

# I N Ż Y N I E R I A BIOMATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS  
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 14  
Rok IV  
ISSN 1429-7248

CZERWIEC 2001

## WYDAWCA:

Polskie  
Stowarzyszenie  
Biomateriałów  
w Krakowie

## KOMITET REDAKCYJNY:

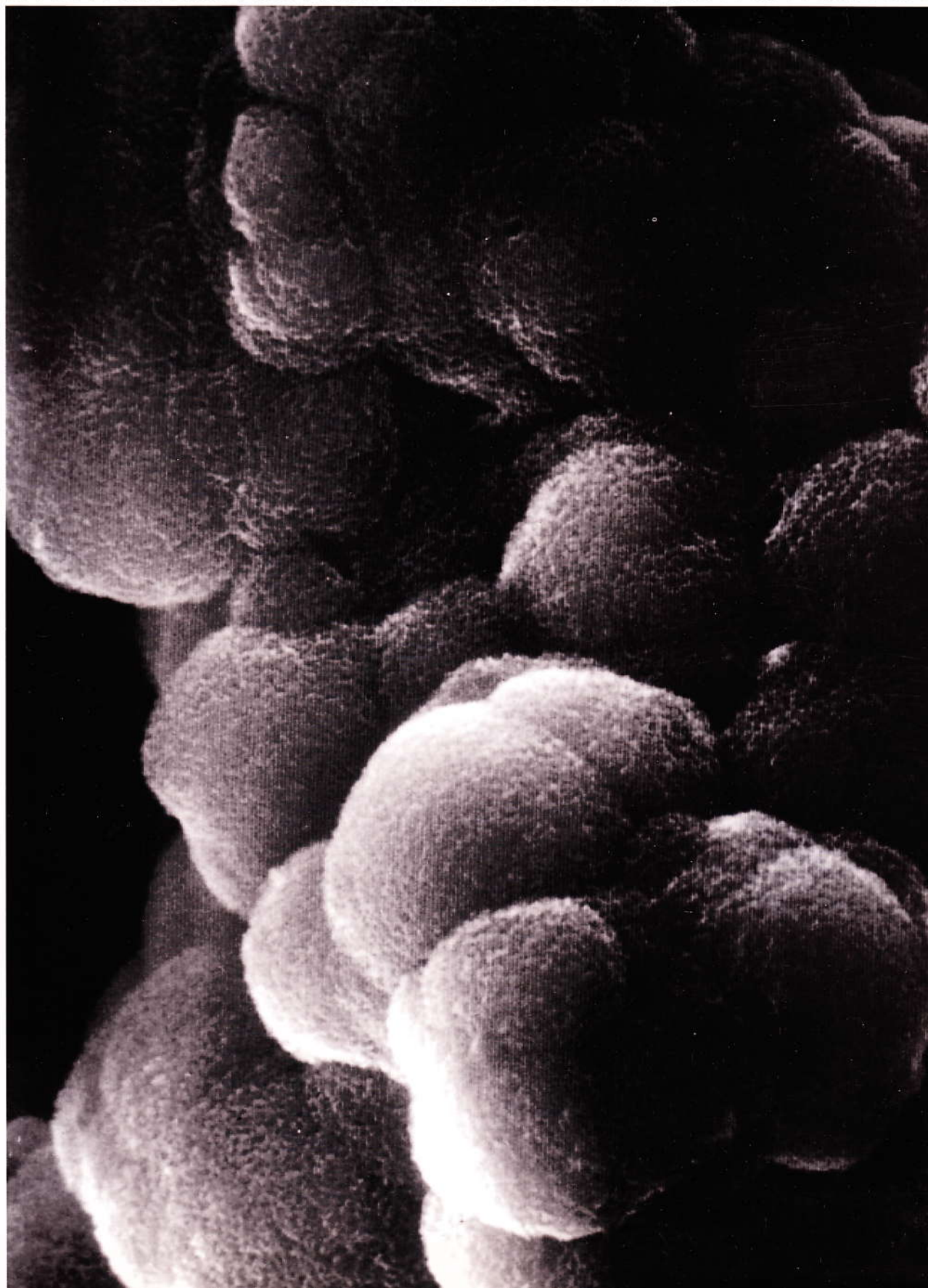
Redaktor naczelny  
**Stanisław Błażewicz**  
Sekretarz redakcji,  
Skład komputerowy  
**Augustyn Powroźnik**  
Redaktorzy  
**Elżbieta Godlewska**  
**Cezary Wajler**

## RADA NAUKOWA:

**Jan Ryszard**  
**Dąbrowski**  
Politechnika Białostocka  
**Monika**  
**Gierzyńska-Dolna**  
Politechnika  
Częstochowska  
**Andrzej Górecki**  
Akademia Medyczna  
Warszawa  
**Wojciech Maria Kuś**  
Akademia Medyczna  
Warszawa  
**Jan Marciniak**  
Politechnika Śląska  
**Stanisław**  
**Mazurkiewicz**  
Politechnika Krakowska  
**Roman Pampuch**  
Akademia  
Górnictwo-Hutnicza  
**Bogna Pogorzelska-**  
**Stronczak**  
Śląska Akademia  
Medyczna

