

OCENA USZKODZEŃ POWIERZCHNI DRUTÓW ŚRÓDSZPIKOWYCH STOSOWANYCH W WETERYNARII

A.KAJZER*, J.ORDON

POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL.KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA

* E-MAIL: ANITA.KAJZER@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 49-53*]

Wprowadzenie

Zwierzęta, a szczególnie psy są coraz bardziej doceniane ze względu na funkcje jakie zaczęły pełnić w społeczeństwie. Wraz z większą dbałością o małe zwierzęta domowe zaczęto coraz częściej stosować elastyczne metody stabilizacji schorzeń związanych z ich układem kostnym. Podstawowym celem tych metod jest zapewnienie mikro-ruchów odłamów kostnych, które stymulują powstawanie regenerującej się tkanki i różnicowanie jej struktury, począwszy od ziarniny przez tkankę włóknistą i chrzęstną, aż do uzyskania struktury kości pierwotnej. Obecnie na tego typu implanty wykorzystuje się stale austenityczne Cr-Ni-Mo. Wytwarzane z nich implanty to zarówno stabilizatory zewnętrzne – z których tylko niektóre elementy znajdują się wewnątrz organizmu, jak również stabilizatory wewnętrzne, znajdujące się pod ciągłym wpływem zarówno obciążeń, jak i agresywnego środowiska korozyjnego w postaci tkanek i płynów ustrojowych [1-5]. Odporność na korozję jest więc ważnym aspektem, ponieważ jej brak może doprowadzić do niebezpiecznych dla życia i zdrowia komplikacji, wywołanych przedostawaniem się do organizmu produktów korozji. Miejscami inicjacji wżerów mogą być uszkodzenia mechaniczne powierzchni, dlatego też celem niniejszej pracy było określenie odporności korozyjnej implantów ze stali Cr-Ni-Mo o strukturze austenitycznej stosowanych do leczenia złamań kostnych w weterynarii.

SURFACE DAMAGE OF INTRAMEDULLARY NAILS USED IN VETERINARY

A.KAJZER*, J.ORDON

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
18A KONARSKIEGO STREET, 44-100 GLIWICE, POLAND

* E-MAIL: ANITA.KAJZER@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 49-53*]

Introduction

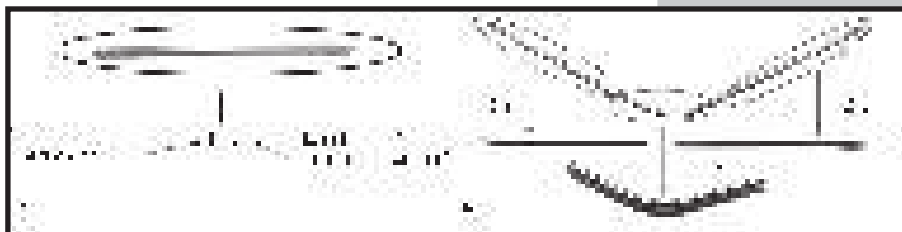
Animals, particularly dogs, are becoming more and more appreciated for the function they have in our society. Together with great care for small animals it has become common to use flexible methods of stabilization for diseases connected with skeleton. The basic aim of these methods is assuring micromovements of bone fragments that stimulate remodeling of bone by differentiation of its structure, beginning with granulation tissue, through fibrous tissue and cartilaginous tissue, up to obtaining the structure of primary bone. Currently for this type of implants austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo is used. Implants produced from it are both, external stabilizers – only some parts of which are inside the body, and internal stabilizers which are under constant influence of both, loads and aggressive corrosive environment such as tissues and body fluids [1-5]. Therefore, the resistance to corrosion is a very important aspect, since its lack can lead to dangerous for life and health complications, caused by products of corrosion penetrating organism. Pitting can initiate mechanical damage, therefore the aim of this paper was to evaluate a corrosion resistance of implants made of austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo used in bone fractures treatment in veterinary.

TABELA 1. Dane zwierząt oraz charakterystyka materiału do badań.
TABLE 1. Data of the animals and the characteristics of the materials for the test.

