

FEHIM KORAC¹, SEAD ĆATIC², MERZUK CACAN³
SANJIN GUTIC³, SAFIJA ISLAMOVIC³

Originalni naučni rad
UDC:620.93.4:615.461

Tačkasta korozija ortopedskog implantata u fiziološkim rastvorima

Tipični oblici korozionog napada na implantate su tačkasta, galvanska i tretinj korozija. Ljudsko tijelo je jedna veoma agresivna vodena i slana koroziona sredina.

Tačkasta korozija ortopedskog implantata na bazi nehrđajućeg čelika u fiziološkim uslovima ispitivana je cikličnom voltametrijom. Korišteni su rastvori 0,9% NaCl i Hankov rastvor.

Mjerenjem je utvrđeno da je implantat podložniji tačkastoj koroziji u 0,9% rastvoru NaCl nego u Hankovom rastvoru. Za simuliranje efekata biomolekula koje prenose jone kroz organizam korišten je rastvor EDTA. LSV metodom je ispitivan uticaj kompleksirajućih agenasa na stabilnost pasivnog sloja. Uočeno je da se dodatkom rastvora EDTA u koncentraciji već od 10 mmol/L dobije približno konstantna vrijednost potencijala oksidacije.

Otpornost pasivnog sloja manja je u 0,9% rastvoru NaCl nego u Hankovom rastvoru. Dodatkom rastvora EDTA stabilizira se pasivni sloj, dobiju se veće vrijednosti korozionih potencijala.

Ključne riječi: ortopedski implantat, tačkasta korozija, fiziološki rastvori

1. UVOD

Stalni porast broja traumatiziranih osoba i sve veća težina ozljeda predstavljaju veliki medicinski i društveni problem.

Uspjeh osteointegracije zavisi od: biokompatibilnosti materijala, biomehaničkih karakteristika makro i mikro struktura implantata, primarne stabilnosti implantata, adekvatnog perioda zarastanja bez opterećenja i infekcije, adekvatne okluzije i protetskog opterećenja nakon zarastanja [1, 2].

Tipični oblici korozionog napada na implantate su pitting, tačkasta, galvanska i tretinj korozija. Ljudsko tijelo je jedna veoma agresivna vodena i slana koroziona sredina. U njoj se korozija metala dešava po elektrohemijском mehanizmu. Svježe implantirani metal – legura okružen je krvlju u kojem se nalaze joni, proteini, ćelije itd. koji svojim prisustvom i biološkim procesima u kojima učestvuju mogu modificirati lokalne korozione procese. Konačna posljedica je da se poslije implantacije registruje porast koncentracije nekih metala i u udaljenim regionima organizma, organima i tkivima.

Najčešće korišteni materijali za izradu implantata su legure na bazi nehrđajućeg čelika i titana i nelegirani titan [3].

Svaki metalni implantat unesen u ljudski organizam korodira [4]. Biokorozija je izuzetno kompleksna pojava koju čine složene fizikalno-hemijske reakcije između biomaterijala i tjelesnih tečnosti u živim organizmima. Pod uticajem korozionim procesima, pokazalo se, da komponente legura korištene u ortopediji mogu biti rastvorljive u tjelesnim tečnostima i djelovati toksično ili, čak, kancerogeno [5].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja su provedena u troelektrodnoj elektrohemijскоj ćeliji na aparatu potentiostat/galvanostat, PAR EG&G (model 263A[90,91] Ver 219) i uz kompjutersko vođenje elektrohemijским softverom Research Electrochemistry Software, M270/250 v. 4.30. Korištene su LSV i CV metode. Mjerenja su izvršena u 0,9% rastvoru NaCl i Hankovom rastvoru [6]. Za provjeravanje kompleksometrijskih efekata korišten je rastvor EDTA.

Elektrohemijска ćelija ima zapreminu od 10 cm³ i opremljena je vodenim omotačem, kao termostatom.

