

SAŽETAK:

Titan i njegove legure, austenitni nehrđajući čelici te 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 je treba ispuniti kako bi se mogli primjenjivati u tako specifičnim uvjetima.

Prilikom primjene implantata u manjem broju slučajeva ipak dolazi do određenih problema. Problemi koji se pojavljuju usko su vezani za korozijske i tribološke mehanizme djelovanja na implantate 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 moguće je eliminirati ili umanjiti određenim postupcima površinske modifikacije biomaterijala.

ZAKLJUČAK:

Austenitni nehrđajući čelici, titan i njegove legure te kobalt - krom legure danas su najviše u opticaju kada je riječ o materijalima za endoprotetske implantate zgloba kuka. Jedan od najčešćih problema su korozijska oštećenja na materijalima endoprotetskih implanata. 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 pojavi oblici. Konkretno na endoprotetskim implantatima gore navedenih materijala javljaju se ovisno o mnogobrojnim čimbenicima 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 te izaziva značajne komplikacije u kliničkoj slici bolesnika.

Potencijalno rješenje koje se nudi i istovremeno provodi u svrhu zaštite implantata je primjena različitih prevlaka. Takav način je pogodan za prevenciju korozijskog djelovanja na površini biomaterijala. Međutim ne radi se uvijek o koroziji već zbog opterećenja i kontakata komponenti dolazi do trošenja, pogotovo kada se radi o metal – metal kontaktu. Ono što se primjenjuje za povećanje otpornosti na trošenje su različiti postupci inženjerstva površina. Navedena rješenja se primjenjuju u gotovo svim dijelovima ortopedske kirurgije, a ne samo za endoprotetske implantate zgloba kuka. Razvojem biomaterijala i različitih tehnika površinske zaštite u mediju tjelesne tekućine nastoje se minimizirati tribokorozijski mehanizmi djelovanja na endoprotetskim implantatima zgloba kuka.

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 slučajeva vezan za zglob kuka i koljena. Bitno je naglasiti da nije uvijek potrebno implantirati čitavu endoprotezu nego samo neki njen dio, ovisno o oštećenju. Shodno tome, prikazat će se koje sve vrste postoje i na koji se način proteze ugrađuju odnosno nadomještaju oštećene dijelove. Materijali koji se koriste za tu primjenu posjeduju najvažnije svojstvo biokompatibilnosti. Što bi zapravo značilo da u većem broju slučajeva 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 dijela zauzimaju gore navedeni biomaterijali. 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 mehanizmima i njihovim destruktivnim djelovanjem na endoproteze zgloba kuka. Svako takvo destruktivno 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 [1,2].

2. PRIMJENA U EDNOPROTETCI ZGLOBA KUKA

Zahtjevi na svojstva biomaterijala za implantata zgloba kuka mogu se grupirati u na zahtjeve za mehanička svojstva, biokompatibilnost, otpornost na koroziju i na trošenje te mogućnost sterilizacije implantata. Tablica 1 prikazuje zahtjeve te prednosti i nedostatke biomaterijala unutar ove primjene. Od titana i njegovih legura u ovom području najviše se koristi CP titan te Ti – 6 Al – 4 V legura koja se polako zamjenjuje s Ti – 13Nb – 13Zr zbog ideje o manjoj toksičnosti cirkonija i niobija u odnosu sa aluminijem i vanadijem. Nadalje od austenitnih nehrđajućih čelika koriste se sljedeće legure: 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 ovršnutom čeliku čija je primjena rjeđa onda se koristi čelik EN X5 CrNiAlNb 16 4 (AISI 630). Bitno je za naglasiti da se za izradu medicinskih implantata koriste i 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 [3].

