

oryginalnej, ale jak na razie i ta droga nie została wykorzystana. Istnieje co prawda nowa polska ustawa o ochronie zwierząt z 1997, w której jeden rozdział (artykuły 28-32) poświęcony jest procedurom doświadczalnym z użyciem zwierząt. Brak jest jednak nadal szczegółowych przepisów wykonawczych. Ukazało się jedynie rozporządzenie Rady Ministrów z kwietnia 1999r. Dotyczące powoływania i trybu prac Komisji Etycznych. Podjęto też działania mające na celu zbadanie zgodności podstawowej dyrektywy Unii Europejskiej (86/609/EEC - Council Animal Protection Directive), na której prawie w całości oparty jest arkusz 2-ISO 10993, ze wspomnianą już polską ustawą o ochronie zwierząt. Wydaje się, że opublikowanie zasad postępowania ze zwierzętami doświadczalnymi w języku polskim w dokumencie o charakterze PN (Polskiej Normy) powinno nastąpić jak najszybciej.

W naszej ocenie arkusz 1 normy ISO 10993 pozostaje obecnie podstawowym dokumentem, który podaje wskazówki i zalecenia dla wszystkich osób zajmujących się nie tylko właściwymi badaniami biologicznymi wyrobów medycznych, ale także dla ich projektantów, producentów i osób zajmujących się rejestracją. Większość z zaleceń tej normy, jeszcze przed jej oficjalnym przetłumaczeniem i ustanowieniem jako PN, została już wykorzystana w rozporządzeniu MZiOS z dnia 15 grudnia 1993 (Dz.U. nr 6 z dnia 17 stycznia 1994r.) dotyczącym rejestracji i dopuszczania do obrotu środków farmaceutycznych i wyrobów medycznych. Tak więc, choć normy ISO, EN czy nawet ustanowione już jako PN są dobrowolne, to poprzez ujęcie części zaleceń normy ISO 10993-1 w ramach rozporządzenia MZiOS nabierają one charakteru obowiązującego prawa w zakresie biologicznej oceny wyrobów i materiałów medycznych. Warto też podkreślić fakt, że ujednoczenie procedur badawczych stwarza nareszcie możliwość jednoznacznego porównywania wyników badań prowadzonych w różnych ośrodkach badawczych zajmujących się biologiczną oceną wyrobów i materiałów medycznych.

## WARSTWY DIAMENTOWE NA IMPLANTACH DLA TRAUMATOLOGII

S. MITURA\*, J. MARCINIAK\*\*, P. NIEDZIELSKI\*, Z. PASZENDA\*\*

\*INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I TECHNIK BEZWIÓROWYCH, POLITECHNIKA ŁÓDZKA W ŁÓDZI

\*\* INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH, POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

### Streszczenie

Opracowano technikę wytwarzania powłok pasywno - diamentowych na implantach ze stali Cr-Ni-Mo stosowanych w traumatologii. Przeprowadzono badania struktury warstwy oraz jej własności fizykochemicznych w stymulowanych warunkach laboratoryjnych, głównie ze względu na odporność korozyjną. Oceniono także biotolerancję uszlachetnionych implantów w tkankach zwierząt doświadczalnych oraz w badaniach klinicznych. Nowa jakość implantów gwarantuje w pełni dobre cechy użytkowe. Uzyskane wyniki są obiecujące dla perspektywicznych zastosowań klinicznych.

## Piśmiennictwo References

65

(artykuły, normy EN oraz ISO, dyrektywy EEC oraz krajowe akty prawne wymienione w tekście/ articles, EN and ISO standards, EEC directives and Polish law regulations mentioned in the text)

- PN-EN-ISO 10993-1, Biologiczna ocena wyrobów medycznych,
- Arkusz 1: Ocena i badanie, (wersja polska); ISO 10993-2, Biological evaluation of medical devices,
- Part 2: Animal welfare requirements (wersja angielska);
- Achmatowicz T., Mazurek A.P., Stan prawny, wymagania oraz sposoby postępowania w procesie rejestracji lub dopuszczania do stosowania materiałów medycznych, Materiały Seminarium: Zastosowanie Polimerów w nowoczesnych technikach medycznych, Ustroń, 8-10 października 1997r., str. 49-63;
- Ustawa z dnia 10 października 1991r. o produkcji i dopuszczaniu do obrotu materiałów medycznych (Dz.U. nr 105, poz.452);
- rozporządzenie MziOS z dnia 15 grudnia 1993r. o rejestracji środków farmaceutycznych i artykułów medycznych (Dz.U. nr 6);
- Ustawa o Ochronie Zwierząt z dnia 21 sierpnia 1997r. Dz.U. nr 111, poz.724);
- Directive 86/609/EEC : protection of animals used for experimental and other scientific purposes (wersja angielska).

## DIAMOND-COATED IMPLANTS FOR TRAUMATOLOGY

S. MITURA\*, J. MARCINIAK \*\*, P. NIEDZIELSKI\*, Z. PASZENDA\*\*

\* INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ, ŁÓDŹ

\*\* INSTITUTE OF ENGINEERING AND BIOMEDICAL MATERIALS, TECHNICAL UNIVERSITY OF SILESIA, GLIWICE

### Abstract

A method of deposition of passive-diamond coatings onto implants made of Cr-Ni-Mo steels applied in traumatology has been developed. Structure of the layer as well as its physicochemical properties under stimulated experimental conditions, mainly with respect to its corrosion resistance, have been investigated. Moreover, biotolerance of improved implants in tissues of experimental animals and during clinical examinations has been evaluated. The new quality of implants guarantees good useful properties. The obtained results are promising for future clinical applications.

## Wprowadzenie

W chirurgii kostnej narządu ruchu i stomatologicznego stosowane są krótkotrwale implanty metaliczne ze stali chromowo - niklowo - molibdenowych a także w mniejszej ilości z tytanu i jego stopów. Biomateriały metaliczne w traumatologii i chirurgii szczękowo - twarzowej przeznaczone są na implanty stosowane do osteosyntezy. Wytwarza się z nich różne postacie użytkowe implantów dostosowanych do określonych technik zespalania odłamów. Implanty muszą spełniać określone wymagania, które zapewnić powinny bezpieczne i niezawodne ich stosowanie zarówno w stadium przedoperacyjnym, podczas zabiegu, jak też w okresie usprawniania miejsca urazu. Zaostrzenie kryteriów jakościowych dla implantów zmierza do minimalizowania powikłań pooperacyjnych.