Za analize je uzet implantat na bazi nehrđajućeg čelika, 136 L. Od ovog uzorka implantata tokarenjem je napravljena radna elektroda u obliku šipke, koja je postavljena u teflonski nosač, tako da samo baza tog valjka bude izložena elektrolitu (nije pokrivena teflonom). Dodirna površina elektrode sa elektrolitom iznosi oko 0,2 cm². Prije svakog mjerenja elektrode su, i to samo dio izložen rastvoru, najprije mehanički obrađene brušenjem silikon karbid (SiC) brusnim papirom finoće P 600 (WRN, waterproof abrasive paper), a zatim polirane vodenom suspenzijom aluminijum oksida, finoće 0,5 μm. Nakon poliranja elektrode se odmašćuju etanolom u ultrazvučnom kupatilu, te ispiraju redestilovanom vodom. Poslije toga elektroda se i hemijski obrađuje u smjesi za aktiviranje površine, koja se sastoji od koncentrovane H₂SO₄ i 30% H₂O₂, u zapreminskom odnosu 1:1. Nakon toga se ponovo ispira destilovanom vodom a zatim redestilovanom. Treba voditi računa da se poslije toga elektroda ne smije kontaminirati ili zamastiti.

Kod elektrohemijских mjerenja sljedeći parametri su isti kod obje metode:

- Temperatura: 37°C ± 0.5°C
- Rastvor je aeriran.
- Miješanje rastvora je softverski vođeno.

Adrese autora: ¹Medicinski fakultet Univerziteta u Sarajevu, ²Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, ³Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Sarajevu

3. REZULTATI

Vizuelni pregled

Snimljena je površina nekorištenog i korištenog implantata pri uvećanju od 40 puta.



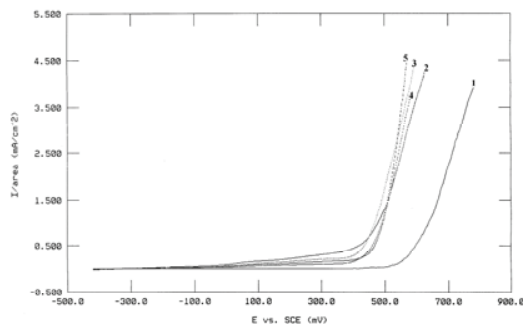
Slika 1- Novi implantat



Slika 2 - Korišteni implantat

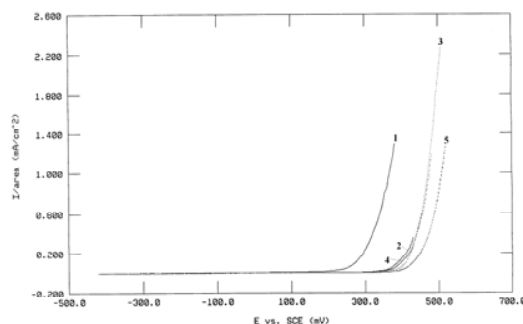
Elektrohemijska ispitivanja

- LSV u Hankovom rastvoru

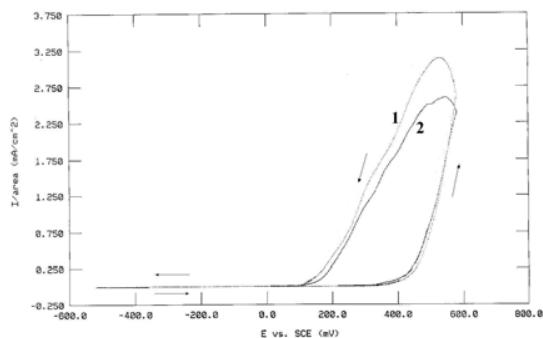


Dijagram 1 - j - E voltamogram nehrđajućeg čelika u Hankovom rastvoru sa dodatkom EDTA različitih koncentracija: 1. - 0 mmol dm^{-3} ; 2. - 1 mmol dm^{-3} ; 3. - 5 mmol dm^{-3} ; 4. - 10 mmol dm^{-3} ; 5. - 50 mmol dm^{-3}

