim kutom povezivanja (slika 29.) [33].



Slika 29. Snimka prije revizije sa neispravnom montažom glave i Morse konusa [33]

Uočeno je oslobađanje metalnih iona i obavljena je sinovektomija (operacijsko odstranjivanje sinovijskog sloja zglobne čahure ili tetivne ovojnice). Otkrivena je nenormalna pokretljivost između glave i vrata te Morse konusa. Vidljivo je ozbiljno oštećenje konusa, spriječena je ponovna prilagodba i uočena nenormalna rotacijska pokretljivost konusa oko svoje osi. Makroskopskom analizom utvrđeno je veliko trošenje Morse konusa koje je uzrokovalo labavljenje spoja glave i vrata. Također, konus je uz trošenje analizom pokazao i diskoloraciju što upućuje na djelovanje korozijskih mehanizama. Histologija periprotetskog tkiva ukazala je na fibrozno remodeliranje s upalnim infiltratom limfocita, plazmocita i brojnih divovskih stanica koje resorbiraju fine crne čestice u skladu s oslobađanjem metalnih iona. Nije bilo histoloških dokaza tipične lezije povezane s limfocitnim vaskulitisom. Tri godine nakon operacije prema PMA ljestvici rezultat pacijentice je iznosio 17. Rendgenska kontrolna snimka nije pokazala osteolizu ni bilo kakvo pomicanje komponenata modularne endoproteze [33].

Iako Morse konus za spajanje glave i vrata djeluje kao učinkoviti mehanizma zaključavanja, može biti podložan mikropomacima, čak i kada su komponente ispravno postavljene. Mikropomaci omogućuju ulazak sinovijalnoj tekućini u prostor spoja uz posljedično djelovanje *fretting* korozije. Takav pojavni oblik korozije može uzorkovati lom na području konusa posebno kada se radi o dvostrukim konusima. Također, uzrokuje labavljenje i ubrzano

oslobađanje metalnih čestica. Korozijski fenomeni u principu dovode do metalnog otpada. U ovom konkretnom slučaju fenomeni korozije su posljedica neispravnog odabira Morse konusa. Upalna reakcija na metalne ione uzrokovala je jaku bol. Preostalo pitanje je samo porijeklo metalnih čestica, a ono može biti sljedeće [33]:

- ako je femoranlo labavljenje primarno, metalne čestice su inducirane mikropomacima zgloba kuka od titanove legure, femoralna površina u principu ne prikazuje značajno oštećenje (slika 30.)
- kontakt između metalnih žica i femoralnog dijela može inducirati galvanski efekt; međutim u ovom slučaju to se može isključiti budući da se bol nastavila nakon uklanjanja žica
- metal – metal kontakti mogu biti uzrok oslobađanja iona, iako se od te mogućnosti izdvaja nekoliko čimbenika: kobalt – krom legura s visokim udjelom ugljika makroskopskom analizom nije pokazala abnormalnost, nije bilo pseudotumorske reakcije, u slučaju disfunkcije metal – metal kontakta bol se obično javlja u intervalu nakon dvije godine ali ne i u međuvremenu.

Prema svemu navedenom čini se da je glavni uzročnik za oslobađanje metalnih iona i pojavu boli bio neispravan odabir Morse konusa.



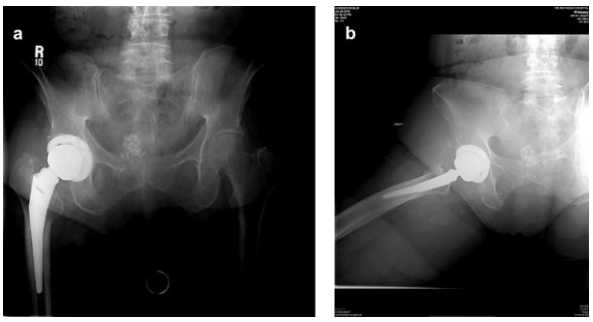
Slika 30. Prikaz trošenja Morse konusa i korozije na unutrašnjosti površina spoja [33]

9.2. Klinički slučaj modularne endoproteze zgloba kuka od titanove legure i kobalt – krom legure zahvaćene korozijom

Modularni dizajn vrata femoralne komponente koji ima modularnu vezu s proksimalnim i distalnim dijelom vrata naziva se dvomodularni. Tim se dizajnom pruža dodatna intraoperativna mogućnost kao što je fino podešavanje duljine i pomaka. Nažalost, rani neuspjesi dokumentirani su o slučajevima dvomodularnih endoproteza zbog djelovanja mehanički potpomognute korozije u procjepu. Negativne lokalne reakcije tkiva uključivale su samo dvomodularne endoproteze zgloba kuka od koji je jedna komponenta endoproteze bila načinjena od kobalt – krom legure [34].