Istotnym kryterium jakości implantów jest ich biotolerancja, która wiąże się z podatnością do inicjowania reakcji toksycznych, alergicznych i efektami drażnienia tkanek przez implant. Biotolerancja zależy ściśle od oporności korozyjnej biomateriału metalicznego. W wyniku korozji uwolnione jony metaliczne w otoczeniu implantu mogą inicjować utworzenie torebki łącznotkankowej z odczynami fagocytarnymi i pomnażaniem włókien kolagenowych. Dalej następuje ich szkliwienie, a także wbudowywanie się jonów do otaczających tkanek i do krwi. Stwierdzono też możliwość przemieszczania się jonów metali do białek cytoplazmy hepatocytów i inicjowania zaburzeń w enzymach utleniających. Łączenie się jonów metali z proteinami sprzyja tworzeniu kompleksów immunogennych. W konsekwencji obserwowane są zmiany histopatologiczne w narządach mięszowych (śledzionie, wątrobie, płucach i nerkach) [1,2]. Do obserwowanych w praktyce klinicznej powikłań pooperacyjnych zaliczyć można [2]:

- nadwrażliwość immunologiczną organizmu (alergozy), która może przyczynić się do powstania martwicy kości lub tkanek miękkich,
- zakrzepy (przy potencjałach powierzchniowych implantu powyżej 300 mV),
- spadek pH w pobliżu implantu w wyniku korozji, która przyczynia się do zmniejszenia tlenu w otaczających tkankach, a w konsekwencji zmniejszenia odporności komórek na bakterie,
- utworzenie gradientu potencjału elektrycznego na granicy metal - płyn ustrojowy, który z kolei osłabia aktywność neutrofilii i makrofagów, a co ułatwia także rozwój flory bakteryjnej.

Problematyka odporności korozyjnej stali Cr - Ni - Mo w chirurgii kostnej jest w literaturze dosyć często analizowana [3-7]. Stale te mają strukturę austenityczną z niewielką ilością węglików  $M_{23}C_6$ . Poprzez doskonalenie składu chemicznego i fazowego stali nie można uzyskać znaczącej poprawy odporności korozyjnej, a przez to zwiększenia biotolerancji. Aktualne prowadzone w wielu ośrodkach badania koncentrują się na poprawie własności fizykochemicznych powierzchni implantów ze stali Cr - Ni - Mo technikami wiązkowymi lub kierunkowymi, rozwijanymi w obszarze inżynierii powierzchni [8]. Bardzo korzystny wpływ na odporność korozyjną implantów z tej stali wywierają warstwy pasywne i pasywno - węglowe [9,10].

Implanty ze stali Cr - Ni - Mo ulegają korozji. Rodzaj korozji oraz intensywność jej przebiegu zależą od składu chemicznego i fazowego stali, rodzaju i wielkości obciążenia, cech geometrycznych implantu lub układu implantów, stanu powierzchni, stosowanej techniki operacyjnej i jakości

## Introduction

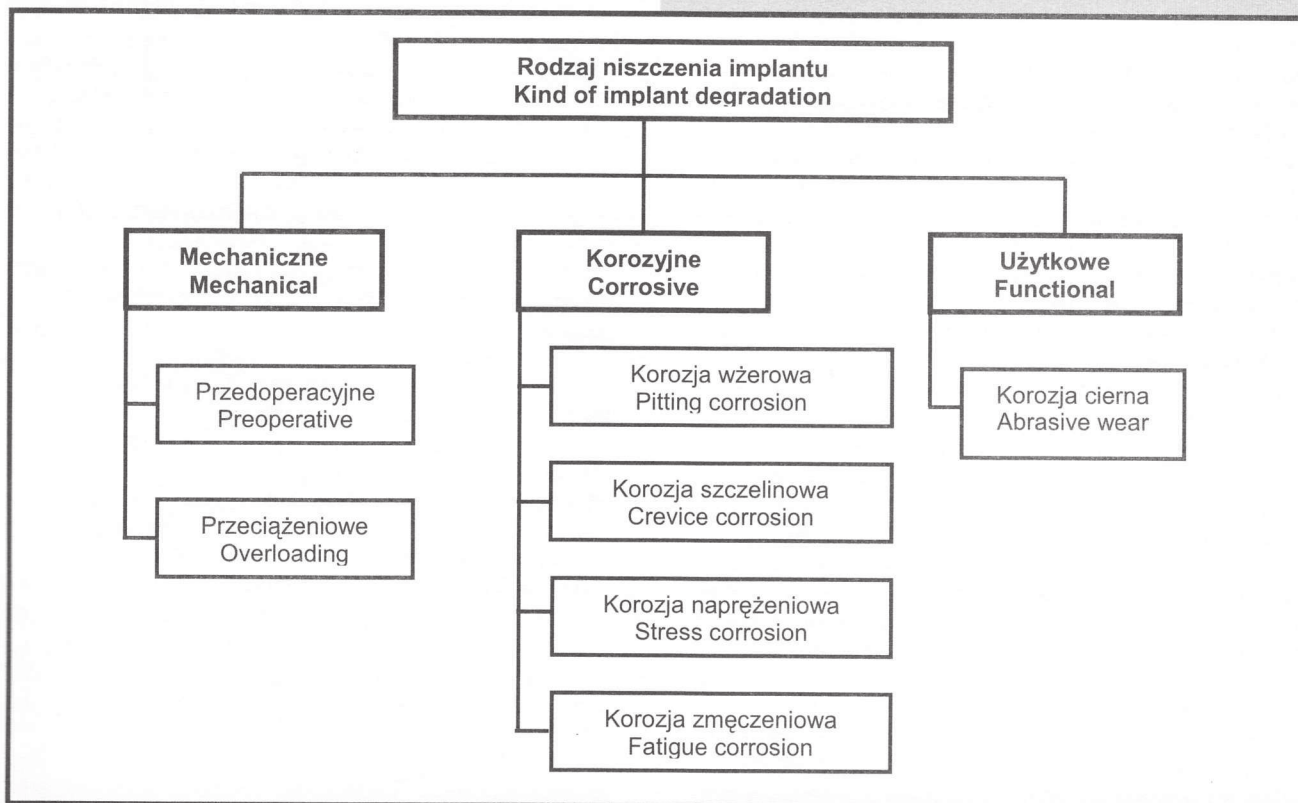
In osteopedic surgery of the organ of motion and in dental surgery, short-term metallic implants made of chromium - nickel - molybdenum steels, and also in a smaller quantity - of titanium and its alloys - are applied. Metallic biomaterials in traumatology and maxillofacial surgery are employed for the implants used in osteosynthesis. Different functional forms of implants adapted to specific methods of uniting fragments of fractured bones are made. The implants must satisfy requirements, which should ensure their safe and reliable application both in a preoperative stage, during the operation, as well as during rehabilitation of the trauma site. Higher quality requirements imposed on implants aim at minimisation of postoperative complications.

