

# Degradación y corrosión en los materiales friccionales protésicos de cadera

Duque Morán, J.F.; Navarro Navarro, R.; Navarro García, R.; Ruiz Caballero, J.A.

En el caso de las articulaciones naturales el hueso está sometido a un proceso de remodelación permanente, que aporta tejido allí donde se necesita y lo retira de donde no, si por un esfuerzo excesivo sufre algún daño, el propio cuerpo procede a repararlo. En los materiales protésicos no ocurre esto. Si se produce una fisura en la prótesis, el cuerpo no va a poder reparar el daño y si aparece esta seguirá creciendo hasta la rotura de la prótesis. De ahí que para las prótesis sea necesario usar metales de alta resistencia, pero también deben cumplir otra condición y es que sean compatibles. Se habla de biocompatibilidad con los tejidos del organismo evitando así la corrosión u oxidación del medio orgánico<sup>16</sup>.

La corrosión por lo tanto describe la destrucción de los materiales causada por la interacción de estos en el medio que los envuelven. Así existirán cambios químicos, electroquímicos y de disolución física. Los metales, las cerámicas y los polímeros pueden ser corroídos aunque el término en la mayoría de los casos se asocia con la degradación metálica en ambientes acuosos o no acuosos alterando la superficie del material. Así la tribocorrosión es un proceso de degradación material que resulta de desgaste mecánico y químico de forma simultánea. La liberación de iones en el caso particular de prótesis metálicas a través de la corrosión puede afectar seriamente la integridad de las articulaciones protésicas dando lugar a una reacción adversa y biológica por ello la velocidad de degradación de los materiales pro-

tésicos es digno de tener en cuenta en los materiales usados en las prótesis<sup>21</sup>. Por definición, se dice que un material libera una concentración de iones superior a 10<sup>6</sup> por mol es corrosible, luego todos los metales se corroen y el grado de corrosión depende de la composición del material<sup>16</sup>.

Por esto en la utilización de prótesis se busca la biocompatibilidad de los materiales con el fin de prevenir fallas por los mecanismos degradativos de la oxidación o corrosión, además de conseguir evitar su rechazo orgánico una vez implantadas manteniendo su estabilidad sin originar estas reacciones adversas durante periodos prolongados de tiempo, con exigencias de más de 20 años, debido a la tendencia al aumento de la longevidad así como la aplicación de prótesis a pacientes cada vez más jóvenes. De aquí el particular interés de los estudios "in vivo" de los efectos a largo plazo debido a la presencia de iones metálicos en el cuerpo humano, aparte del factor de sensibilidad biológica frente a los metales que existen en determinados pacientes<sup>17</sup>. En el caso de prótesis metálicas, estas tienen tendencia a la corrosión lenta<sup>4,5</sup>. Así efectos tales como el dolor y la irritación están asociados a determinados implantes de acero inoxidable debido a la liberación de iones de níquel<sup>18</sup> como consecuencia de determinados procesos de degradación por corrosión del material.

El acero inoxidable es un material que se corroee con más facilidad que las aleaciones a base de cobalto o titanio. Para evitarlo se utilizan

entre otras técnicas la inmersión de estos en soluciones ácidas que den lugar a superficies resistentes a la corrosión, que son técnicas aplicables sobre el acero inoxidable o sobre las aleaciones a base de cobalto<sup>16</sup>.

La tendencia natural de los metales y las aleaciones es hacia la corrosión puesto que el óxido metálico o producto final de la reacción corrosiva es electrónicamente más estable que el metal del que parten, salvo que tratemos con los metales más nobles lo cual no es el caso en prótesis de cadera. Así conviene conocer la reactividad del metal en el medio electrolítico en que se va a implantar determinado, véase en la Tabla 1 algunos datos de materiales en suero equino.

Hay diferentes mecanismos de corrosión identificados "in vivo" sobre los materiales protésicos metálicos<sup>16,17</sup> y estos son:

- **Ataque uniforme:** Es bastante frecuente. El material metálico implantado, inmerso en líquidos corporales que actúan como solución electrolítica, reacciona liberando iones metálicos que se unen al hidrógeno y al oxígeno del medio.
- **Ataque galvánico:** Si dos metales distintos o con diferentes áreas y niveles de energía se encuentran en proximidad estrecha, inmersos en un medio ambiente similar a solución electrolítica, como la del medio biológico de las prótesis de cadera, estos actúan convirtiéndose uno en ánodo y otro en cátodo generándose una diferencia de potencial que tiende a