9.2.1. Opis slučaja

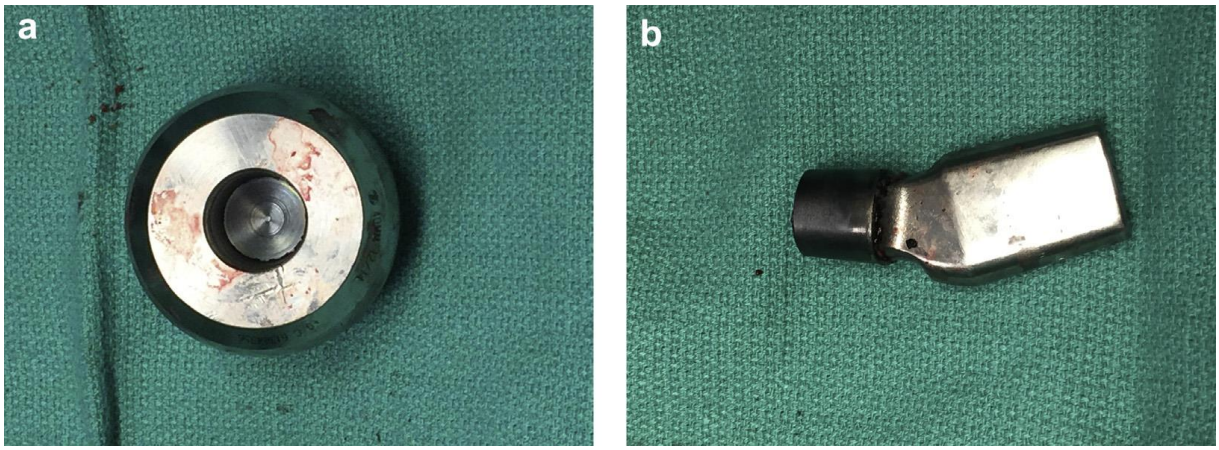
Radilo se o pacijentici u dobi od 78 godina kod koje se pojavila preponska bol popraćena sa šepavosti. Simptomi su se počeli pojavljivati samo dvije godine nakon implantacije bescementne dvomodularne endoproteze zgloba kuka. Endoproteza koja se ugradila sastojala se od vrata načinjenog od Ti – 6Al – 4V legure, dok je glava bila izrađena od kobalt - krom legure. Radiografskim snimkama pokazalo se dobro pozicioniranje implantata bez značajne osteolize (slika 31.) [34].



Slika 31. Pozicioniranje dvomodularne endoproteze zgloba kuka [34]

Skeniranjem magnetskom rezonancom u vrijeme obrade otkrio se karakterističan periprotetčki oblik pseudotumora konzistentan s lokalnom reakcijom tkiva. Predoperativna laboratorijska istraživanja pokazala su značajno povišenje razine kobalta u serumu u iznosu od 12,3 ppb i kroma od 1,8 ppb. Brzina stope sedimentacije C – reaktivnog proteina i eritrocita povećana je na 2,8 mg/dL (referentno 0 – 0,5) odnosno 52 mm/h (referentno 0 – 20). Fluoroskopski potpomognuti zglob kuka bio je negativan na infekciju. Uzorci tekućine i tkiva uzeti su tijekom operacije i također nisu pokazivali znakove infekcije. U vrijeme revizije fascija (tanka ovojnica koja prožima cijelo naše tijelo) je bila otvorena i našla se šupljina koja je bila u kontaktu s zglobom. Nakon premještanja i uklanjanja glave pregled je pokazao velika

oštećenja na zglobu kuka. To je bilo u suprotnosti s naizgled netaknutom spojnicom na vratu (slika 32.). Kako bi se taj rizik minimizirao u budućnosti donesena je odluka o uklanjanju femoralnog stema koji je zamijenjen monolitnim. Također, za smanjenje rizika od pojave korozije u procjepu svojstvene na spoju glave i vrata korištena je keramička glava. Dakle, iz svega navedenog jednostavno je za zaključiti da je u ovom slučaju neuspjeh implantata povezan s mehanički potpomognutom korozijom u procjepu [34].



