

Bogdan STODOLNIK

Politechnika Częstochowska

BADANIA MATERIAŁOWE I BIOLOGICZNE STOPÓW KOBALTOWYCH Endocast[®] i Endocast SL[®] O PRZEZNACZENIU BIOMEDYCZNYM

Przedstawiono wyniki badań jakości metalurgicznej stopów, mikrostruktury, parametrów wytrzymałościowych w próbie rozciągania, analizy składu chemicznego, odporności korozyjnej metodą potencjodynamicznej i potencjostatycznej polaryzacji anodowej. Podano zakres badań związanych z oceną biologiczną materiału. Wyniki badań wykazały, że stopy kobaltowe Endocast i Endocast SL są jednymi z najlepszych stopów przeznaczonych do produkcji endoprotez.

1. WSTĘP

Materiały medyczne, do których należą endoprotezy stawu biodrowego muszą spełniać odpowiednie wymagania dotyczące biotolerancji i odporności korozyjnej. Inicjowanie i rozwój korozji wywołuje pewne reakcje toksykologiczne i alergiczne, stanowiące źródło powikłań pooperacyjnych, reakcji w tkankach okołowszczepowych i tkankach organów mięszkowych [1]. Poza tym o ich biofunkcjonalności decydują takie czynniki jak: ilość startych w procesie tribologicznym cząstek polietylenu, kobaltu, chromu i cementu kostnego, rozkład naprężeń, odkształceń i przemieszczeń [2] oraz mechanizm immunologiczny zachodzący w strefie granicznej łączącej protezę z kością [3, 4].

Właściwości korozyjne oraz biotolerancja materiałów na implanty nie są jeszcze w pełni poznane. Biotolerancje określa się na podstawie badań histopatologicznych tkanki na granicy kość-implant po różnych okresach czasu, a odporność korozyjną stosując metodę potencjodynamicznej i potencjostatycznej polaryzacji anodowej. Najważniejsze jednak są wyniki badań klinicznych po długotrwałym przebywaniu implantu w organizmie i jego reaktywności w środowisku tkankowym. Właściwy dobór materiału endoprotezy, jej konstrukcja, jakość warstwy wierzchniej elementów składowych mają istotny wpływ na długotrwałość okresu jej użytkowania.

2. WYNIKI BADAŃ

Endroproteza całkowita cementowa typu ORTMED produkowana w kraju jest wykonana ze stopu kobaltowego CoCrMo o nazwie Endocast i Endocast SL. Stopy te produkowane są w firmie Gb Implantat- Technologie GmbH w Essen. Ze stopu odlewniczego Endocast wykonywane są odlewy trzpieni, a ze stopu kowalnego Endocast SL odkuwki głów. Skład chemiczny stopu Endocast i Endocast SL przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład chemiczny materiału trzpieni i głów ze stopu kobaltowego Endocast i Endocast SL

Rodzaj stopu Co Cr Mo	Skład chemiczny, %							
	Cr	Mo	Mn	Si	Ni	Fe	C	Co
Endocast	27,0 ÷ 30,0	5,0 ÷ 7,0	max 1,0	max 1,0	max 0,2	max 0,5	max 0,3	R
Endocast SL	26,5 ÷ 28,0	5,0 ÷ 7,0	max 1,0	max 1,0	max 0,3	max 0,5	max 0,2	R

W tabeli 2 przedstawiono własności wytrzymałościowe stopu kobaltowego odlewniczego Vitalium i Endocast wg ISO 5832-4 oraz kowalnego Endocast SL wg ISO 5832-12.