Biotolerance which is connected with susceptibility to initiate toxic, allergic reactions and with effects of tissue irritation by an implant is a crucial criterion as far the implant quality is concerned. Biotolerance is strictly dependent on the corrosion resistance of a metallic biomaterial. Metallic ions released in the vicinity of an implant as a result of corrosion can initiate the formation of a connective tissue capsule with phagocytic reactions and cause the multiplication of collagen fibres. Then, their hyalinisation takes place, and the ions begin to incorporate into the surrounding tissues and into blood. It has been also stated that metal ions may migrate to hepatocyte cytoplasm proteins and initiate distortions in oxidising enzymes. The fact that the metal ions combine with the proteins facilitates the generation of immune complexes. As a consequence, histopathological changes in parenchymatous organs (i.e. spleen, liver, lungs and kidneys) are found [1, 2]. Among postoperative complications observed in clinical practice, one can mention [2]:

- immunological hypersensitivity of the organism (allergosis), which can result in osteonecrosis or necrosis of soft tissues,
- intravascular clots (at the implant surface potentials exceeding 300 mV),
- decrease in pH in the vicinity of an implant resulting from corrosion, which contributes to a decrease in the amount of oxygen in the surrounding tissues, and as a result, to a decrease in the immunity of tissues to bacteria,
- generation of an electric potential gradient at the boundary: metal - biological fluid, which, in turn, reduces the activity of neutrophils and macrophages and which facilitates the development of bacterial flora.

Problems connected with the resistance to corrosion of Cr-Ni-Mo steels in osteopedic surgery are often analysed in the literature [3-7]. These steels are characterised by an austenitic structure with a small amount of  $M_{23}C_6$  carbides. A significant increase in the corrosion resistance, and, thus, an increase in biotolerance cannot be achieved through an improvement of chemical and phase composition of steel. The investigations carried out now in numerous centres are focused on the improvement of physicochemical properties of the surface of Cr-Ni-Mo implants by means of plasma chemical and electron-beam methods, developed in the field of surface engineering [8]. Passive layers and passive-carbon layers exert a very advantageous effect on the resistance to corrosion of implants made of these steels [9,10].

Implants made of Cr-Ni-Mo steels are prone to corrosion. Type and intensity of the corrosion process depends on chemical and phase composition of steel, type and magnitude of loading, geometry of an implant or of a system of implants, surface characteristics, operative method applied



RYS. 1. Schematyczny podział niszczenia implantów metalicznych.

FIG. 1. Schematic classification of metallic implant degradation.

Bez wstępnej analizy struktury chemicznej i fazowej, własności fizykochemicznych powierzchni implantu oraz oceny stanu jego naprężeń i odkształceń utrudniona jest ocena niszczenia korozyjnego implantu.

Proponując nową jakość implantów dla chirurgii rekonstrukcyjnej należy przeprowadzić szczegółowe ich badania zarówno w symulowanych warunkach laboratoryjnych, jak też w tkankach zwierząt doświadczalnych. Ostateczna kwalifikacja jakości i ich przydatności następuje podczas weryfikacji klinicznej dla uzasadnionej populacji pacjentów.

## Material i metody

Wieloletnie badania autorów koncentrowały się na zwiększeniu odporności na korozję i biotolerancji implantów ze stali Cr-Ni-Mo, której przedstawicielem jest powszechnie stosowany gatunek AISI 316L, z którego wytwarzane są różne postaci użytkowe implantów dla traumatologii i chirurgii szczękowo-twarzowej. Do badań wytypowano stal o składzie chemicznym i fazowym oraz własnościach mechanicznych zgodnych z ustaleniami normy ISO [11]. Własności mechaniczne stali odpowiadały zalecanym dla najczęściej wytwarzanych implantów (wkrętów, płytek i gwoździ) i mieściły się w granicach: wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 950 - 1100$  MPa, granica plastyczności  $R_{0.2} = 850 - 880$  MPa i wydłużenie  $A_5 = 17 - 14$  %.

Próbki do badań laboratoryjnych i oceny biotolerancji w tkankach zwierząt doświadczalnych przygotowano przez:

- polerowanie mechaniczne,
- polerowanie mechaniczne i elektrolityczne,
- polerowanie mechaniczne i elektrolityczne oraz pasywację chemiczną,
- polerowanie mechaniczne i elektrolityczne, pasywację

Evaluation of the corrosive degradation of an implant is difficult without the initial analysis of its chemical and phase composition, physicochemical properties of its surface and without the evaluation of its stress-strain state.

The proposed new quality of implants for reconstruction surgery should be tested both under simulated laboratory conditions and in tissues of experimental animals. Final evaluation of their usefulness takes place during the clinical verification carried out on a selected population of patients.

## Materials and methods

The research carried out by the authors for many years has been focused on the improvement of corrosion resistance and biotolerance of implants made of Cr-Ni-Mo steels, represented by the commonly used AISI 316L type, from which various functional implants for traumatology and maxillofacial surgery are produced. The steel selected for the tests is characterised by chemical and phase composition and mechanical properties satisfying the requirements imposed by the ISO standard [11]. The mechanical properties of the steel correspond to the recommendations for most often produced implants (screws, plates and nails) and fall within the following limits: tensile strength  $R_m = 950 - 1100$  MPa, yield strength  $R_{0.2} = 850 - 880$  MPa, and elongation  $A_5 = 17 - 14$  %.

The samples to be used in laboratory tests and biotolerance evaluation in tissues of experimental animals were prepared by means of:

- mechanical polishing,
- mechanical and electrolytic polishing,
- mechanical and electrolytic polishing, and chemical passivation,

chemiczną oraz naniesienie warstwy diamentowej metodą RF CVD.

Warunki polerowania i pasywacji oraz nanoszenia warstwy diamentowej opracowane zostały we wcześniejszych badaniach autorów i zastrzeżone patentem [12]. Różnicowanie stanów powierzchni stwarzało możliwości ustalenia roli jaką spełniają poszczególne składowe warstwy kompozytowej pasywno - diamentowej w odporności korozyjnej implantów i jej biotolerancji w środowisku tkankowym. W tym celu prowadzono szczegółowe badania struktury i własności fizyko - chemicznych, a mianowicie:

- analizę jakościową i ilościową struktury metalicznego podłoża z wykorzystaniem komputerowej analizy obrazu,
- analizę chemiczną warstwy pasywnej za pomocą spektroskopii elektronowej Auger'a,
- analizę fazową warstwy diamentowej, wykorzystując spektroskopię Ramana,
- badania odporności na korozję wżerową próbek o zróżnicowanych stanach powierzchni metodą potencjodynamiczną w płynie fizjologicznym Tyrode'a w temperaturze  $37\pm 1^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 6,9-7,4$  przy zmianach potencjału  $2,5 \text{ mVs}^{-1}$  [9],
- badania odporności na korozję wżerową w płynie fizjologicznym Tyrode'a w temperaturze  $37\pm 1^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 6,9-7,4$  po różnym odkształceniu implantów o zróżnicowanym stanie powierzchni. Uginano płytki kostne strzałką ugięcia 2,5 i 3,5 mm podpartej w odległości 26 mm, zgodnie z zaleceniami metody AO,
- badania odporności na korozję naprężeniową przy stałej szybkości odkształcania  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mms}^{-1}$ , badania prowadzono w roztworze gliceryny i 44% roztworze  $\text{MgCl}_2$  w temperaturach  $37^\circ\text{C}$  i  $154^\circ\text{C}$  i w roztworze fizjologicznym Tyrode'a. Wyznaczono wskaźniki  $K_v$  i  $K_t$ , wyrażające odpowiednio stosunek maksymalnego naprężenia rozciągającego  $\sigma_{k \text{ max}}$  w środowisku korozyjnym ( $\text{MgCl}_2$ , roztwór Tyrode'a) do maksymalnego naprężenia rozciągającego  $\sigma_{0 \text{ max}}$  w środowisku obojętnym oraz stosunek czasu do zerwania próbki w środowisku korozyjnym  $\tau_k$  i w środowisku obojętnym  $\tau_0$  [10],
- badania odporności na korozję naprężeniową przy stałym odkształceniu o wartości  $0,8 R_{0,2}$  i  $R_{0,2}$  w okresie do 12 miesięcy w płynie fizjologicznym Tyrode'a w temperaturze  $37\pm 1^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 6,8-7,4$ ,
- badania fraktografii powierzchni implantów w stanie wyjściowym i po badaniach korozyjnych i po ocenie biotolerancji w tkankach,
- badania adhezji warstwy diamentowej do metalicznego podłoża metodą Scratch Test,
- pomiar grubości warstwy diamentu metodą Kalotest,
- badanie ścieralności warstwy diamentowej poprzez wkręcanie wkrętów do warstwy korowej kości.

Zrezygnowano z badania odporności na korozję zmęczeniową próbek, gdyż w warunkach chirurgii urazowej kwestia ta jest drugorzędna. Należy zaznaczyć, że w badaniach zmęczeniowych warstwy diamentowej na podłożu stopów na osnowie kobaltu w postaci endoprotezy stawu biodrowego typu Wellera, nie wykazano jej wpływu na obniżenie odporności korozyjnej [13].

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono warunki techniki wytwarzania powłok kompozytowych o optymalnych własnościach fizykochemicznych. W tych warunkach naniesiono warstwę kompozytową na implanty z badanej stali z losowo wybranego wytopu o składzie chemicznym, strukturze oraz własnościach mechanicznych zgodnych z wymaganiami normy ISO 5832 - 1. Implanty te w postaci krążków o średnicy 5,0 mm i grubości 1,0 mm, o masie  $0,750\pm 0,010\text{g}$  wszczepiano zwierzętom doświadczalnym (świnkom morskim). Celem tych badań była ocena biotolerancji implantów z warstwami pasywno - diamentowymi. Badania prowadzono na populacji zwierząt po 12 sztuk zarówno w grupie kontrolnej jak i doświadczalnej. Zwierzę-

- mechanical and electrolytic polishing, chemical passivation, and deposition of a diamond coating by RF CVD method.

The conditions for polishing and passivation, as well as for diamond coating deposition were established by the authors earlier and protected by a patent [12]. Differentiation of the surface finish of the samples made it possible to determine the role played by individual components of the composite passive-diamond layer in the corrosion resistance of implants and the biotolerance of this layer in the tissue environment. Detailed examination of the structure and physicochemical properties comprised:

- qualitative and quantitative analysis of the metallic substrate structure using computer picture analysis,
- chemical analysis of the passive layer by means of Auger electron spectroscopy,
- phase analysis of the diamond layer with Raman spectroscopy,
- tests of the resistance to pitting corrosion of samples with different surface characteristics by means of the method of dynamic potential in the Tyrod physiological solution at the temperature  $37\pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH} = 6.9-7.4$ , and changes in the potential  $2.5 \text{ mVs}^{-1}$  [9],
- tests of the resistance to pitting corrosion in the Tyrod solution at the temperature  $37\pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH} = 6.9-7.4$ , after various deformations of implants with different surface parameters. The plates uniting fragmented bones were subjected to the deflection of 2.5 and 3.5 mm at the support distance of 26 mm, according to the recommendations imposed by the AO method,
- tests of the resistance to stress corrosion at the constant deformation velocity of  $1.44 \cdot 10^{-4} \text{ mms}^{-1}$ . The tests were carried out in the glycerol solution and a 44% solution of  $\text{MgCl}_2$  at the temperature of  $37^\circ\text{C}$  and  $154^\circ\text{C}$  and in the Tyrode fluid. The coefficients  $K_v$  and  $K_t$  denoting ratio of the maximum tensile stress,  $\sigma_{k \text{ max}}$ , in the corrosive environment ( $\text{MgCl}_2$ , Tyrode solution) to the maximum tensile stress,  $\sigma_{0 \text{ max}}$ , in the neutral environment and a ratio of the time to rupture of the sample in the corrosive environment,  $\tau_k$ , and in the neural environment,  $\tau_0$ , were determined, respectively,
- tests of the resistance to stress corrosion at the constant deformation of  $0.8 R_{0,2}$  and  $R_{0,2}$  for a period up to 12 months in the Tyrode physiological solution at the temperature  $37\pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH} = 6.9-7.4$ ,
- tests of implant surface fractography under initial conditions and after corrosive tests and evaluation of biotolerance in tissues,
- tests of the diamond layer adhesion to the metallic substrate - Scratch Test,
- measurement of the diamond layer thickness using the Kalotest method,
- tests of abrasion of the diamond layer by means of screwing the screws into the cortical layer of bones.

Tests of the resistance to fatigue corrosion of samples were neglected as this type of degradation is of minor importance in traumatic surgery. It should be noted that in the fatigue tests of the diamond layer, deposited on the substrate made of cobalt-based alloys in the form of the Weller-type endoprosthesis of the hip joint, its detrimental effect on the corrosion resistance was not observed [13].