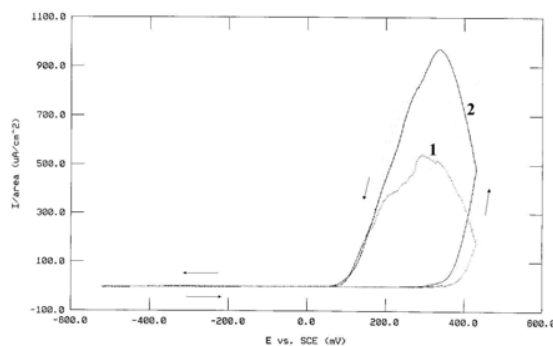
- LSV u 0.9% rastvoru NaCl



Dijagram 2 - j - E voltamogram nehrđajućeg čelika u 0.9% rastvoru NaCl sa dodatkom EDTA različitih koncentracija: 1. - 0 mmol dm^{-3} ; 2. - 1 mmol dm^{-3} ; 3. - 5 mmol dm^{-3} ; 4. - 10 mmol dm^{-3} ; 5. - 50 mmol dm^{-3}



Dijagram 3 - Pitting korozija u Hankovom rastvoru uz: 1. - 10 mmol dm^{-3} EDTA; 2. - čisti Hankov rastvor



Dijagram 4 - Pitting korozija u 0.9% rastvoru NaCl uz: 1 - 10 mmol dm^{-3} EDTA; 2. - čisti Hankov rastvor

4. DISKUSIJA

Za vizuelni pregled korišteno je uvećalo koje sliku uvećava 40 puta. Na snimku novog, nekorištenog, implantata samo su vidljivi tragovi od fizičkog kontakta alata po površini implantata. Vizuelnim pregledom korištenog implantata se može konstatovati da je došlo do promjena na površini materijala. Vidljivo je da je došlo do stvaranja perforacija površinskog sloja, što ukazuje na veliku vjerovatnoću nastajanja pittinga. Takođe se primjećuje da su pojedini djelovi implantata više bili pod korozionim atakom. Pod ovim uvećanjem se ne primjećuje frontalni korozioni napad.

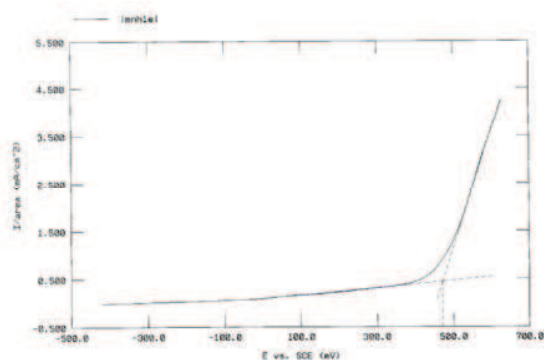
Uticaj kompleksirajućih agenasa na koroziono ponašanje implantata

Cilj proučavanja ovog uticaja je bolje razumijevanje fenomena biokompatibilnosti nehrđajućeg čelika u ljudskom organizmu [2]. Neke biomolekule (protein transferin, metaloproteini) vežu na sebe jone metala izdvojene sa površine implantata djelovanjem tjelesnih tečnosti, u obliku kompleksa i transportuju ih po organizmu i izbacuju vani putem urina [7].

Izvjerna količina izdvojenih jona metala ipak ostaje u organizmu.

Za ta ispitivanja je uzet rastvor EDTA u različitim koncentracijama. Ispitivanje je vršeno dvjema elektrohemijskim metodama i to: voltametrijom sa linearnim porastom potencijala i cikličnom voltametrijom u 0,9 % rastvoru NaCl i Hankovom rastvoru.

LSV metodom su određene vrijednosti potencijala oksidacije. Ove vrijednosti su dobivene ekstrapolacijom pravca gdje dolazi do linearne zavisnosti jačine struje (gustine struje) od potencijala u dijelu gdje imamo elektrohemijsku reakciju gdje dolazi do oksidacije uzoraka.