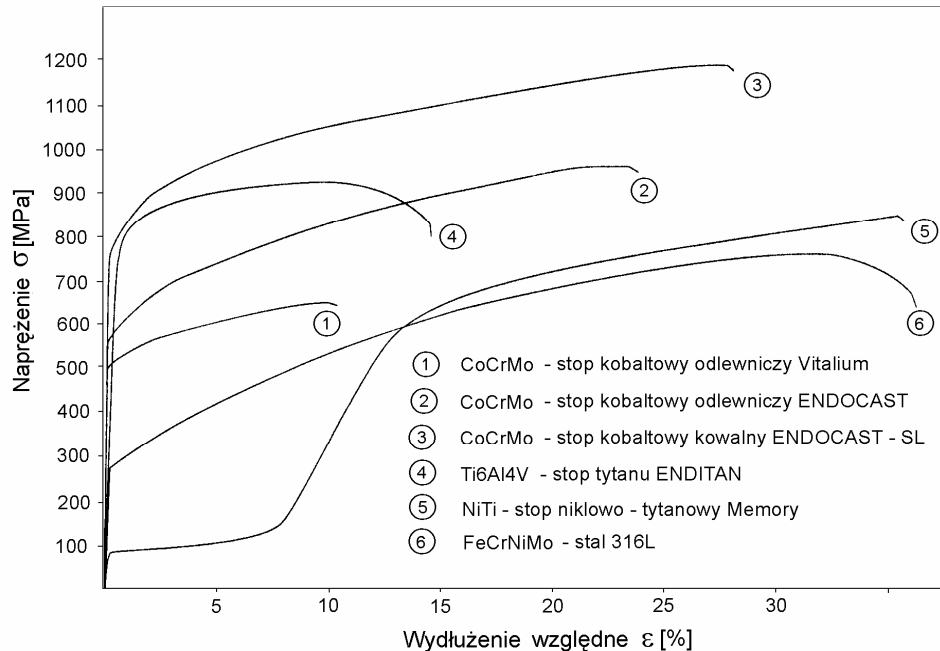
Tab. 2. Własności wytrzymałościowe stopów kobaltowych Vitalium, Endocast i Endocast SL

Rodzaj stopu Co Cr Mo	Parametry wytrzymałościowe		
	Re [MPa]	Rm [MPa]	A _{min} [%]
Stop standardowy Vitalium	450	665	8
Endocast	600	950	20
Endocast SL	700	1000	15

Z porównania parametrów wytrzymałościowych wynika, że stopy odlewnicze Endocast mają o ok. 50% wyższe własności wytrzymałościowe od powszechnie stosowanych stopów kobaltowych Vitalium, przy jednocześnie większej plastyczności i związanej z tym odporności na kruche pękanie. Powoduje to wzrost wytrzymałości zmęczeniowej w warunkach zginania ze skręcaniem jakim podlegają trzpienie endoprotez. Na rys. 1 przedstawiono typowe wykresy w próbie rozciągania powszechnie stosowanych materiałów na implanty, z których wynika, że Endocast i Endocast SL charakteryzują się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi przy jednocześnie dużej plastyczności.

Wysokie własności wytrzymałościowe stopu Endocast są wynikiem właściwie dobranej obróbki cieplnej, w którym stwierdzono poprawną czystość metalurgiczną związaną z występowaniem małej ilości drobnych wtrąceń niemetalicznych bogatych

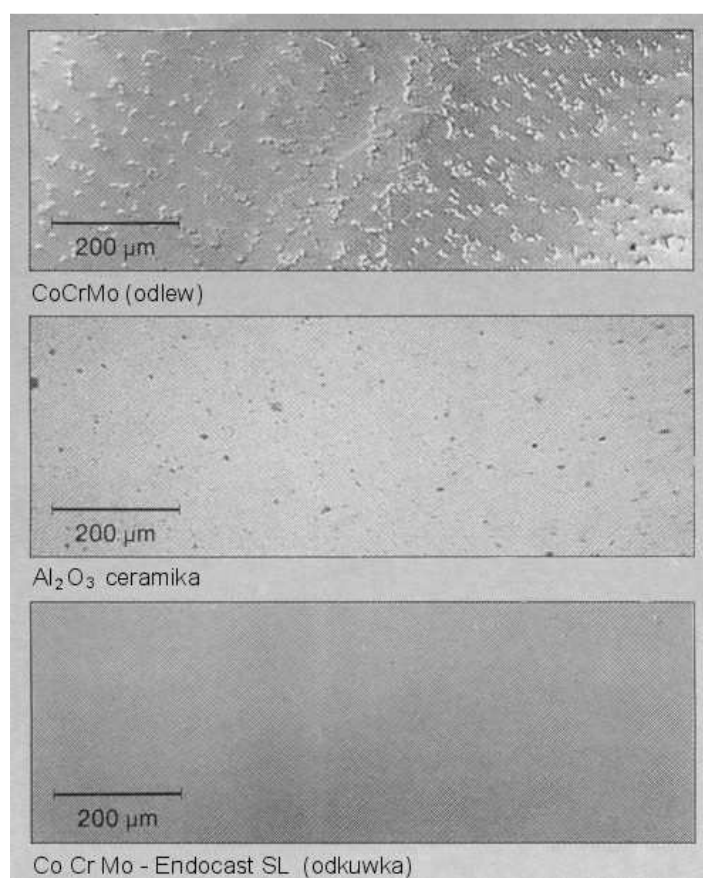
w krzem. Właściwy jest stopień ujednorodnienia krystalitów osnowy jak również poprawna morfologia i rozkład węglików. Występujące węgliki to częściowo rozpuszczone i sferoidyzowane kolonie mieszaniny wydzielań $M_{23}C_6$ i nietypowa dla tych stopów dominacja węglików M_6C [6]. Brak też w strukturze szkodliwej przemiany komórkowej.