Nr zwierzęcia Animal number	Dane zwierząt Animals' data	Czas implantacji Time of implantation	Rodzaj gwoździa Nail type	Producent Manufacturer	Wynik leczenia Result of treatment
1	pies, lat: 2 dog, age 2	31 dni 31 days	Kirschner	Mikromed	zrost bone union
2	kot, 10 m-c, cat, 10 months	51 dni 51 days	Kirschner	Medgal	pełen zrost full bone union
3	pies, lat: 4,5 dog, age 4,5	89 dni 89 days	Kirschner	Medgal	pełen zrost full bone union
4	pies, lat: 1 dog, age 1	49 dni 49 days	Kirschner	Medgal	pełen zrost full bone union
5	pies, boxer dog, boxer	42 dni 42 days	Kirschner	brak danych no data	zrost bone union
6	kot, 5 m-c cat, 5 months	42 dni 42 days	Kirschner	Medgal	zrost bone union
7	pies, lat: 1,5 dog, age 1,5	63 dni 63 days	Kirschner	Medgal	zrost bone union
8	pies, lat: 1 dog, age 1	55 dni 55 days	Kirschner	Mikromed	zrost bone union
9	kot, 10 m-c cat, 10 months	49 dni 49 days	Kirschner	brak danych no data	brak danych no data
10	Pies dog	30 dni 30 days	Kirschner	Medgal	ropne zakażenie septic infection

Badaniu odporności korozyjnej poddano 27 implantów w postaci drutów Kirschnera ze stali Cr-Ni-Mo o strukturze austenitycznej zgodnych z normą ISO 5832-1:2007 [6], wyprodukowanych przez firmy Medgal i Mikromed, które podzielono na 50 próbek. Implanty uzyskano z Katedry Nauk Klinicznych znajdującej się w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie oraz z Kliniki Małych Zwierząt „Bemowo”. Dane zwierząt takie jak: rasa, wiek, czas implantacji, rodzaj zastosowanego stabilizatora, metoda stabilizacji, producent implantu oraz wynik przeprowadzonego leczenia zostały przedstawione w TABELI 1. Badana grupa zwierząt z wszczepionymi implantami składała się z siedmiu psów i trzech kotów. Wśród implantów, wybrano te, które charakteryzowały się największymi uszkodzeniami mechanicznymi powierzchni. Dlatego też głównym kryterium doboru implantów do badań odporności na korozję wżerową były uszkodzenia mechaniczne powierzchni, czas implantacji oraz wynik przeprowadzonego leczenia.

Następnie odpowiednio przygotowane próbki pogrupowano oraz oznaczono. Przykładowy opis implantów wszczepionych u zwierzęcia numer 1 przedstawiono na RYS. 1.



RYS. 1. Schemat oznaczenia implantów wszczepionych psu: a - oznaczenie próbek implantu numer 1, b - oznaczenie próbek implantu nr 2.

FIG. 1. The scheme of marking the implants inserted in dog: a - marking the sample of the implant no 1, b - marking the sample of the implant no 2.

Pierwszy etap badań polegał na ocenie mikroskopowej oraz wykonaniu zdjęć uszkodzonych powierzchni w mikroskopie stereoskopowym MST zoom PZO z dodatkową przystawką, w której zamontowano aparat cyfrowy Nikon E5400. Następnie dokonano obserwacji powierzchni w skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA'25 i dzięki przystawce EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) firmy EDAX przeprowadzono analizę składu chemicznego dla wszystkich pierwiastków występujących na powierzchni wytypowanych próbek.

Kolejny etap obejmował ocenę wielkości uszkodzeń mechanicznych przy wykorzystaniu profilografometru Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson Precision. Dzięki temu uzyskano wartości parametru chropowatości Ra, którego wartość dla powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie nie powinna przekraczać dla implantów krótkotrwałych $Ra \leq 0,16 \mu\text{m}$.

Ostatnim etapem badań była ocena odporności korozyjnej wytypowanych implantów przeprowadzona w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej w programie VoltaMaster4 zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-15 [7]. Krzywe uzyskano dzięki zastosowaniu metody potencjodynamicznej z jednoczesnym zastosowaniem systemu VoltaLab® PGP 201 firmy Radiometr. Stanowisko do badań odporności na korozję wżerową przedstawiono na RYS. 2.