Slika 32. Prikaz nastalih korozijskih oštećenja na glavi (lijevo) i vratu (desno) [34]

10. ZAKLJUČAK

Jednostavno je za zaključiti da materijali koji se primjenjuju u endoprotetskim implantatima zgloba kuka moraju zadovoljavati neke od osnovnih zahtjeva. Osnovni zahtjevi na svojstva materijala su: biokompatibilnost, posjedovanje mehaničkih svojstava sličnih ljudskim kostima te otpornost na trošenje i koroziju. Prema svemu navedenom kroz rad opisana su tri različita materijala koji ispunjavaju gore spomenute zahtjeve. Austenitni nehrđajući čelici, titan i njegove legure te kobalt – krom legure danas su najviše u opticaju kada je riječ materijalima za endoprotetske implantate zgloba kuka. Međutim, ovim diplomskim radom može se zaključiti da materijali korišteni u endoprotetici zgloba kuka nailaze na probleme kao i u svakom drugom području primjene. Jedan od većih problema su korozijska oštećenja na materijalima endoprotetskih implantata. Korozijski mehanizmi djelovanja potaknuti su vremenom korištenja implantata, ali i okolnim medijem kojim su okruženi. Prema opisanom problemu, korozija koja se pojavljuje tijekom korištenja implantata, moguće je zaključiti koji su najčešći pojavni oblici. Konkretno na endoprotetskim implantatima zgloba kuka u slučaju austentinih nehrđajućih čelika, titana i njegovih legura te kobalt – krom legura javljaju se ovisno o mnogobrojnim čimbenicima najčešće galvanska korozija, korozija u procjepu, tarna korozija, rupičasta korozija i tribokorozija. Iako se nastoje izraditi dugotrajne endoproteze ipak u nekim slučajevima korozija preuzima glavnu ulogu. Posljedice korozijskog djelovanja mogu izazvati značajne komplikacije u kliničkoj slici bolesnika. Upravo iz tog razloga važno je znati što i u kojoj mjeri se događa prilikom korozijskog razaranja materijala. Budući da je ova tematika vezana za zdravlje ljudi, danas je dosta aktualna. Shodno tome, provode se mnoga istraživanja kojima se nastoji izraditi što dugotrajnije i otpornije endoproteze zgloba kuka. Potencijalno rješenje koje se nude i isto tako provodi u svrhu zaštite implantata je primjena različitih prevlaka. Takav način je pogodan za prevenciju korozijskog djelovanja na površini biomaterijala. Međutim, kroz rad je navedeno da se ne radi uvijek o korozijskom djelovanju već da zbog opterećenja i kontakta komponenti modularnih endoproteza dolazi do trošenja. Pogotovo kada se radi o metal – metal kontaktu. Ono što se danas primjenjuje za povećanje otpornosti na trošenje su različiti postupci inženjerstva površina. Modifikacijom površinskih slojeva raste tvrdoća, a samim time se smanjuje trošenje. Navedena rješenja se primjenjuju u gotovo svim dijelovima ortopedske kirurgije, a ne samo za endoprotetske

implantate zgloba kuka. S obzirom na to, u slučaju endoprotetskih implantata zgloba kuka najčešće korištene tehnike površinske zaštite su sljedeće:

- nanošenje jedinstvene tanke prevlake pri čemu se koriste različiti postupci prevlačenja, a materijali prevlaka za implantate zgloba kuka su ili keramički ili kompozitni
- razvoj stabilnog pasivnog oksidnog filma spontano se stvara i to u obliku TiO_2 za titan i njegove legure, Cr_2O_3 za kobalt – krom legure te Fe_2O_3 kod austenitnog nehrđajućeg čelika
- modificiranjem površina ionskim zrakama moguće je oblikovati tanki sloj na površini ili modificirati strukturu površine, najčešće se primjenjuje oksidiranje i nitriranje
- teksturiranje površine čime se smanjuje trenje i trošenje.

Razvojem biomaterijala te korištenjem različitih načina površinske zaštite u mediju tjelesne tekućine nastoje se minimizirati tribokorozijski mehanizmi djelovanja na endoprotetskim implantatima zgloba kuka.

LITERATURA

[1] Semlitsch M. Titanium alloys for hip joint replacements, Clinica Materials, Vol 2. Issue 1, Elesvier; 1987., https://doi.org/10.1016/0267-6605(87)90015-1

[2] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia; Ti-based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants - A Review; Progress in Materials Science 54, 2009.

[3] Kumić I., Novi postupak difuzijskog modificiranja površina titanove legure za endoprotetske implantate, Doktrorski rad, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2016.

[4] Mathew M. T., Srinivasa Pai P., Pourzal R., Fischer A., Wimmer M. A., Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status, pregledni članak, Advances in Tribology; 2009.

[5] J. R. Davis et al.: Handbook of materials for medical devices; ASM International, 2006.

[6] Bišćan, V., Luetić, V. Svojstva titana i njegovih legura, Zbornik Veleučilišta u Karlovcu, Vol. 2 No. 1, 2012.

[7] Filetin T., Kovačiček F., Indof J. Svojstva i primjena materijala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2013.