On the basis of these tests it became possible to establish the conditions of preparation of the composite coatings with optimal physicochemical properties. Thus, the composite layer was deposited on implants made of a casting of the investigated steel. Its chemical composition, structure and mechanical properties were in compliance with the requirements given in the ISO 5832-1 standard. Implants in the form of disks, 5.0 mm in diameter and 1.0 mm thick, mass of  $0.750\pm 0.010 \text{ g}$ , were placed in experimental animals (guinea pigs). The aim of these tests was to evaluate

ta pochodziły z hodowli Centralnej Zwierzętarń Śląskiej Akademii Medycznej. Ogólnie procedura badań odpowiadała zaleceniom Komitetu Medycznego ASTM [14]. Ocena biotolerancji prowadzono na podstawie:

- obserwacji zwierząt,
- badań radiologicznych,
- badań histopatologicznych tkanek podskórnych, mięśni i kości,
- badań uszkodzeń korozyjnych powierzchni implantów przed i po eksperymencie, po 12, 26 i 52 tygodniach obserwacji. Po tych okresach zbadano także tkanki narządów wewnętrznych wątroby, nerek, śledziony i płuc.

Pozytywne wyniki badań dały podstawę do badań biotolerancji w 4 ośrodkach klinicznych dla populacji 4 do 8 pacjentów. Badania te przeprowadzono za zgodą Komisji Biologicznej Śląskiej Akademii Medycznej.

Badania zrealizowano z wykorzystaniem różnych opcji systemu stabilizacyjno - manipulacyjnego POLFIX. W poszczególnych stabilizatorach tylko wkręty korowe i dogąbaczaste były pokryte warstwą pasywno - diamentową o optymalnych własnościach fizykochemicznych. Powierzchnie wkrętów użytych do badań klinicznych poddano ocenie fraktograficznej w mikroskopie świetlnym i skaningowym zarówno przed, jak i po usunięciu z tkanek.

## Wyniki badań

Obszerne, wieloletnie i kompleksowe badania stanowią podstawę do sformułowania uogólnień istotnych dla praktyki klinicznej w kwestii przydatności implantów ze stali Cr-Ni-Mo uszlachetnionych powłokami pasywno - diamentowymi.

Ogólnie należy stwierdzić, że do wyrobu różnych postaci użytkowych implantów ze stali Cr-Ni-Mo należy stosować tylko wytopy o strukturze i własnościach spełniających zalecenia norm przedmiotowych ISO i jej odpowiedników. Istotną kwestią jest skład chemiczny oraz dodatkowe kryterium warunkujące odporność stali na korozję wżerową (%Cr + 3,3% Mo  $\geq$  26). Dużą rolę w odporności na korozję odgrywa poziom zanieczyszczeń stali wtrąceniami niemetalicznymi zastrzeżony w normie. Obecność zbyt dużej ilości wtrąceń, szczególnie o dużych wymiarach utrudnia uzyskanie dobrej jakości powierzchni. Wtrącenia te w końcowej operacji polerowania elektrolitycznego ulegają ekstrakcji, pozostawiając ubytki powierzchniowe, ułatwiające inicjowanie wżerów korozyjnych, pogarszających biotolerancję. Drobnociątkowość struktury (min. nr wzorca 4) jest szczególnie korzystna dla cienkich implantów poddawanych modelowaniu przedoperacyjnemu lub dużym obciążeniom. Stale Cr-Ni-Mo mają strukturę austenityczną, w której często obserwuje się obecność węglików  $M_{23}C_6$ . Duża ich ilość, a szczególnie wydzielenia na granicach ziaren austenitu, przyczynia się do obniżenia odporności na korozję. Stąd też zabiegi obróbki cieplnej stali nie powinny być prowadzone w zakresie temperatur, w którym ułatwiony jest proces ich wydzielenia [7].

Ocena ilości fazy ferromagnetycznej - ferrytu  $\delta$  metalografią ilościową jest mało czułą metodą dla skontrolowania własności magnetycznych stali. Jak wiadomo, z uwagi na magnetyzm niektórych tkanek czy składników krwi [2, 7] problem ten powinien być w perspektywie bardziej zdefiniowany, a więc ustalone powinny być inne kryteria jakościowe dla oceny ferromagnetyzmu biomateriału metalicznego.

Implanty ze stali Cr-Ni-Mo w stanie szlifowanym czy polerowanym mechanicznie mają małe potencjały przebicia ok. (400-420 mV). Implanty muszą być polerowane bowiem ograniczona została normami maksymalna chropowatość ( $R_a \leq 0,16 \mu m$ ). Można ją osiągnąć przez stosowanie szlifowania, polerowania mechanicznego i elektrolitycznego.

biotolerance of implants with passive-diamond layers. The tests were carried out in the population of 12 animals, both in the control and experimental group. The animals were bred at the Central Experimental Animal Farm of the Silesian Medical Academy. The general test procedure complied with the recommendations provided by the ASTM Medical Committee [14]. The evaluation of biotolerance was based on:

- observation of animals,
- x-ray examinations,
- histopathological examination of subcutaneous, muscular and osseous tissues,
- investigations of corrosive degradation of the implant surface before and after the experiment, i.e. after 12, 26 and 52 weeks of observation. After these periods the tissues of inner organs, i.e. liver, kidneys, spleen and lungs, were examined as well.

The positive results of the tests were the basis for the investigations of biotolerance in 4 clinical centres on the population of 4 up to 8 patients. The examinations were carried out with approval of the Bioethic Commission of the Silesian Medical Academy.

Different options of the universal plate fixation system POLFIX were employed during the investigations. In the stabilisers only cortical and spongy screws were coated with the passive diamond layer having optimal physicochemical properties. The surface of the screws used in clinical experiments was subjected to the fractographic evaluation by optical and scanning electron microscopy, both before and after their removal from tissues.

## Results

The extensive and complex investigations continued for many years allowed for the formulation of general statements, crucial for clinical practice as far as the usefulness of implants made of Cr-Ni-Mo steels and coated with passive-diamond layers is concerned.

In general, it can be stated that to produce different functional forms of implants made of Cr-Ni-Mo steels only castings with the structure and properties corresponding to the respective ISO standards and equivalent standards should be used. An important issue is that of chemical composition and the resistance of steel to pitting corrosion (%Cr + 3.3% Mo  $\geq$  26). A significant role in the corrosion resistance is played by impurities in the form of non-metallic inclusions which concentration is stipulated in the standard. The presence of too many inclusions, especially those with big dimensions, makes it difficult to obtain good quality of the surface. During final electrolytic polishing these inclusions are extracted, leaving behind surface defects which facilitate the formation of corrosion pits and decrease biotolerance.

Fine-grained structure (min. pattern No. 4) is especially advantageous for thin implants that are shaped preoperatively or heavily loaded.

The Cr-Ni-Mo steels exhibit an austenitic structure in which  $M_{23}C_6$  carbides are often observed. Their large amount, especially in the grain boundary region, contributes to decreased corrosion resistance. Hence, heat treatment of steels should not be conducted in the range of temperatures in which carbide precipitation is facilitated [7].