Dijagram 5- Ekstrapolacija pravca kod određivanja potencijala oksidacije

- Hankov rastvor

Iz dijagrama 1. vidljivo je da dolazi do smanjenja potencijala oksidacije dodatkom kompleksirajućeg sredstva. Ovim dodatkom je došlo do narušavanja strukture zaštitnog filma koji je izgrađen od oksida čija je uloga da štite materijal od daljnje korozije.

Tabela 1 - Zavisnost potencijala oksidacije implantata od koncentracije EDTA u Hankovom i 0,9% rastvoru NaCl

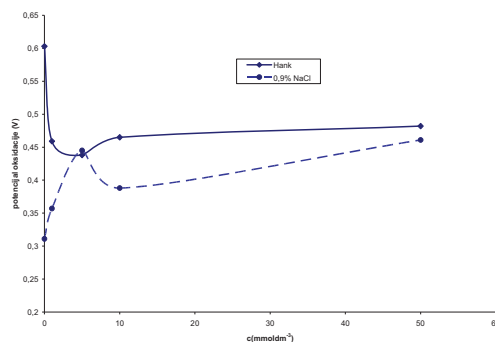
c (mmol dm ⁻³)	E (V)	
	Hank	0,9% NaCl
0	0.603	0.311
1	0.459	0.357
5	0.438	0.445
10	0.465	0.388
50	0.482	0.461

Crtaњem dijagrama potencijala oksidacije u zavisnosti od koncentracije liganda može se vidjeti kako dolazi do stagniranja promjene potencijala oksidacije. Prvo dolazi do smanjenja potencijala oksidacije implantata sa povećanjem koncentracije EDTA, a zatim lagano raste, ali ipak ta vrijednost je i dalje manja nego kod implantata u Hankovom rastvoru u kojem nema

EDTA. Dijagram 6. pokazuje da uticaj EDTA dostiže konstantnu promjenu već kod dodatka 10 mmoldm⁻³, i kreće se negdje oko 0.48 V.

- 0.9% rastvor NaCl

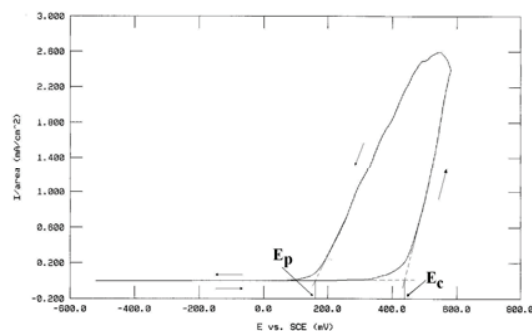
U 0.9 % rastvoru NaCl uticaj kompleksirajućih supstanci je takav da dolazi do stabiliziranja zaštitne prevlake zbog toga što se iz neposredne blizine uzorka istjeruje hloridne jone u čijem prisustvu dolazi do značajne korozije.



Dijagram 6 - Potencijali oksidacije u zavisnosti od c(EDTA) u Hankovom rastvoru i u 0,9% rastvoru NaCl

Pitting korozija metalnog implantata

Kao primjer za određivanje parametara sa voltamogramom kod piting korozije u Hankovom rastvoru i u 0.9% rastvoru NaCl uzet je dio sa dijagrama 7 [8].



Dijagram 7 - Ciklični voltamogram pitting korozije

Vrijednosti E_c i E_p se određuju tako što se vrše ekstrapolacije dva pravca gdje dolazi do linearnog odnosa struje i potencijala. Porastom potencijala dolazi do naglog porasta gustine struje (kojoj odgovara korozioni potencijal, E_c) a zatim kada se potencijal ponovo vraća prema početnom, gustina struje i dalje raste i dolazi do formiranja histerezisa. Poslije toga gustina struje pada ka nuli kod potencijala koji odgovara nestanku pita i materijal dolazi do pasivnog stanja. Taj potencijal je zaštitni potencijal, E_p.

Generalno, pasivacija nehrđajućeg čelika u fiziološkom rastvoru bazira se na formiranju sloja koji je sastavljen ponajviše iz dva oksida: hromnog i željeznog oksida. Oksidi nikla i molibdena su inkludovani u pasivnom sloju, ali u manjoj količini.