Methods

The test of corrosion resistance was performed on 27 implants (Kirschner wires) made of the austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo in accordance with ISO 5832-1:2007 standard [6], manufactured by Medgal and Mikromed companies, which were divided into 50 samples. Implants were obtained from the Department of Clinical Science located in Warsaw University of Life Sciences – SGGW and from Small Animals Clinic “Bemowo”. Data such as: breed, age, implantation time, type of stabilizer used, method of stabilization, manufacturer of the implant and the result of the treatment are presented in TABLE 1. Researched group of animals with implants consisted of seven dogs and five cats. Among the implants those with the biggest mechanically damaged surfaces were chosen. Therefore, the main criteria for choosing implants for the test of the pitting corrosion resistance was the surface damage, time of implantation and the result of the treatment.

Next, properly prepared samples were grouped and marked. The sample description of the wires implanted in animal no 1 was presented in FIG. 1.

The first stage of the test was a microscopic observations and taking photos of the damaged surface in optical microscope MST equipped with Nikon E5400 digital camera. Then, the observation of the surface in the Scanning Electron Microscope SUPRA'25 was made and thanks to the EDS attachment (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) made of EDAX, the analysis of chemical composition for all the elements found on the surface of chosen samples was conducted.

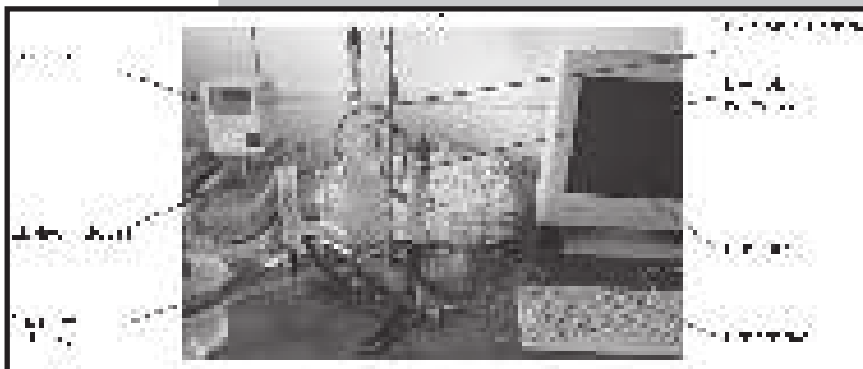
During the next stage the surface roughness was checked with the use of the Surtronic 3+ profilographometer

made by Taylor Hobson Precision. As a result, a surface roughness parameter (Ra) was obtained, the value of which, for the electrochemically polished and passivated surface, cannot be exceeded is $Ra < 0.16 \mu\text{m}$.

The last stage of the test was to estimate the corrosion of chosen implants, conducted by recording of the anodic polarization curves in program VoltaMaster4 in accordance with PN-EN ISO 10993-15 [7].

The VoltaLab® PGP 201 system made by Radiometer for electrochemical tests was. Diagram of the corrosion tests stand was presented in FIG. 2.

Testing of each sample began with determination open circuit potential E_{OCP} , then anodic polarization curves were registered. The scan rate were equal to 1mV/s.

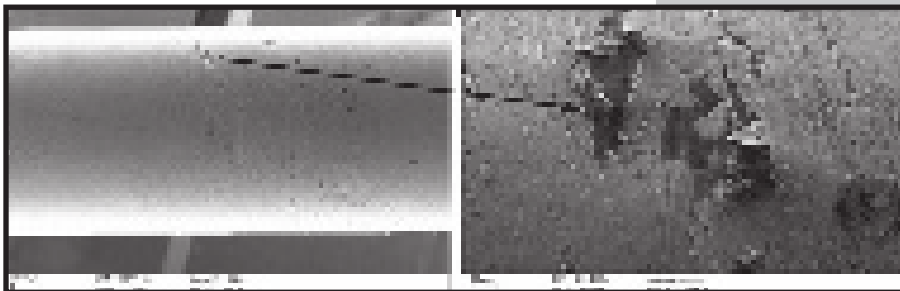


RYS.2. Stanowisko do badań odporności na korozję wżerową
FIG.2 Diagram of the corrosion tests stand