MATERIAL	POTENCIAL (V)
Titanio	3,5
Niobio	1,85
Tantalio	1,65
Platino	1,45
Paladio	1,35
Rodio	1,15
Iridio	1,15
Oro	1,0
Aleación Cr-Ni-Mo	0,88/0,875
Cromo	0,75
Aleación Cr-Co-Mo	0,75/0,65
Aleación Cr-Co-Ni	0,75
Acero inox. 316L	0,48
Aleación Ni-Cr-Fe	0,35/0,25
Zirconio	0,32
Níquel	0,20
Aleación Ni-Cr-Al-Mo	0,16
Tungsteno	0,12
Plata	0,11
Molibdeno	-0,020
Aleación Cu-Ni	-0,020
Cobre	-0,030
Vanadio	-0,070
Bronce al aluminio	-0,080
Bronce al estaño	-0,090
Aleación Ni-Ag	-0,10
Latón almirantazgo	-0,10
Latón	-0,11
Estaño	-0,20
Antimonio	-0,25
Aleación Ni-Mo-Fe	-0,30/-0,33
Cobalto	-0,35
Aleación Al-Cu	-0,50
Aluminio	-0,60
Cadmio	-0,65
Aleación Al-Mg	-0,65
Zinc	-0,95
Manganeso	-1,08
Magnesio	-1,55

**Tabla 1**

Serie galvánica en suero equino<sup>17</sup>.

Fuente: *Titanium alloys in surgical implants STP 796. American Society for Testing and Materials 1983.*

oxidar al ánodo. Este fenómeno debe ser muy tenido en consideración en las prótesis modulares y a la hora de combinar componentes de distintos fabricantes, metales o aleaciones. Este tipo de corrosión puede minorarse con la combinación del metal con una superficie no metálica bien de polietileno o bien de cerámica donde, probablemente independientemente del régimen de lubricación, el desgaste corrosivo se da en menor medida<sup>10</sup>.

- **Corrosión en las fisuras:** La existencia de este tipo de grietas crean un fenómeno similar de diferencia de potencial con generación de iones metálicos afectado a su vez por el pH del medio.
- **Por picaduras o punteado:** Se da por ataque localizado e implica gran liberación de iones metálicos además de generar el propio daño en la pieza protésica. Estas picaduras pueden iniciarse por defectos o roturas de la película pasivante (loca-

lizadas en fisuras, por defecto de fabricación, inclusiones no metálicas, etc.). Con esto el área mínima de contacto de la picadura resulta anódica respecto al resto del material con lo cual el pH en el fondo de la picadura baja acelerando la velocidad de corrosión del material. Con lo cual, la falla se autoalimenta evolucionando hacia condiciones de máxima agresividad. Es importante pues conocer la susceptibilidad a la picadura de los materiales protésicos, dado que es más sensible los metales de acero inoxidable que las aleaciones de Co-Cr o de Ti.

- **Corrosión intergranular:** Los bordes de los granos metálicos de la superficie estructural de la aleación actúan unos como ánodos o cátodos respecto del resto de granos de la estructura superficial estableciéndose la diferencia de potencial, bien por focalización de impurezas que se ubican pues en un área determinada o por precipitado de partículas.
- **Corrosión bajo tensión o por esfuerzo:** Es una forma de corrosión localizada cuando el metal está sujeto simultáneamente a una tensión de tracción y a un medio corrosivo, entonces la capa de pasivación puede resultar afectada provocando una aceleración de la corrosión.
- **Corrosión por rozamiento o calado:** Cuando las dos superficies protésicas metálicas están en contacto con movimiento relativo y se combina el fenómeno mecánico del desgaste por abrasión con el electroquímico de la corrosión, puede darse entre un tornillo acetabular y la copa o entre la cabeza femoral y el vástago.
- **Corrosión-fatiga:** Se produce la fractura del material debido a la interacción de la reacción electroquímica que produce daño mecánico mayor y esto se produce dado que en la prótesis se dan los factores de movimientos cíclicos y cargas mecánicas.

Una forma de actuar contra estos fenómenos es mediante la pasivación que consiste en generar una película homogénea o depósito muy adherente y compacto de productos de reacción sobre la propia superficie tal que vuelva a dicha superficie impermeable y constituya de por sí una barrera que previene la permanente corrosión al evitar dicha barrea el contacto entre el metal y el medio biológico agresor. En particular este proceso de pasivación puede generarse; de forma natural por autopasivación en aleaciones de titanio, aunque muy sensibles a rayaduras y cambios de pH o de forma inducida mediante diferentes técnicas entre las que se cuentan la de inmersión en soluciones ácidas<sup>11, 16, 17</sup>.

El caso de la **degradación oxidativa del UHMWPE** está considerado como un mecanismo adverso que deteriora las propiedades de dicho material una vez implantado “in vivo” y con un efecto pronunciado a causa del desgaste del material por la propia fricción. Y es que la oxidación comienza durante la fabricación y continúa durante toda la vida del implante, este proceso fragmenta las largas cadenas del polietileno obteniendo cadenas de menor peso molecular que forman radicales libres<sup>4</sup>.