Evaluation of the quantity of the ferromagnetic phase,  $\delta$ -ferrite, by means of quantitative metallography is a low-sensitivity method to control magnetic properties of steel. As it is known, some tissues or blood components exhibit magnetotropism [2, 7], and therefore in future other qualitative criteria should be established for the evaluation of ferromagnetism of metallic biomaterials.

Implants made of Cr-Ni-Mo steels in the ground or mechanically polished state exhibit low breakdown potentials -

Tradycyjnie stosowana technologia polerowania prowadzona jest w elektrolicie na bazie  $H_3PO_4$  i  $CrO_3$  z następną pasywacją chemiczną w roztworze  $HNO_3$ . Dla tych warunków uzyskuje się potencjały przebicia w zakresie 550-600 mV [15]. Autorzy opracowali nowy rodzaj elektrolitu i warunków polerowania elektrolitycznego oraz pasywacji chemicznej [12], który pozwala ze stanu szlifowanego z pominięciem polerowania mechanicznego, uzyskać wymioną chropowatość, a równocześnie zapewnić potencjały przebicia w zakresie 950-980 mV, z gęstością prądu w zakresie pasywnym nie przekraczającą  $0,02 A/cm^2$  [10,16]. Nowa technika obróbki końcowej implantów gwarantuje im wyższą jakość pod względem odporności na korozję wżerową. Spektroskopia Augera wykazała, że w warstwie pasywnej o grubości 1,5-3 nm przez zabieg polerowania elektrolitycznego nastąpił wzrost stężenia chromu o ok. 4,8% i molibdenu ok. 2,3% w odniesieniu do stężenia tych pierwiastków w podłożu [16].

Odształcenie płytek do stabilizacji złamań metodą AO, a więc przez zastosowanie zalecanej strzałki ugięcia do 3,5 mm, nie niszczy warstwy pasywnej. Potencjały przebicia mieszczą się jeszcze w zakresie 525-725 mV [16]. Implanty z wymioną warstwą pasywną są odporne także na korozję naprężeniową w roztworze fizjologicznym Tyrode'a [10,16].

Kolejna warstwa diamentowa naniesiona została na pasywną metodą RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition) [17, 18, 19]. Grubość warstwy wynosiła 300 do 500 nm. Warstwa ta zbudowana jest z bardzo drobnych kryształów o wielkości kilkudziesięciu nm - RYS.2. Warstwa zawierała ok. 96% fazy diamentowej. Resztę stanowiły drobnokrystaliczny grafit oraz karbiny [17, 18]. Warstwę tę cechowała dobra adhezja do metalicznego podłoża (siła krytyczna potrzebna do zerwania sił wiązania  $Fe_{Sr}$  -

approx. 400-420 mV. The implants are polished as their maximum roughness is specified by respective standards ( $Ra \leq 0.16 \mu m$ ). This roughness can be achieved through grinding, mechanical and electrolytic polishing. The traditional polishing process is performed in an electrolyte based on  $H_3PO_4$  and  $CrO_3$  and it is followed by chemical passivation in a solution of  $HNO_3$ . Under such conditions, breakdown potentials of 550-600 mV are obtained [15]. The authors have developed a new type of electrolyte and conditions for electrolytic polishing and chemical passivation [12], which allow to achieve the above-mentioned roughness by means of grinding without mechanical polishing, and ensure breakdown potentials in the range of 950-980 mV, with the current density in the passive range not exceeding  $0.02 A/cm^2$  [10, 16]. A new technique for the surface finish of implants guarantees higher quality in terms of pitting-corrosion resistance.

Auger spectroscopy showed that as a result of electrolytic polishing, the concentration of chromium and molybdenum in the passive layer, 1.5-3 nm thick, increased by approx. 4.8% and 2.3%, respectively, in comparison with the bulk material [16].

Deformation of plates for fracture stabilisation with the AO method, i.e. through an application of the recommended deflection up to 3.5 mm, does not destroy the passive layer. The breakdown potentials remain in the range 525-725 mV [16]. Implants with the above-mentioned passive layer are also resistant to stress corrosion in the Tyrode physiological solution [10,16].

The next diamond layer was deposited onto the passive one by means of the RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Deposition) method [17, 18, 19]. Thickness of this layer was 300 to 500 nm. This layer consisted of very fine crystals, which size was several tens of nm - FIG. 2.

RYS. 2. Topografia powierzchni implantu z warstwą pasywno-diaamentową, mikroskop AFM.