[8] Liu R., Li X., Hu X., Dong H. Surface Modification of ASTM F-1537Co-Cr Alloyby Low Temperature Plasma Surface Alloying, School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK, Elsevier; 2013. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.122

[9] Budim A., Utjecaj parametara nagrizanja na promjenu hrapavosti površine medicinskih legura, Diplomski rad, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018.

[10] https://www.engineeringclicks.com/ti-6al-4v-titanium-essential-reading/ [21.02.2020.]

[11] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb; 1990.

[12] Ristić B., Popović Z., Adamović D., Devedžić G., Izbor biomaterijala u ortopedskoj kirurgiji, Vojnosanitetski pregled, Vol 67. Broj 10, Kragujevac; 2009. http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0042-8450/2010/0042-84501010847R.pdf

[13] https://www.airedalesprings.co.uk/its-complicated-the-discovery-of-stainless-steel/ [10.03.2020.]

[14] R. Liu: Surface Modification of ASTM F-1537Co-Cr Alloyby Low Temperature Plasma Surface Alloying

[15] Tarzia V., Bothio T., Telosin L.,G. Gerosa: Extended (31 years) durability of a StarrEdwards prosthesis in mitral position

[16] Legweel K. M. B., Effect of biomaterial integrity and life of artificial hip, Doktorska disertacija, Beograd: Mašinski fakultet; 2016.

[17] https://www.researchgate.net/figure/Equilibrium-diagram-for-the-binary-CoCr-alloy-3_fig1_287198713/download [08.04.2020.]

[18] Corrosion and Wear Performance of Titanium and Cobalt Chromium Molybdenum Alloys Coated with Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids Danyal A. Siddiqui1 • Izabelle M. Gindri1 • Danieli C. Rodrigues

[19] Tudor A., Jurković H., Mađarević T., Šestan B., Šantić V., Legović D., Razvoj minimalno invazivne endoprotetike kuka kroz povijest, Medicina fluminensis Vol. 49, No. 3; 2013. http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=157621

[20] Kolundžić R., Orlić D., Četrdeset godina ugradnje totalne endoproteze zgloba kuka u Hrvatskoj, u klinici za ortopediju Zagreb, Liječnički vjesnik Vol 133. No. 9-10; 2011. https://hrcak.srce.hr/171859

[21] Eterović O., Analiza tragova trošenja kod endoproteze kuka, Diplomski rad, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.

[22] Dejan Raković, Dragan Uskoković; Biomaterijali. Beograd, Institut tehničkih nauka, 2010.

[23] Alar V. Kemijska postojanost metala, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.

[24] Wang O.,Wang R., Elitit F. Corrosion of orthoprdic implants, The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada, Elsevier; 2017. https://www.researchgate.net/publication/322032599_Corrosion_of_Orthopedic_Implants [15.03.2020.]

[25] Asri R.I.M.,.Harun W.S.W, Samykano M., Lah N.A.C., Ghani S.A.C., Tarlochan F., Raza M.R., Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, Materials Science and Engineering C; 2017.

[26] Tad M., Mabry M. D., Preventing Complications Associated With Operating on Taper Corrosion, The Journal of Arthroplasty; 2018.

[27] Jacobs J.J., Cooper MD, Urban R.M., Wixson R.L., Della Valle C.J., What Do We Know About Taper Corrosion in Total Hip Arthroplasty?, The Journal of Arthroplasty;2014.

[28] Hussenbocus S. M., Wilby M. J., Cain C., Hall D., Head-Neck Taper Corrosion in Hip Arthroplasty, The Journal of emergency medicine; 2012

[29] Prakash C, Harmesh K., Electric discharge machining – A potential choice for surface modification of metallic implants for orthopedic applications: A review, J Engineering Manufacture; 2015.

[30] Tkach T., McTighe T., The 16-Year Evolution of Proximal Modular Stem Design – Eliminating Failure of Modular Junction, Reconstructive Review Vol. 7, No. 1; 2017.

[31] Priyadarshini B., Rama M., Chetan, Vijayalakshmi U., Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review, Journal of Asian Ceramic Societies: 2019. Vol 7. No. 4

[32] Ghosh S., Abanteriba S., Status of surface modification techniques for artificial hip implants, Science and Technology of Advanced Materials; 2016. Vol . 17, No. 1

[33] Pansarda E., Fouilleron N., Dereudrea G.,Migauda H., Girarda J., Severe corrosion after malpositioning of a metallic head over the Morse taper of a cementless hip arthroplasty. A case report, Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research (2012) 98, 247—250

[34] Colin D. Canham, Pavel I., Muradov, Jordan B. Simpson, Stephen J. Incavo, Corrosion and adverse local tissue reaction after total hip arthroplasty with a modular titanium alloy femoral neck, Arthroplasty Today 3 (2017) 211 - 214

PRILOZI

I. CD-R disc