Badanie każdej próbki rozpoczynało się od wyznaczenia potencjału otwarcia E_{ocp} , a następnie zaczynano rejestrować krzywe polaryzacji anodowej. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 1mV/s. Gdy osiągnięto wartość prądu anodowego $i=1 \text{ mA/cm}^2$ kierunek polaryzacji był zmieniany, co pozwoliło na rejestrację krzywej powrotnej. Dzięki tak otrzymanym krzywom polaryzacji anodowej możliwe było wyznaczenie typowych wielkości opisujących korozję wżerową takich jak np.: potencjał korozyjny E_{kor} (V), potencjał przebicia E_{np} (V), potencjał repasywacji E_{cp} (V), opór polaryzacyjny R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), a także gęstość prądu korozyjnego i_{kor} (nA/cm^2).

Wyniki

Przykładowy wynik obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym przedstawiono na RYS. 3. Dzięki przystawce EDS możliwa była analiza jakościowa, jak i ilościowa powierzchni wytypowanych próbek. Przykładowe wyniki przeprowadzonej obserwacji zostały przedstawione na RYS. 4. Z uzyskanych danych wynika, że na powierzchni próbek występowały główne pierwiastki stopowe stali Cr-Ni-Mo, takie jak: chrom, nikiel, molibden i żelazo. Dodatkowo w każdym przypadku wystąpiły również pierwiastki organiczne. W większości próbek był to krzem, jak również fosfor i wapń które są składnikami układu kostno-stawowego. Największa ilość pierwiastków budulcowych organizmu wystąpiła w przypadku próbki 1.2.c. Dodatkowo w przypadku próbek 1.2.c, 2.1.a i 7.2.a została wykryta obecność tlenu, który może być pozostałościami po warstwie pasywnej wszczepów.



RYS. 3. Obraz powierzchni próbki nr 1.2.c.
FIG. 3. The surface of the sample no 1.2. c.

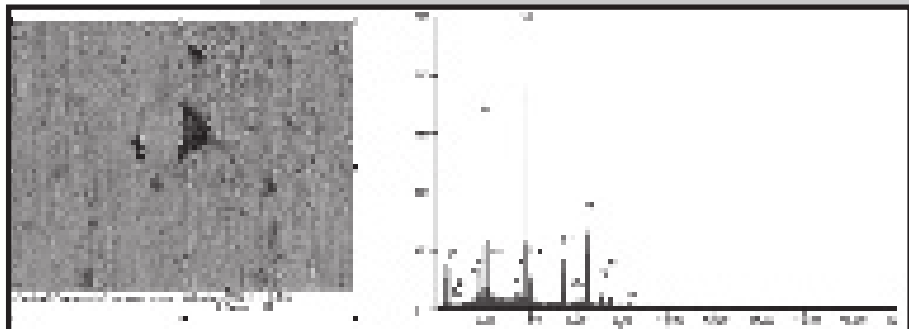
Po przeprowadzonej ocenie jakości próbek wykonano potencjodynamiczne badanie odporności na korozję wżerową. Uzyskane dla stali Cr-Ni-Mo krzywe polaryzacji charakteryzowały się kształtem pętli histerezy, która wskazuje na przebieg korozji wżerowej. Dlatego też dla każdej z uzyskanych krzywych polaryzacji anodowej można zaobserwować obszary występowania pasywacji perfekcyjnej i ubogiej. Przykład krzywych logarytmicznych dla implantu nr 1 oraz przykładowe wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono na RYS. 5 oraz w TABELI 2. W porównaniu do badań przeprowadzonych przez zespół prof. Marciniaka, które wykazały że potencjał przebicia E_{np} dla implantów wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo o strukturze austenitycznej w stanie wyjściowym zawiera się w granicach +687 mV++1016 mV, wynika że otrzymane wartości potencjału przebicia E_{npst} = +663 mV++839 mV świadczą o dobrej odporności korozyjnej implantów mimo uszkodzeń mechanicznych powierzchni [8].