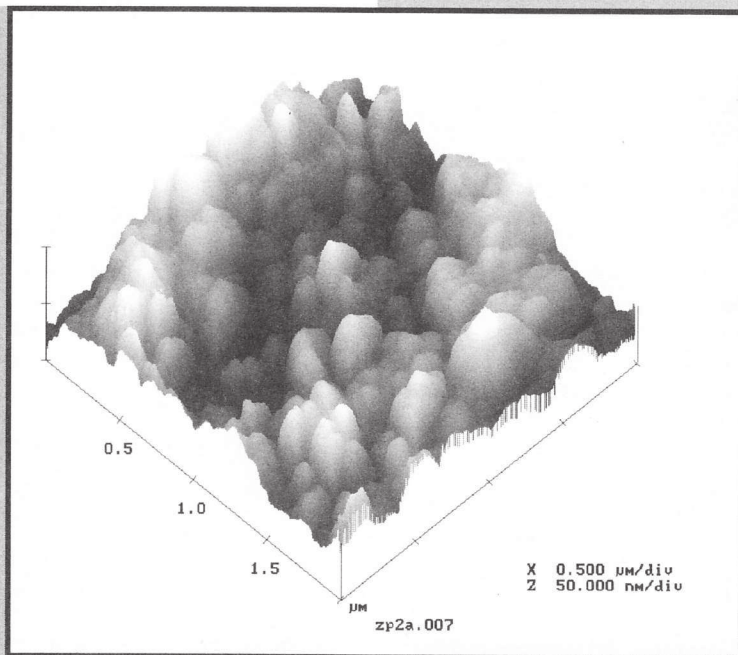
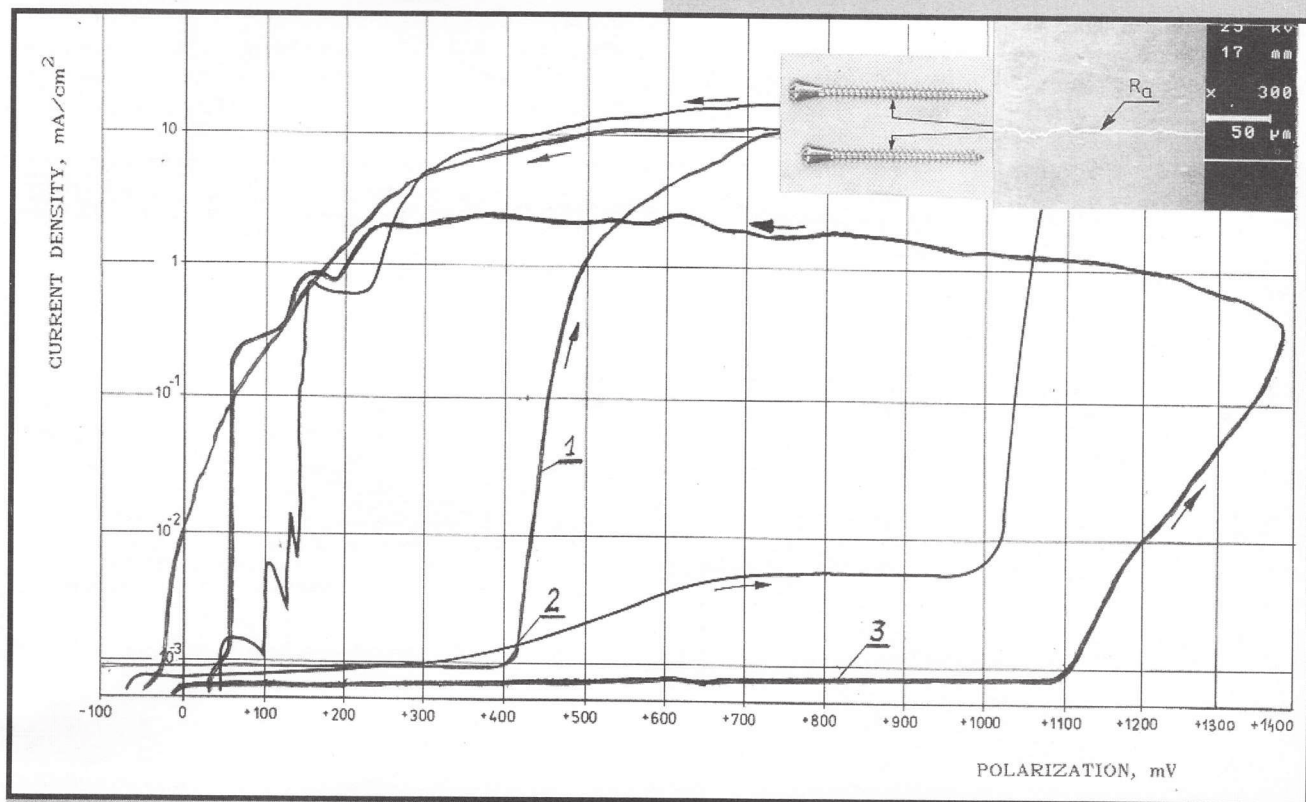


FIG. 2. Topography of the implant surface with a passive-diamond layer, AFM microscope.

68,4 N). Naniesienie tej warstwy podwyższa potencjały przebicia do wartości 1100-1130 mV, a gęstość prądu w zakresie pasywnym nie przekraczała  $0,008 mA/cm^2$  [16,19]. Jest to więc prawie 3-krotny wzrost odporności na korozję wżerową implantu - RYS.3. Przeprowadzone badania wykazały, że wytworzona w zastosowanych warunkach warstwa pasywna wzbogacona w chrom i molibden, a także dodatkowa warstwa węglowa skutecznie blokują procesy korozyjne nawet nie pasywujących się obszarów implantów, jakim są wtrącenia niemetaliczne i węgliki, które zazwyczaj stanowią uprzywilejowane miejsca inicjacji wżerów. Implanty pokryte wymienionymi warstwami są ponadto odporne na

The layer included approx. 96% of the diamond phase. The remaining part was built of fine-crystalline graphite and carbones [17, 18]. The layer was characterised by good adhesion to the metallic substrate (critical load needed to break the bonding forces,  $Fe_{Sr}$ , was 68.4 N).

The deposited layer increased the breakdown potentials up to 1100-1130 mV, whereas the current density in the passive range did not exceed  $0.008 mA/cm^2$  [16, 19]. Hence, the resistance to pitting corrosion of the implant has increased almost three times - FIG. 3. The results of tests indicate that the passive layer, enriched in chromium and molybdenum, as well as the additional carbon layer



**RYS 3.** Krzywe polaryzacji anodowej implantów ze stali AISI 316 w roztworze Tyrode'a: 1-powierzchnia szlifowana, 2-powierzchnia polerowana elektrolitycznie i spasywowana, 3-powierzchnia polerowana elektrolitycznie, spasywowana i pokryta warstwą diamentu

**FIG. 3.** Curves showing the anodic polarisation of the AISI 316 steel implants in the Tyrode solution: 1-ground surface, 2-electrolytically polished and passivated surface, 3-electrolytically polished and passivated surface, coated with a diamond layer.

korozję naprężeniową w roztworze Tyrode'a. Kompozytowa warstwa nie ulega zniszczeniu podczas odkształcenia przedoperacyjnego stosowanego w osteosyn-tezie AO [16]. Twardość warstwy nanokrystalicznego dia-mentu wynosiła 94 GPa [17, 18, 19]. W próbach ścieralno-ści warstwy naniesionej na wkręty kostne poprzez 100-krotne wkręcanie do kości korowej nie wykazały jej uszkodzeń. Szczegółowe własności warstwy diamentu przedstawia TABELA 1.

Na podstawie badań z wykorzystaniem metod przydatnych do kwalifikacji biomateriałów metalicznych można uznać, że jakość warstwy jest bardzo dobra.

Dodatkowych informacji dostarczyły badania biologiczne, a więc ocena biotolerancji implantów z wymienioną warstwą w tkankach zwierząt doświadczalnych i w zastosowa-niach klinicznych.

W badaniach histopatologicznych zwierząt proces gojenia w tkance podskórnej, kostnej i mięśniach zakończył się wytworzeniem wokół wszczepów torebki łącznotkankowej, zbudowanej z fibrocytów i włókien kolagenowych. W ścia-nach torebek nie obserwowano odczynu fagocytarnego, ani produktów korozji. Narządy wewnętrzne także nie wykazy-wały żadnych zmian. Całość obrazu patomorfologicznego wskazywała na bardzo dobrą biotolerancję wszczepionych biomateriałów metalicznych z zastosowanymi powłokami, a także ich odporność na korozję w środowisku tkanek i płynów ustrojowych.