En este sentido se debe vigilar el proceso de esterilización con irradiación gamma en atmósfera con aire por el riesgo de generar radicales libres dentro del polímero<sup>19</sup>. La esterilización en vacío o en atmósfera inerte que mejora el entrecruzamiento del UHMWPE y evita los procesos oxidativos, parece más apropiada en esta fase frente a la esterilización con óxido de etileno que no mejora el entrecruzamiento<sup>1, 4</sup>.

Algunos estudios sugieren que la cadena molecular del polietileno UHMWPE se ve afectada por los constituyentes del líquido sinovial que con los radiales libres forman peróxidos e hidropéroxidos que al romperse reducen su peso molecular pero con un aumento en la densidad debido a la post-cristalización

de estas cadenas de polímeros rotas<sup>9, 15, 19</sup> empeorando su resistencia al desgaste y a la fractura<sup>4</sup>. Otras investigaciones sugieren que los radicales de peróxido podrían generarse “in vivo” bien por la propia actividad biológica de las células inflamadas y el polietileno o bien mecánicamente por las roturas de cadenas del polímero en la propia abrasión. Con lo cual estos radicales contribuirían al proceso de degradación oxidativa de la superficie friccional del UHMWPE<sup>6</sup>.

La degradación oxidativa pues además de producir cambios de densidad en el polietileno a diferentes profundidades hace aparecer una banda blanca superficial debido a los microvacíos adquiriendo tonos amarillentos en fase avanzada<sup>4</sup>. Sin embargo todavía no están claro los mecanismos de la degradación oxidativa del UHMWPE en las articulaciones protésicas “in vivo” dado que otros estudios ponen en duda los valores de la oxidación del polietileno obtenidos por mediciones con espectroscopia infrarroja ya que los resultados pueden estar errados por los ácidos grasos absorbidos así como otros contaminantes por parte de las copas acetabulares rescatadas<sup>14, 20</sup>.

**Las cerámicas usadas en las superficies friccionales** de las prótesis de cadera están formadas particularmente por óxido de aluminio  $Al_2O_3$  o por óxido de circonio  $ZrO_2$ . Particularmente la cristalografía de la alúmina, óxido de aluminio-alúmina consiste en cristales hexagonales y gracias a la misma se mantiene como material muy estable en entornos biológicos<sup>22</sup>.

Son materiales inorgánicos no metálicos cristalinos con un elevado número de enlaces iónicos<sup>5</sup>. Su principal ventaja es que son altamente biocompatibles comparativamente con el polietileno y los metales usados en las superficies friccionales<sup>2, 13</sup>.

La última generación de implantes de cadera de alúmina, tienen un tamaño medio de grano inferior a 3  $\mu m$  y alcanzan un valor

de resistencia mecánica de aproximadamente 800 MPa. Teniendo en cuenta que la resistencia mecánica de los primeros implantes desarrollados en este material en los años 70 era del orden de 400 MPa se pone claramente de manifiesto el progreso realizado en los últimos 30 años a la hora de procesar este tipo de materiales. Sin embargo, el valor de tenacidad en estos implantes es inferior a  $3 MPa \cdot m^{1/2}$ , por lo que siguen siendo materiales frágiles y poco tolerantes a los defectos. Otro problema muy importante relacionado con los biomateriales cerámicos es que son susceptibles a que en ellos se produzca un crecimiento de grieta para valores de intensidad de tensión aplicada por debajo de los valores de resistencia a la fractura y a la Tenacidad ( $MPa \cdot m^{1/2}$ ). Este fenómeno es conocido como “crecimiento subcrítico de grieta” y es muy sensible a las tensiones y a factores ambientales como el agua, el vapor de agua y la temperatura. Debido a esto, la grieta sigue creciendo y cuando alcanza el tamaño crítico, el material se rompe de forma catastrófica, lo que a menudo ocurre tras un periodo de tiempo elevado<sup>12</sup>.

El crecimiento subcrítico de grieta en materiales biocerámicos se atribuye a la corrosión asistida por tensión en punta de grieta o en algún defecto preexistente del material y resulta de la combinación de las altas tensiones generadas en la punta de la grieta y la reacción con el agua o el plasma humano<sup>3</sup>. Existe un valor umbral de intensidad de tensiones por debajo del cual no se produce este fenómeno y la grieta no avanza. Este valor es una propiedad más intrínseca del material si se compara con el valor de su Tenacidad. Cuanto mayor es el valor umbral de la intensidad de tensiones, mayor es la fiabilidad del material y por tanto mayor será su vida media. Así los valores umbrales de intensidad de tensiones de la alúmina y la cerámica de circonia más conocida (3Y-TZP) son relativamente bajos, del orden de 2,5 y 3,1  $MPa \cdot m^{1/2}$  respectivamente<sup>3, 7, 12</sup>.