As the value of anodic current density $i=1 \text{ mA/cm}^2$ was reached, the direction of polarization was changed, which enabled to register the return curve. Thanks to obtained anodic polarization curves it was possible to determine typical parameters describing pitting corrosion such as: corrosion potential E_{corr} (V), breakdown potential E_b (V), repassivation potential E_{cp} (V), polarisation resistance R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) and corrosion current density i_{corr} (nA/cm^2).

Results

The sample result of the observation in Scanning Electron Microscope is presented in FIG. 3. Thanks to EDS analyses both, quality and quantity analysis of the surface of chosen samples were possible. The sample results of conducted the observations are presented in FIG. 4. Obtained results show that on the surface of the samples mainly alloy elements of steel Cr-Ni-Mo such as: chrome, nickel, molybdenum and iron were found. In addition, in each case organic elements were found as well. In most samples it was silicon and in addition, phosphorus and calcium, which are components of osteoarticular system. The biggest number of building elements of organism was found in the case of the sample 1.2.c. Furthermore, in the samples 1.2.c, 2.1.a and 7.2.a the presence of oxygen which remains after damage of the passive layer was detected.

After conducted evaluation of the samples quality, potentiodynamical test of pitting corrosion resistance was carried out. Obtained for polarization curves were in the shape of hysteresis loop which indicates the process of pitting corrosion. Therefore, for each obtained anodic polarization curve, areas of chemical passivation were observed. The example of logarithmic curve for the implant no 1 and sample results of conducted analysis were presented in FIG. 5 and in the TABLE 2. In comparison to the tests carried out by Marciniak which showed that the breakdown potential E_b for the implants made of austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo in its initial state is in the range of +687 mV++1016 mV, it appears that that obtained values of breakdown potential E_{bstr} = +663 mV++839 mV prove a good corrosion resistance of implants despite surface roughness [8]. Performed tests also show that the time of implantation influenced the corrosion resistance of implants made of Cr-Ni-Mo steel. The shorter the implantation time, the higher the values of breakdown potential E_b and the faster the time of repassivation.



RYS. 4. Analiza składu pierwiastkowego wytypowanego obszaru dla próbki 1.2.c.
FIG. 4. The analysis of the composition of elements of a chosen area for the sample 1.2.c.

TABELA 2. Przykładowe wyniki badań.
TABLE 2. The sample test results.

Nr próbki Sample number	E_{kor}/E_{corr}	E_{np}	E_{cp}	R_p	i_{kor}/i_{corr}	Ra_{sr}
	[mV]	[mV]	[mV]	[kohm·cm ²]	[nA/cm ²]	[μm]
1.1.a	-80	+718	+132	1260	20,63	0,34
1.2.a	-138	+682	-42	2000	13,00	0,42
1.2.b	-60	+671	+114	2130	12,21	0,03
1.2.c	-78	+914	+93	1070	24,30	0,48
2.2.b	-72	+972	+160	5100	5,10	0,16
3.1.a	-164	+691	+45	4160	6,25	0,28
4.2.b	-113	+484	-34	1280	20,31	0,46
5.1.a	-251	+617	-24	1380	18,84	0,86
5.2.a	-92	+575	-4	357	72,84	0,37
6.1.a	+369	+775	+270	3340	7,78	0,86
6.2.a	-99	+588	+50	1020	25,49	0,50
7.2.a	-258	+396	-121	1170	22,22	0,65
7.3.a	-149	+331	-67	17	1514,27	0,61
8.1.a	-143	+627	+52	1840	14,13	0,28
8.1.d	-268	+862	-140	433	59,99	0,42
8.3.a	-110	+987	+90	1070	24,30	0,23
9.1.a	-105	+361	-54	658	39,52	0,03
9.2.a	-141	+1388	-8	1970	13,20	0,84
10.1.a	-149	+681	+158	591	44,00	0,60
10.7.a	-41	+726	+154	1700	15,29	0,50
10.8.a	-72	+1381	+42	1100	23,64	0,85