Rys. 1. Wykresy rozciągania powszechnie stosowanych stopów o przeznaczeniu biomedycznym [5]

W materiale odkuwki ze stopu Endocast SL obserwuje się udział drobnych cząstek niemetalicznych oraz ultradyspersyjnych węglików $(Cr, M_1)_{23}C_6$. Podstawowe składniki struktury stanowią drobne, jednorodne wielkością i równoosiowe ziarna roztworu stałego pierwiastków stopowych w sieci Al [6]. Ze względu na mniejsze zawartości węgla poniżej 0,2%, proces kucia i odpowiednio dobraną obróbkę cieplną głów endoprotez, węgliki $(Cr, Mn)_{23}C_6$ są tak małe, że nie zauważa się na ich powierzchni polewanych głów nawet przy dużym powiększeniu. Gwarantuje to dobre własności tribologiczne pary trącej głowa-panewka polietylenowa. Według badań na symulatorze stawu biodrowego zużycie polietylenu jest o 30% mniejsze niż w przypadku głowy ze stopu kobałtowego odlewniczego [5]. Dla porównania przedstawiono powiększone zdjęcie (50x) z mikroskopu skaningowego powierzchni polerowanych głów endoprotez wykonanych ze stopu kobałtowego odlewniczego Vitalium, ceramiki korundowej Al_2O_3 i stopu kobałtowego kowalnego Endocast SL (rys. 2).

Na powierzchni głów wykonanych ze stopu odlewniczego występują duże ilości grubych węglików, których nie można usunąć nawet przez długotrwałe i precyzyjne polerowanie. Powodują one intensywne ścieranie współpracującej z głową panewki polietylenowej. Powierzchnie głów ze stopu kowalnego Endocast SL mogą być porównywalne z powierzchnią głów ceramicznych, a pomiary chropowatości po precyzyjnym polerowaniu wykazują bardzo mały parametr $R_a \leq 0,01 \mu m$, pięciokrotnie mniejszy od dopuszczalnego normą ISO 7206-2.



Rys. 2. Zdjęcie mikroskopowe powierzchni polero-wanych głów endoprotez wykonanych z odlewniczego stopu kobaltowego Vitalium, ceramiki korundowej Al₂O₃ i stopu kobaltowego kowalnego Endocast SL

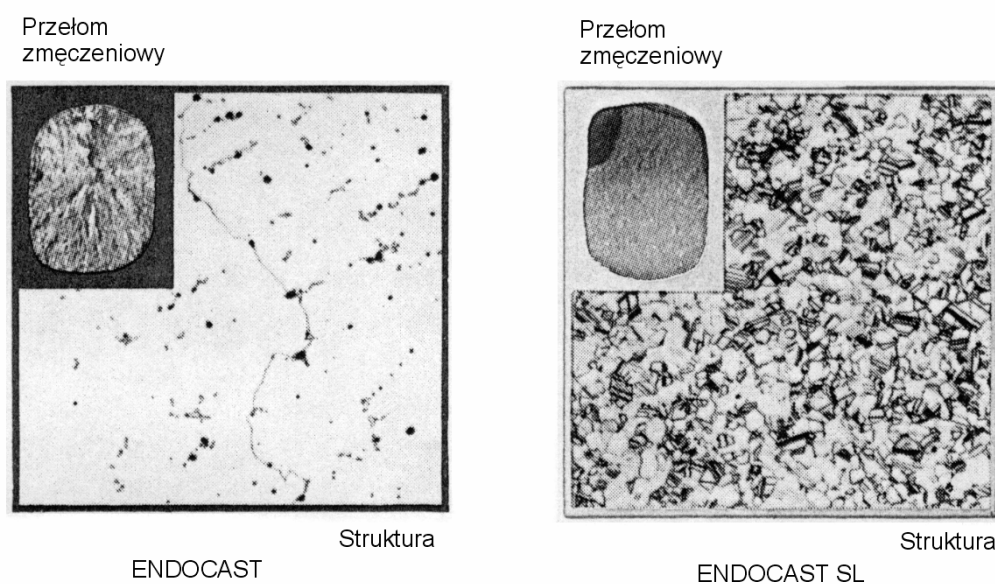
Ocenę odporności korozyjnej materiału trzpieni i głów przeprowadzono metodą potencjodynamicznej i potencjostaticznej polaryzacji anodowej, zgodnie z normą ISO/CD 10993-15.2. Pomiary przeprowadzono w 0,9% roztworze NaCl. Potencjał próbki mierzono względem nasyconej elektrody kamelowej (NEK). Stwierdzono, że potencjał przebicia pasywowanej warstwy wierzchniej trzpieni i głów znajduje się w przedziale $+(600 \div 700)$ mV względem NEK [6]. W warunkach próby potencjostaticznej do +700 mV w czasie 1 godz. nie wystąpił efekt korozji badanych elementów. Badania stopu Endocast prowadzone przez byłą firmę Krupp- Medizintechnik przy długotrwałym działaniu w roztworze chlorków wykazały, że jest on odporny na wszystkie rodzaje korozji takie jak: szczelinowa, wżerowa, międzykrystaliczna, elektrostaticzna, zmęczeniowa, tarciowa i korozyjne pękanie naprężeniowe. Ze względu na lepszą strukturę jest on bardziej odporny na wyżej wymienione rodzaje korozji od standardowego stopu Vitalium.