Resumiendo las cerámicas bioinertes como las utilizadas en los pares de fricción no sufren cambios químicos notables cuando se expo-

nen a fluidos fisiológicos y mantienen sus propiedades mecánicas y físicas durante largos periodos de tiempo y normalmente la respuesta del cuerpo

a este tipo de cerámicas es la formación sobre su superficie de una capa fina de tejido fibroso con un espesor del orden de micras o menor<sup>3,8,12</sup>.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 **Affatato S, Bersaglia G, Foltran I, Taddei P, Fini G, Toni A.** The performance of gamma- and EtO-sterilised UHMWPE acetabular cups tested under severe simulator conditions. Part 1: role of the third-body wear process. *Biomaterials* 2002; Vol 23 (24): 4839-46.
- 2 **Barry Carter C, Grant Norton M.** Ceramic material. *Science and Engineering*. Springer 2007: 638-51.
- 3 **Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G.** Subcritical crack propagation in 3YTZP ceramics: Static and cyclic fatigue. *Journal of the American Ceramic Society* 1999; 82(11): 3129-3138.
- 4 **Cordero Ampuero J.** Biomateriales. In: Manual SECOT de Cirugía Ortopédica y Traumatología. Editorial Médica Panamericana 2003: 42-52.
- 5 **Cordero Ampuero J, Forriol Campos F.** Biomateriales y sustitutos óseos. In: Sociedad Española de Cirugía Ortopédica y Traumatología 2ª ed. Editorial Médica Panamericana 2010; Tomo I: 35-40.
- 6 **Costa L, Luda MP, Trossarelli L, Brach del Prever EM, Crova M, Gallinaro P.** In vivo UHMWPE biodegradation of retrieved prosthesis. *Biomaterials* 1998; Vol 19 (15): 1371-85.
- 7 **De Aza, A.H., et al.,** Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* 2002; 23(3): 937-945.
- 8 **Dubok VA.** Bioceramics Yesterday, today, tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 2000; 39 (7-8): 381-394.
- 9 **Eyerer P, Ke YC.** Property changes of UHMW polyethylene hip cup endoprotheses during implantation. *J Biomed Mater Res.* 1984; 18(9): 1137-51.
- 10 **Figueiredo-Pina CG, Yan Y, Neville A, Fisher J.** Understanding the differences between the wear of metal-on-metal and ceramic-on-metal total hip replacements. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*. Sage Publications 2008; Vol 222 (3): 285-96.
- 11 **Fitzgerald RH, Kaufer H, Malkani AL.** ORTOPEDIA. Editorial Médica Panamericana 2004; Tomo 1: 149-156.
- 12 **Gutiérrez González CF.** Nuevos Materiales: Cerámica – Niobio con Aplicaciones Biomédicas. Instituto de Ciencia de Materiales Madrid. Tesis Doctoral 2009: 1-258.
- 13 **Herrera Rodríguez A.** Domingo Cebollada J, Panisello Sebastián JJ. Controversias en la artroplastia total de cadera. Elección del implante. In: Actualizaciones en Cirugía Ortopédica y Traumatológica. Ed. Masson 2001: 141-64.
- 14 **James SP, Blazka S, Merrill EW, Jasty M, Lee KR, Bragdon CR, Harris WH.** Challenge to the concept that UHMWPE acetabular components oxidize in vivo. *Biomaterials* 1993, Volume 14 (9): 643-647.
- 15 **Kurth M, Eyerer P, Ascherl R, Dittel K, Holz U.** An evaluation of retrieved UHMWPE hip joint cups. *J Biomater Appl.* 1988; 3(1): 33-51.
- 16 **Kwok PW, Lewis CG.** Biomateriales ortopédicos. In: Ortopedia. Editorial Médica Panamericana 2004; Tomo I: 146-56.
- 17 **López GD.** Biodeterioro y corrosión de implantes y prótesis metálicos. *Medicina* 1993. Vol 53 (3): 260-75.
- 18 **Merritt K, Brown SA.** Metal Sensitivity Reactions to Orthopedic Implants. *Int J Dermatol* 1981; Vol 20: 89-94.
- 19 **Sawae Y.** Effect of physiological factors on wear of UHMWPE for joint prosthesis. In: *Polymer Tribology*. Imperial College Press 2009. 195-226.
- 20 **Shen FW, Yu YJ, McKellop H.** Potential errors in FTIR measurement of oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene implants. *J Biomed Mater Res.* 1999; 48(3): 203-10.
- 21 **Yan Y, Neville A, Dowson D.** Understanding the role of corrosion in the degradation of metal-on-metal implants. In: *Part H. J Engineering in Medicine*. Proc. IMechE 2006; Vol. 220.
- 22 **Yamamoto T.** Bioceramics. In: *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics*. Springer 2004: 22-33.