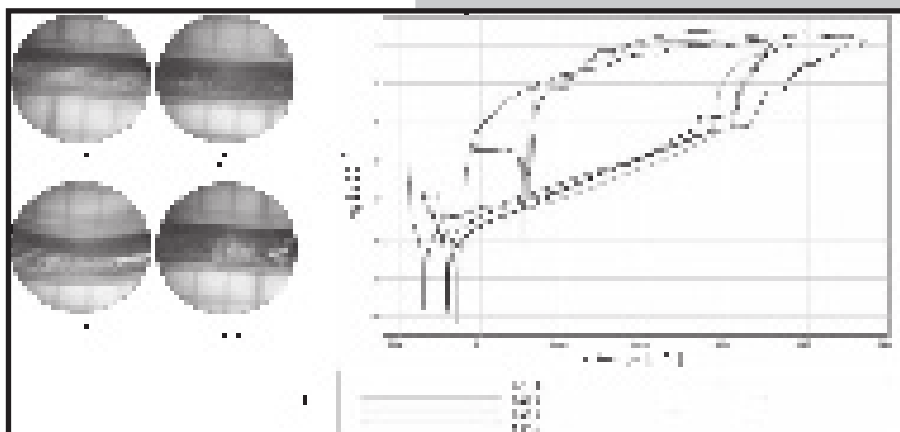
Z przeprowadzonych badań wynika również, że czas implantacji wpływał na odporność korozyjną implantów wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo. Im krótszy czas implantacji, tym wartości potencjału przebicia E_{np} były wyższe i proces repasywacji przebiegał szybciej. Najbardziej korzystne wartości średniego potencjału przebicia $E_{np\text{sr}}$ otrzymano dla czasu implantacji 49÷55 dni i chropowatości powierzchni Ra_{sr} $\epsilon <0,35\div0,40>$ μm, najmniej korzystne zaś po 63 dniach i $Ra_{sr}=0,65$ μm.

Na odporność na korozję wżerową analizowanych drutów miał wpływ także gatunek zwierzęcia, u którego został wszczepiony implant. Implanty wszczepione przez taki sam okres czasu psom i kotom, czyli w okresie implantacji 42÷49 dni, charakteryzowały się znacznie większymi wartościami średniego potencjału przebicia $E_{np\text{sr}}$ dla wszczepów zastosowanych do stabilizacji kostnej kotów – RYS. 6. Może to wynikać z: różnic w składzie płynów fizjologicznych psów i kotów, ilości materiałów organicznych osiadłych na implantach, grubości kości, charakteru danego złamania, predyspozycji danego gatunku do gojenia się złamań i uszkodzeń tkanek miękkich oraz twardych, a także wieku leczonego osobnika. Wśród osobników, których wszczepy badano koty należały do najmłodszych – ich średnia wieku wynosiła 8,3 miesiąca, a psów – 24 miesiące.

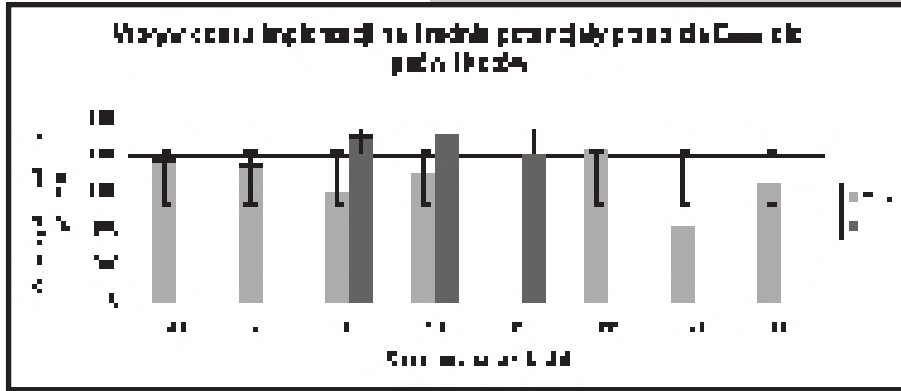
The most beneficial values of the average breakdown potential E_b were obtained for the implantation time of 49 ÷ 55 days and for the surface roughness of Ra_{sr} $\epsilon <0,35\div0,40>$ μm, the least beneficial turned out to be after 63 days and $Ra_{sr}=0,65$ μm.