Badania wytrzymałości zmęczeniowej endoprotez w warunkach zginania ze skręcaniem przeprowadzono dla całej protezy na pulsatorze hydraulicznym INSTRON 8801 [6]. Próby przeprowadzono zgodnie z normą ISO 7206-8 stosując stopniowy wzrost wartości obciążenia o cyklu sinusoidalnie zmiennym, przy następujących parametrach: obciążenie 1,42 kN przez okres 2×10^6 cykli, 1,87 kN przez okres 2×10^6

cykli i 2,62 kN przez okres 1×10^6 cykli. Częstotliwość obciążenia – 10 Hz, temperatura płynu Ringera $37^{\pm 1}^{\circ}$. Po 5×10^6 cykli obciążeń na powierzchni tylnej części trzpienia od strony występowania naprężeń rozciągających nie zauważono oznak występowania zmęczenia materiału i zmian korozyjnych. Trzpienie endoprotez ze stopu Endocast zachowały pełną stabilność także w warunkach znacznego przeciążenia przekraczającego sześć średnich ciężarów ciała człowieka.

Na szczególną uwagę zasługuje stop kobaltowy kowalny – Endocast SL, który dzięki doskonałej strukturze metalograficznej ma znacznie wyższe własności wytrzymałościowe od stopu Endocast (tabela 2), a głównie wysoka wytrzymałość zmęczeniowa w warunkach jednostronnego zginania ze skręcaniem, co w przypadku trzpieni wykonanych z tego materiału całkowicie eliminuje ryzyko złamania zmęczeniowego nawet w przypadku znacznego aseptycznego obluzowania. Na rys. 3 przedstawiono przełomy zmęczeniowe wraz ze strukturą metalograficzną stopu Endocast i Endocast SL, z których można zaobserwować drobnoziarnistą strukturę stopu kutego Endocast SL.

Badania biologiczne stopu kobaltowego Endocast służącego do produkcji implantów takich jak endoprotezy biodra podlegały badaniom na: cytotoksyczność, drażnienie, uczulenie, toksyczność ostrą, toksyczność podostrą, mutogenność, pirogenność, implantacje, hemolize, wpływ na krew, toksyczność przewlekłą, biodegradację i karcinogenność.



Rys. 3. Przełomy zmęczeniowe i struktury stopu kobaltowego odlewniczego Endocast i kowalnego Endocast SL

Wyniki badań biologicznych prowadzone w Bioservice Scientific Laboratoriss GmbH Mnnich dotyczące badań na cytologiczność oraz badania z zastosowaniem implantacji mięśniowych, kostnych i całych endoprotez, prowadzone na zwierzętach (szczury, psy) w Universitäts Kliniken Homborg/Sear [7] wykazały, że jednym z najbardziej biogodnych materiałów na implanty jest stop Endocast. Inne stopy kobaltowe zawierające nikiel, powodujący stany zapalne tkanki okołowszczepowej, charakteryzowały się znacznie gorszymi własnościami biologicznymi.