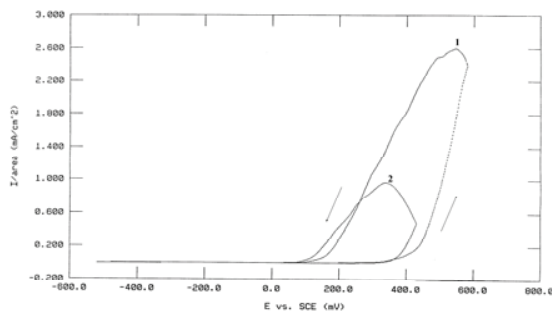
Stepen zaštite koju pruža pasivni film zavisi od njegove debljine, kontinuiteta, koherentnosti i adhezije za površinu metala, kao i od difuzije kiseonika i metalnih jona u oksidu. Ako se film ošteti mehanički ili hemijski (posebno u prisustvu hloridnih jona), može doći do njegovog ponovnog formiranja (repasivacija) ili do odvijanja korozionih procesa.

Najčešće se u ortopediji upotrebljava nehrđajući čelik oznake AISI 136L. To je čelik koji je stabiliziran sa niklom. Nizak sadržaj karbona doprinosi boljoj korozionoj stabilnosti u hloridnim rastvorima. Prisutnost molibdena povećava otpornost čelika prema pitting koroziji. Hrom omogućava stvaranje pasivnog sloja u obliku hromnog oksida.

Uticaj stvaranja kompleksa na stabilnost implantata ispitivan metodom ciklične voltametrije

Pitting korozija je praćena u 0.9 % rastvoru NaCl i Hankovom rastvoru. Uzeta je koncentracija EDTA od 10 mmol dm^{-3} jer je na osnovu LSV metode uočeno da je kod te koncentracije dostignut maksimalan efekat kompleksiranja i da povećanjem koncentracije dolazi do stagniranja u stvaranju kompleksa.

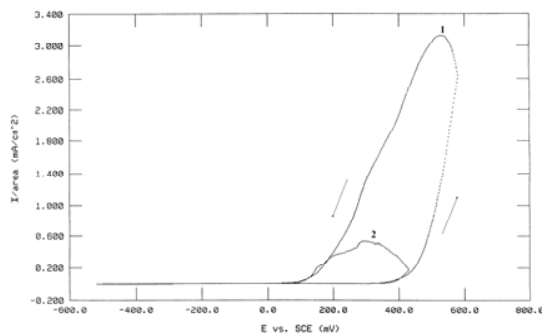
Poređenjem pitting korozije u oba rastvora dobije se sljedeći voltamogram:



Dijagram 8 - Pitting korozija implantata u:
1. - Hankovom rastvoru; 2. - 0.9% rastvoru NaCl

Vrijednosti E_c su u ovom slučaju takve da dokazuju da je korozija izraženija u 0.9% rastvoru NaCl nego u Hankovom rastvoru. Te vrijednosti su 0.427 V za Hankov rastvor i 0.374 V za 0,9% rastvor NaCl.

Dodatak rastvora EDTA povećava stabilnost prema koroziji. Dodatkom rastvora EDTA koncentracije 10 mmol dm^{-3} za Hankov rastvor E_c iznosi 0.481 V a za rastvor NaCl 0.389 V.



Dijagram 9 - Pitting korozija implantata uz dodatak 10 mmol dm^{-3} EDTA u: 1. - Hankovom rastvoru; 2. - 0.9% rastvoru NaCl

Zavisnost ΔE (uzima se kao razlika korozionog potencijala, E_c , i pasivirajućeg potencijala, E_p) od sredine u kojoj se nalazi uzorak pokazuje da EDTA ima veće vrijednosti u oba medija (0.319 V u Hankovom rastvoru i 0.287 V u 0.9 % rastvoru NaCl), što ukazuje na bolja zaštitna svojstva uz dodatak ovog kompleksirajućeg sredstva u odnosu na vrijednosti koje daje implantat bez dodatka liganada, i to 0.262 V u Hankovom rastvoru i 0.261 V u 0.9 % rastvoru NaCl.