The pitting corrosion resistance of wires was influenced also by the type of an animal, in which the implant was inserted. Implants inserted in the same period in cats and dogs, which is the time of implantation of 42÷49 days, had higher values of the average breakdown potential for the implants used for bone stabilization in case of cats – FIG. 6. It can be a result of: differences in physiological solution of cats and dogs, the amount of organic materials deposited on the implants, the bone thickness, type of fracture, predisposition of particular species to heal the fracture and damage of soft and hard tissues and also the age of treated individual.

Among individuals, whose implants were tested, cats belonged to the youngest – the average age was 8.3 month, in case of dogs – 24 months.



RYS. 5. Przykład uszkodzeń mechanicznych powierzchni implantów - a oraz odpowiadające im krzywe polaryzacji anodowej - b.
FIG. 5. The example of surface damage of implants - a, and appropriate to them anodic polarization curves - b.



RYS. 6. Wpływ czasu implantacji na średnią wartość potencjałów przebicia $E_{npśr}$ dla implantów wszczepionych psom i kotom.
FIG. 6. The influence of the time of implantation on the average value of breakdown potential for the implants injected in dogs and cats.

Podsumowanie

Zarówno druty wyprodukowane przez firmę Medgal, jak i Mikromed pomimo zaobserwowanych uszkodzeń mechanicznych powierzchni cechowały się dobrą odpornością korozyjną po usunięciu z ciała zwierzęcia. Uzyskane wartości potencjału przebicia były porównywalne dla obu firm. Potwierdzają to również obserwacje kliniczne, podczas których nie zaobserwowano odczynów okołowszczepowych. W jednym tylko przypadku u psa (implanty nr 10) wystąpiło ropne zakażenie podczas stabilizacji drutami firmy Medgal, ale nie miało to wpływu na uzyskane wysokie potencjały przebicia analizowanych próbek.

Conclusion

Both wires manufactured by company Medgal and Mikromed, despite the observed surface damage, had a good corrosion resistance after removal. The obtained values for the breakdown potential were comparable for both manufacturers. It is also proved by the clinical observation, during which no reaction around the implantation site was observed. Only in one case of a dog (implant no 10) a septic infection occurred during the stabilization with the Medgal implants, however it did not have any influence on high breakdown potential of the analyzed samples.

Piśmiennictwo

- [1] Özsoy S., Altunatmaz K.: Treatment of extremity fractures in dogs using external fixators with closed reduction and limited open approach. *Vet. Med.* – Czech, 48, 2003 (5): 133-140.
- [2] Chandler J.C., Beale B.S.: Feline orthopedics. *Clinical Techniques in Small Animal Practice*, Volume 17, Issue 4, 2002, 190-230.
- [3] Szponder T.: Stabilizatory zewnętrzne w leczeniu złamań u małych zwierząt. XIII KONGRES Polskiego Towarzystwa Nauk Weterynaryjnych "Od nauki do praktyki", Zakład Poligraficzny UWM w Olsztynie, 125.
- [4] Kropka P., Kuryszko J., Przetocka-Wydro A.: Gojenie się złamań kości. *Medycyna Wet.* 2006, 62(6), 621-623.

References

- [5] Coughlan A, Miller A.: *Leczenie złamań małych zwierząt*. Wyd. Galaktyka, Łódź, 2010.
- [6] ISO 5832-1:2007 – ISO 5832-1:2007 – Implants for surgery – Metallic materials – Part 1: Wrought stainless steel.
- [7] PN-EN ISO 10993-15:2005 – Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 15: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.
- [8] Marciniak J., Chrzanowski W., Kajzer A.: *Gwoździowanie śródszpikowe w osteosyntezie*. Wyd. Politechniki Śląskiej, wydanie II, Gliwice 2008.