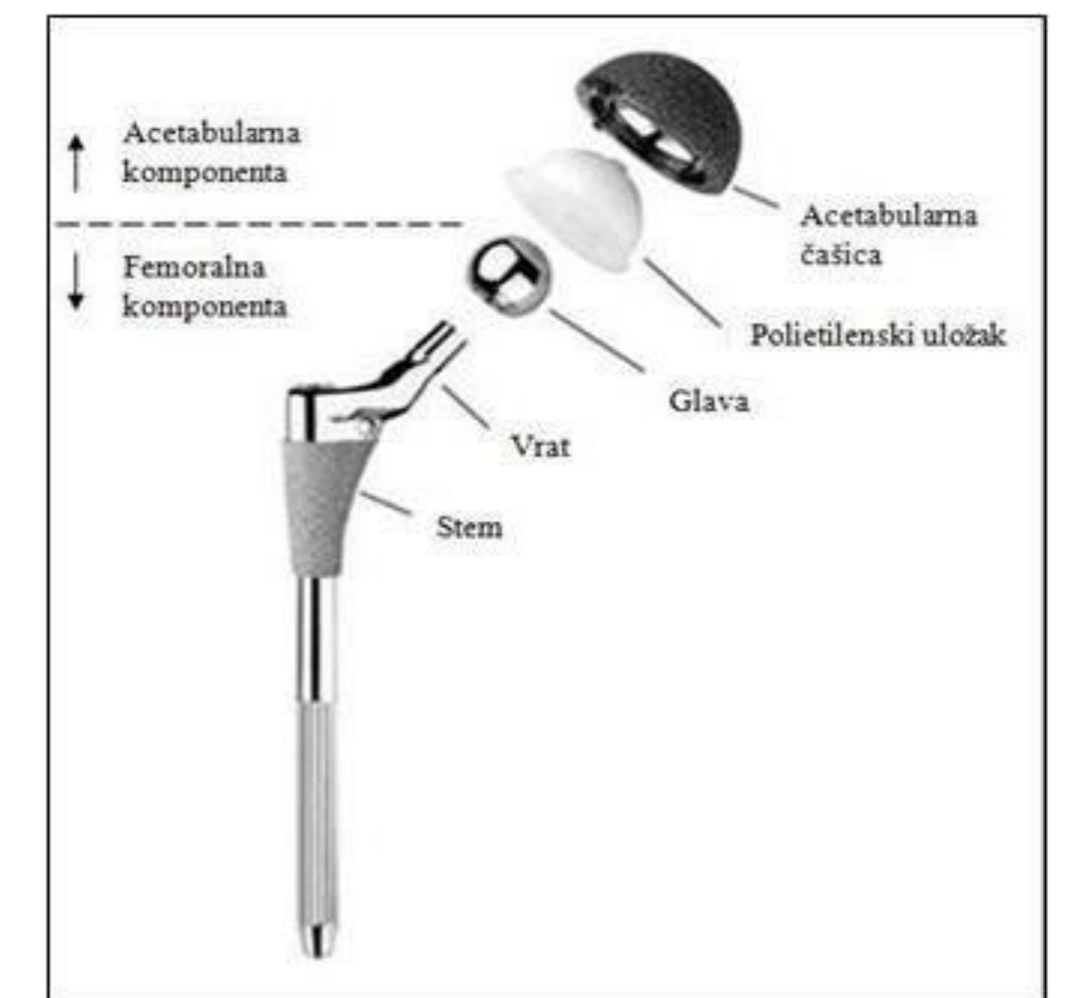
Tablica 1. Prednosti i nedostatci biokompatibilnih materijala za implantat kuka [3]

	Prednosti	Nedatci
Titan i njegove legure	<ul style="list-style-type: none"> niski modul elastičnosti niska toksičnost visoka specifična čvrstoća odlična biokompatibilnost 	<ul style="list-style-type: none"> lošija tribološka postojanost
Nehrđajući čelik	<ul style="list-style-type: none"> otpornost na trošenje visoka specifična čvrstoća jeftin 	<ul style="list-style-type: none"> osjetljivost na rupičastu koroziju
Co-Cr legure	<ul style="list-style-type: none"> dobra otpornost na koroziju, umor i trošenje 	<ul style="list-style-type: none"> sadrže toksični nikal koji uzrokuje alergijske reakcije

Tablica 2: Podjela endoproteza [4]

Podjela endoproteza zgloba kuka prema sljedećim kriterijima	
Dio koji nadomještaju:	parcijalne i cjelokupne
Načini fiksacije:	cementna, bescementna i hibridna
Naznaka ugradnje:	standardna, revizijska i tumorska
Broj dijelova:	monolitna i modularna

Postoji nekoliko podjela endoproteza zgloba kuka (tablica 2). Prije svega, vrste endoproteze 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 anatomske 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 1. 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 [4].