Kod pitinga se može uočiti da su gustine struja znatno veće u Hankovom rastvoru nego u 0.9% rastvoru NaCl.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu izloženog može se zaključiti:

- Vizuelnim pregledom korištenog implantata uočene su perforacije na površini što ukazuje na prisustvo pitting korozije;
- LSV metodom se pokazalo da dodatkom kompleksirajućeg agensa Hankovom rastvoru dolazi do narušavanja pasivnog sloja i smanjenja potencijala oksidacije. Kada se rastvor EDTA doda 0,9% rastvoru NaCl dolazi do uklanjanja agresivnih hloridnih jona iz neposredne blizine implantata i stabilizira se pasivni sloj;
- U oba fiziološka rastvora najveći efekat kompleksiranja je već kod koncentracije EDTA od 10 mmol dm^{-3} , nakon čega dolazi do stagnacije;
- Pitting korozija je izraženija u 0,9% rastvoru NaCl nego u Hankovom rastvoru;
- Dodatkom rastvora EDTA i Hankovom rastvoru i 0,9% rastvoru NaCl povećava se stabilnost prema koroziji. Pošto u tjelesnim tečnostima postoje makromolekule, koje u obliku kompleksa transportuju jone legirajućih metala kroz organizam, to je njihovo prisustvo pogodno kod stabilizacije površine implantata.

LITERATURA

- [1] Melcher GA, Hauke C, Metzdorf A, et al. Injury 1996; 6: 223 – 229.
- [2] Aleksandra Minovič, Ingrid Milošev Vakuunist, 2000. letn 20, št 2, str 8-12. [COBISS.SI-ID 15303719].
- [3] Pohler OE. Unalloyed titanium for implants in bone surgery Injury, 2000 ; 4: 7-13.
- [4] Knob Lj, Olson DL. Metals handbook. Corrosion, vol. 13, 9th edn. 1987. p. 669.
- [5] F. William Sunderman, Jr., Sidney M. Hopfer, Thomas Swift, William N. Rezuze, Linda Ziebka, Paul Highman, Brian Edwards, Marilyn Folcik, and Harry R. Gossling: Journal of Orthopaedic Research 7, 307 – 315 Raven Press, Ltd., New York, 1989 Orthopaedic Research Society.
- [6] I. Milošev, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 311 – 320.
- [7] F. Cetinić, M. Jadrić Winterhalter, K. Stojkov "Praktikum iz kliničke biokemije", Univerzitetska knjiga Veselin Masleša, 1989. Sarajevo.
- [8] H.H. Uhlig, R. Winston Revie, Corrosion and Corrosion Control, Third Ed., John Wiley&Sons, New York 1985.

SUMMARY

INVESTIGATION OF PITTING CORROSION ON ORTHOPEDIC IMPLANT IN PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

Typical forms of corrosive thrusts on implants are pitting, galvanic and treting corrosion. The human body is a very aggressive aquatic and salty medium. Pitting corrosion of the orthopedic implant made by stainless steel in physiological conditions are investigated by cyclic voltammetry method. In the mentioned investigation 0,9% NaCl and Hank's solutions are used.

It was confirmed that sample tends to pitting corrosion in 0,9% NaCl solutions more than in Hank's one. In order to simulate effects in which biomolecules transfers ions as a complex within human body solution of EDTA is used. By LSV method we explore influence of complex compounds on stability of passive layer. It was observed that addition of solution of EDTA exceeding concentration of 10 mmol/L leads to constant value of potential of oxidation.

We detect that resistance of the passive layer was less in 0,9% NaCl solution than in Hank's solution. We can conclude that with addition of some amount of EDTA solution we can obtain stabilized passive layer and as consugense one can observe a higher values of corrosive potential.

Key words: *orthopedic implant, pitting corrosion, physiological solution*