Ze stopu Endocast i Endocast SL wszczepiono w kraju w latach dziewięćdziesiątych około 4 tysiące endoprotez całkowitych cementowych typu TT-1. Charakteryzowały się one dobrymi wynikami klinicznymi [8]. Obecnie z wyżej wymienionych materiałów produkuje się w kraju endoprotezy typu ORTMED [9, 10]. Kilkuletnie badania kliniczne wykazały zalety tych protez. Nie stwierdzono żadnych powikłań wczesnych ani późnych.

3. UWAGI KOŃCOWE

Stopy kobaltowe odlewnicze Endocast i kowalne Endocast SL o przeznaczeniu biomedycznym produkowane przez firmę GB Implantat- Technologie GmbH, Essen charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami wytrzymałościowymi, strukturą metalograficzną i oceną biologiczną. Są odporne na wszystkie rodzaje korozji, zawierają w swym składzie chemicznym bardzo mało niklu ($0,2 \div 0,3\%$), który wywołuje stan zapalny tkanki okołowszczepowej. Stop odlewniczy Endocast dzięki odpowiedniej strukturze ma o 50% wyższą wytrzymałość R_m od stopu kobaltowego standardowego Vitalium, co oznacza zmniejszone ryzyko złamań zmęczeniowych trzpieni nawet w przypadku ich znacznego obluzowania. Głowy wykonane ze stopu kowalnego Endocast SL, dzięki obróbce plastycznej na gorąco, specjalnej obróbce cieplnej i zmniejszonej zawartości węgla ($\leq 0,2\%$) nie mają w strukturze grubych wydzielen węglikowych jakie występują w strukturze stopów odlewniczych, przez co przy współpracy z panewką wykazują o 30% mniejsze zużycie polietylenu oraz o 21% mniejszy moment tarcia wpływający na rozkład sił i naprężeń. Kilkunastoletnie obserwacje kliniczne endoprotez typu TT-1 oraz ORTMED wykonanych z Endocast i Endocast SL wykazują ich dobrą biofunkcjonalność.

LITERATURA

1. Marciniak J.: Biotolerancja implantów metalicznych w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. Materiały Konferencyjne Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna – IOP'99, Białystok 1999.
2. Będziński R.: Biomechanika inżynierska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 1997.
3. Włodarski J., Szram S., Żołyński K., Szmigiel A.: Mikroskopowa świetlana i elektronowa ocena morfologiczna zmian w strefie kontaktu udowej części endoprotez z kością w przypadku jej aseptycznego obluzowania. Materiały Konferencyjne Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna – IOP'99, Białystok 1999.
4. Chmielowski D., Górecki A.: Immunologiczne i mechaniczne aspekty obluzowania endoprotez stawu biodrowego. Materiały Konferencji Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna – IOP'99, Białystok 1999.
5. Bensmann G.: Welcher Werkstoff ist für welche Endoprothese geeignet? Versuch einer Werkstoffeignungsbewertung am Beispiel von Hüftendoprothesen – Technische Mitteilungen Krupp 1/1992.
6. Bojar Z.: Badanie stanu materiału i właściwości całkowitej protezy stawu biodrowego firmy ORTMED – Sprawozdanie nr 134/99 WAT Warszawa 1999.
7. Harms I., Mäusle E., Mittelmeier H.: Entwicklung verbesserter metallischer Implantatwerkstoffe, Universitätskliniken Hamburg/Sear, 1977.

8. Goc S., Pawlik Z., Wierzbicki S.: Leczenie aseptycznych odklejeń protez cementowych stawu biodrowego Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 1996, LXI, SUPPL, 3A.
9. Stodolnik B.: Konstrukcja cementowej endoprotezy stawu biodrowego wykonanej ze stopu CoCrMo. Materiały Konferencyjne Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna – IOP'99, Białyсток 1999.
10. Stodolnik B.: Endoproteza całkowita stawu biodrowego typu ORTMED. Kwartalnik Ortopedyczny nr 2 – 2001.

BIOLOGICAL AND MATERIAL TESTS OF ENDOCAST AND ENDOCAST SL COBALT ALLOYS FOR MEDICAL USAGE

In the paper the results of the tests of metallurgical quality of the alloys, microstructure, tensile strength parameters, chemical analysis, corrosion resistance determined with the potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization, have been given. Range of tests connected with the biological estimation of the material has been proposed. The results of the tests have proved that cobalt alloys Endocast and Endocast SL are among best alloys used for endoprosthesis production.