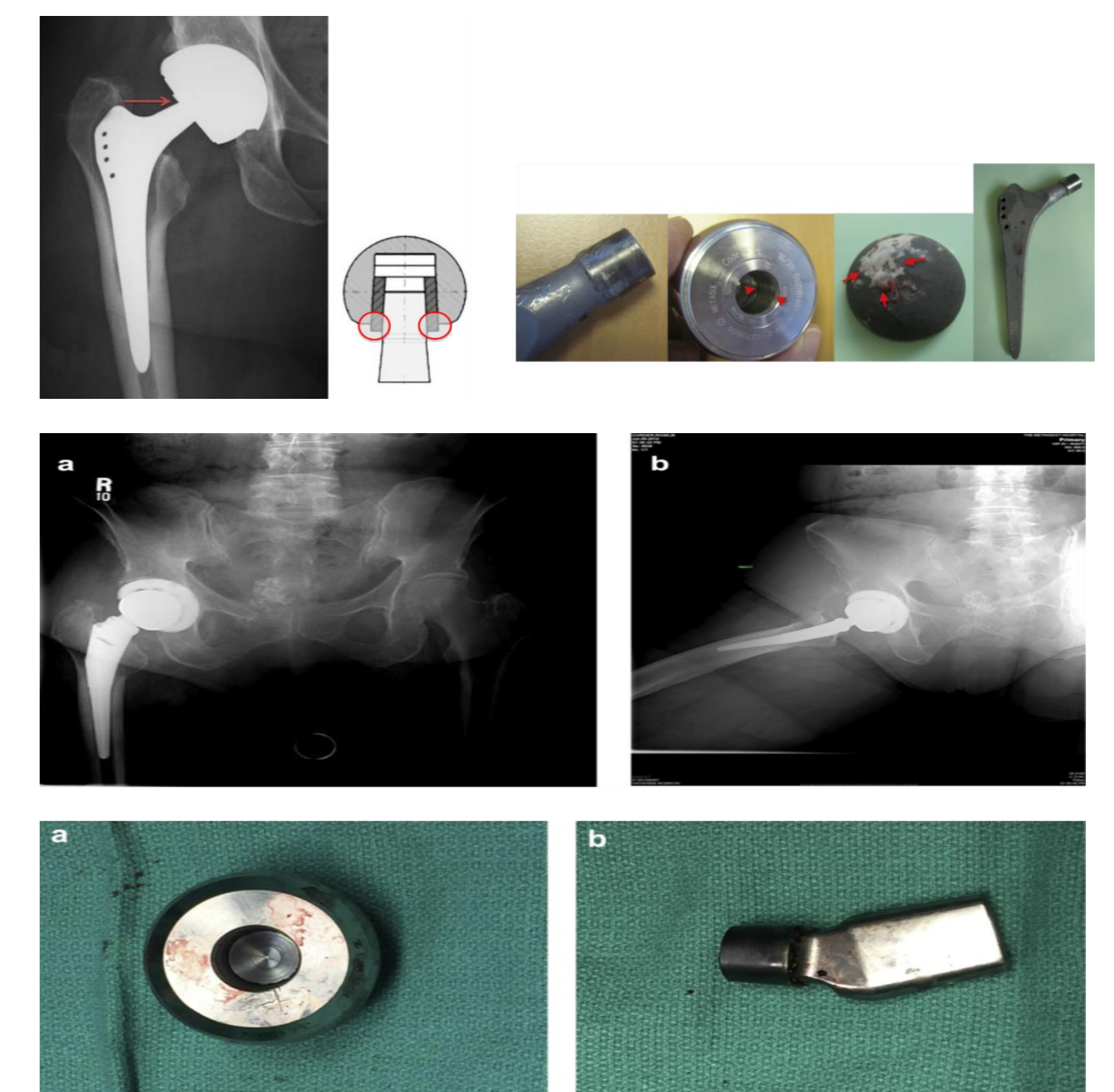


Slika 1: Cjelokupna endoproteza zgloba kuka sa svojim sastavnim dijelovima [5]