W badaniach klinicznych stwierdzono całkowity brak od-czynów okołowszczepowych wokół wkrętów i brak reakcji tkanek na wszczep, nie obserwowano infekcji. Stwierdzo-no też zmniejszoną aktywność układu krzepnięcia oraz brak lizy kości wokół wszczepu. W badaniach na mikroskopie skaningowym na powierzchni wkrętów po ich usunięciu nie

efficiently block the corrosive processes even in those re-gions of implants, which do not undergo passivation, i.e. non-metallic inclusions and carbides which are usually fa-vourable places for the initiation of pitting. Moreover, im-plants covered with the above-mentioned layers are resis-tant to stress corrosion in the Tyrode solution.

The composite layer is not prone to degradation during the preoperative deformation used in the AO osteosyn-thesis [16]. Hardness of the nanocrystalline diamond layer was equal to 94 GPa [17, 18, 19]. After the abrasive tests, con-sisting in 100 screwings into the cortical bone, the layer deposited onto bone screw did not show any damages. The properties of the diamond layer are given in TABLE 1.

The results of tests carried out to evaluate the useful-ness of metallic biomaterials indicate that the quality of the investigated coatings is very good.

Additional data were received from the biological tests, i.e. evaluation of biotolerance of implants with the coating in tissues of experimental animals and in clinical applica-tions.

According to histopathological examinations of animals, the healing process in subcutaneous, osseous tissues and in muscles finished by formation of a connective tissue cap-sule around the implants. This capsule was composed of fibrocytes and collagen fibres. Neither the phagocytic reac-tion nor products of corrosion were found in the walls of these capsules. There were no lesions in the inner organs, either. Total pathomorphological picture showed very good biotolerance of the implanted metallic biomaterials with coat-ings, as well as their resistance to corrosion in the environ-ment of tissues and body fluids.

In the clinical examinations, neither foreign-body reac-tions around the implanted screws nor the tissue reactions

ujawniono ubytków korozyjnych.

Ogólnie przeprowadzone kompleksowe i interdyscyplinarne badania z wykorzystaniem metod przydatnych do kwalifikacji jakości biomateriałów metalicznych wykazały, że implanty, z warstwami pasywno-diaamentowymi mają

to the implant nor the infections were observed. It was also stated that the activity of the clotting system was reduced and that there was no bone lysis around the implant. No corrosion damages on the surface of screws after their removal were found with scanning electron microscope.

Rodzaj własności Property	Charakterystyka Characteristics
Struktura / Structure	Nanokrystaliczny diament / Nanocrystalline diamond ( $\sigma sp^3$ ), karbiny / carbines ( $sp^1$ ), drobnokrystaliczny grafit / fine-grained graphite ( $\sigma sp^2$ )
Adhezja / Adhesion • CSEM REVETEST • ZWICK 3212	$F_{e_{sr}} - 68,4 \text{ N}$ $F_{e_{sr}} - 64,3 \text{ N}$
Czas wytwarzania warstwy o określonej grubości metodą RF CVD Time of deposition by RF CVD method to receive given coating thickness	3 min – 0,2 $\mu\text{m}$ . 10 min – 0,7 $\mu\text{m}$ .
Nanotwardość / Nanohardness (Fischerscope HP 100)	$\geq 94 \text{ GPa}$
Odporność na korozję wżerową Resistance to pitting corrosion	Potencjał korozyjny / Corrosive potential $E_{kor} = 125 \text{ mV}$ Potencjał przebicia / Breakdown potential $E_p = 1130 \text{ mV}$ Potencjał repasywacji / Repassivation potential $E_r = 960 \text{ mV}$ Gęstość prądu w zakresie pasywnym / Current density in the passive range $i_p = 0,008 \text{ mA/cm}^2$
Biotolerancja w tkankach zwierząt (mięsień, kość, podskórna) Biotolerance in animal tissues (muscular, osseous, subcutaneous)	Bardzo dobra Very good
Biotolerancja w warunkach klinicznych Biotolerance under clinical conditions	Bardzo dobra, bezodczynowe wgojenie Very good, reaction-free healing

TABELA 1. Własności warstwy diamentowej [19].

TABLE 1. Properties of the diamond coating [19].

## Piśmiennictwo

- [1]. Ungenthřn M. Winkler-Gniewek W.: Toxyhologie der Metalle und, Biokompatibilitat Metallischer Implantwerhstoffe. Z. Orthop., 122, (1984), 99-105.
- [2]. Marciniak J.: Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery. Inżynieria biomateriałów 1, (1977), 12-19.
- [3]. Mears D.C.: Metals in medicine and surgery; Review 218, International Metals Reviews Jane (1977), 119-155.
- [4]. Kruger J.: Corrosion and degradation of implant materials. ASTM S. T. P. 648. Baltimore 107, 1979.
- [5]. Zitter H., Schasch-Outschar D.: Schadensffulle an chirurgischen Implantaten und deren Ursachen. Werkst. Korros. 32, (1981), 324-331.
- [6]. Zitter H.: Schadensffulle an chirurgischen Implantaten und ihre Ursachen. Werkst. Korros. 42, (1991), 455-466.
- [7]. Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [8]. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- [9]. Marciniak J., Paszenda Z., Boba J., Rola warstwy pasywnej i diamentopodobnej w odporności korozyjnej implantów ze stali AISI 316L. XIII Konf. Metaloznawcza, Komitet Metalurgii PAN, Warszawa (1992), 77-78.

## References

- [10]. Marciniak J., Boba J., Paszenda Z., Mitura S.: Einfluss von Passivierungs- und Kochlenstoffsichten auf die Beständigkeit gegen Lochfrab und Spannungsrisskorrosion. Werkst. Korros. 44, (1993), 379-383.
- [11]. Norma ISO 5832-1:1987 (E).
- [12]. Patent RP nr P 314703.
- [13]. Paszenda Z., Marciniak J.: The influence of the base structure and carbon coating on the corrosion resistance of the Co-Cr-Mo alloy. J.Mater. Proc.Techn.78, 1-3, (1998), 143-149.
- [14]. Norma ASTM F 981-86.
- [15]. Marciniak J.: Stabilizatory do zespołń dociskowych kości. Projekt badawczy KBN nr 417389101. Gliwice 1994.
- [16]. Boba J.: Wpływ wytypowanych powłok ochronnych na odporność korozyjną implantów ze stali 00H17N14M2A. Praca doktorska Pol. Śląskiej, Gliwice 1992.
- [17]. Mitura S., Niedzielski P., Sokołowska A., Mitura A.: "Warstwy nanokrystalicznego diamentu dla potrzeb medycyny", Bull. UJ, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, (1998), 210-221.
- [18]. Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P.: "Nanocrystalline Diamond", w: NANOMATERIALS, Pergamon Press, Elsevier, 1999., 1-15.
- [19]. Niedzielski P.: Wytwarzanie warstw nanokrystalicznego diamentu na potrzeby medycyny. Praca doktorska Pol. Łódzkiej, Łódź 1988.