Korozija je proces spontanog razaranja materijala u okolini nekog medija. Dakle, medij je jedan od ključnih faktora da bi korozija uopće mogla nastupiti. Upravo iz tog razloga važno je opisati medij u kojem se nalaze endoproteze zgloba kuka. Normalna tjelesna tekućina je relativno blago okruženje pufirane 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 [6].



Slika 2: Korozijska oštećenja endoprotetskih implantata zgloba kuka [7,8,9]



Slika 3: Prikaz oštećenih dijelova implantata prema slučajevima iz prakse [10,11]

3. PROBLEMATIKA PRIMJENE

Austenitni nehrđajući čelici, kobalt – krom legure te titan i njegove legure 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 [6].

- Pojavni oblici korozije na implantatima zgloba kuka su [6]:
 - galvanska korozija
 - rupičasta korozija (pitting)
 - korozija u procjepu
 - tarna korozija (fretting)
 - tribokorozija.
- 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. Elektrochemijski 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 A/cm². 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.
- 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 premla 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 medij 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.
- Jamčasta 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.
- 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 i mikro pomaka koji uzrokuju trošenje. Trošenjem se razara pasivni sloj i legura postaje podložna korozivnom 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.
- 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

4. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA

Tehnike modifikiranja 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 [9].

- U slučaju endoprotetskih implantata zgloba kuka najčešće korištene tehnike površinske zaštite su sljedeće[9]:
 - 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 TiO₂ za titan i njegove legure, Cr₂O₃ za kobalt – krom legure te Fe₂O₃ 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.

5. PRIMJERI SLUČAJEVA IZ PRAKSE

- Klinički slučaj modularne endoproteze zgloba kuka s Morse konusom zahvaćene korozijom:
 - Uočeno je oslobađanje metalnih iona i obavljena je sinovektomija (operacijsko odstranjanje sinovijskog sloja zglobne čahure ili tetivne ovojnice). Otkrivena je nenormalna pokretljivost između glave i vrata te Morse konusa. Vidljivo je ozbiljno oštećenje konusa, sprječena 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 ceste u skladu s oslobađanjem metalnih iona [10].
- Klinički slučaj modularne endoproteze zgloba kuka od titanove legure i kobalt – krom legure zahvaćene korozijom:
 - Skeniranjem magnetskom rezonancom u vrijeme obrade otkrio se karakterističan periprotetčki oblik pseudotumora konzistentan s lokalnom reakcijom tkiva. Preoperativna 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 (tanki 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 [11].

LITERATURA

[1] Semlitsch M. Titanium alloys for hip joint replacements, Clinica Materials, Vol 2, Issue 1, Elsevier, 1987. [https://doi.org/10.1016/0267-6605\(87\)90015-1](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] Liu R., Li X., Hu X., Dong H. Surface Modification of ASTM F-1537/Co-Cr Alloy by 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.surcoat.2013.06.122>

[4] Kolundžić R., Orić 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>

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

[6] Wang O., Wang R., Elit F. Corrosion of orthopedic implants, The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada, Elsevier, 2017. https://www.researchgate.net/publication/322032599_Corrosion_of_Orthopedic_Implants

[7] Budim A., Utjecaj parametara nagrijavanja na promjenu hrpavosti površine medicinskih legura, Diplomski rad, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2018.

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

[9] Asiri R.I.M., Harun W.S.W., Samyano M., Lah N.A.C., Ghani S.A.C., Tardochun F., Raza M.R., Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, Materials Science and Engineering C, 2017

[10] Pansarda E., Foulerton N., Deredrea 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

[11] Colin D. Carham, 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