## ADRES REDAKCJI:

Akademia  
Górnictwo-Hutnicza  
al. Mickiewicza 30/A-3  
30-059 Kraków





## SPIS TREŚCI

**POWŁOKI WĘGLOWE FORMOWANE  
METODAMI JONOWYMI DLA CELÓW  
ENDOPROTETYKI STAWU BIODROWEGO.  
BADANIA WSTĘPNE 3**

BOGUSŁAW RAJCHEL, JANUSZ OTFINOWSKI,  
BARBARA CZAJKOWSKA, LUCYNA JAWORSKA,  
EDWARD WANTUCH, BARBARA PETELEZ,  
TADEUSZ BURAKOWSKI, LEONARD M. PRONIEWICZ,  
STANISŁAWA GAŚIOREK, MARZENA MITURA,  
ADAM ADAMSKI, BOGUSŁAW FRANĆZUK

**ZMIANY STRUKTURY CHEMICZNEJ  
WYSOKO-CZĄSTECZKOWEGO  
POLIETYLENU (UHMWPE) W  
IMPLANTOWANYCH ENDOPROTEZACH  
STAWU BIODROWEGO 7**

JANUSZ OTFINOWSKI, JOANNA KOWAL,  
BARBARA CZAJKOWSKA, ANNA WIĘCEK,  
ANDRZEJ PAWELEC, BOGUSŁAW FRANĆZUK

**OKO Z WSZCZEPIONĄ KERATOPROTEZĄ  
W OBRAZIE BIOMIKROSKOPII  
ULTRADŹWIĘKOWEJ 10**

BOŻENA KAMIŃSKA-OLECHNOWICZ, RAFAŁ LESZCZYŃSKI,  
EWA DWORENKO-DWORKIN, GRAŻYNA PIĄTEK-  
KORONOWSKA, ANNA SOŚNIERZ-JUPOWIECKA

**ANALIZA KLINICZNA I BIOMECHANICZNA  
OSTEOTOMII WALGIZUJĄCEJ „MINUS”  
WYKONYWANEJ W ODCINKU  
MIĘDZYWIĘZADŁOWYM PISZCZELI 14**

ANDRZEJ POZOWSKI, KRZYSZTOF ŚCIGAŁA

**NOWY MATERIAŁ DLA LARYNGOLOGII 21**

MARTA BŁAŻEWICZ, STANISŁAW BŁAŻEWICZ, BOŻENA  
KONIECZNA, ELŻBIETA PAMUŁA

**BADANIA IMPEDANCYJNE TYTANU I JEGO  
WYBRANYCH STOPÓW IMPLANTOWYCH 27**

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

## CONTENTS

**DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS FORMED  
BY IONIC METHODS FOR POTENTIAL USE IN  
HIP JOINT ENDOPROSTHESES.  
PRELIMINARY STUDIES 3**

BOGUSŁAW RAJCHEL, JANUSZ OTFINOWSKI,  
BARBARA CZAJKOWSKA, LUCYNA JAWORSKA,  
EDWARD WANTUCH, BARBARA PETELEZ,  
TADEUSZ BURAKOWSKI, LEONARD M. PRONIEWICZ,  
STANISŁAWA GAŚIOREK, MARZENA MITURA,  
ADAM ADAMSKI, BOGUSŁAW FRANĆZUK

**CHANGES IN CHEMICAL STRUCTURE OF  
ULTRA-HIGH MOLECULE POLYETHYLENE  
(UHMWPE) IN HIP IMPLANTS 7**

JANUSZ OTFINOWSKI, JOANNA KOWAL,  
BARBARA CZAJKOWSKA, ANNA WIĘCEK,  
ANDRZEJ PAWELEC, BOGUSŁAW FRANĆZUK

**EYE WITH IMPLANTED  
KERATOPROSTHESIS IN ULTRASOUND  
BIOMICROSCOPY 10**

BOŻENA KAMIŃSKA-OLECHNOWICZ, RAFAŁ LESZCZYŃSKI,  
EWA DWORENKO-DWORKIN, GRAŻYNA PIĄTEK-  
KORONOWSKA, ANNA SOŚNIERZ-JUPOWIECKA

**CLINICAL AND BIOMECHANICAL ANALYSIS  
OF MINUS VALGIZATION OSTEOTOMY  
PERFORMED IN THE INTERLIGAMENTOUS  
SEGMENT OF TIBIAL BONE 14**

ANDRZEJ POZOWSKI, KRZYSZTOF ŚCIGAŁA

**NEW MATERIAL FOR LARYNGOLOGY 21**

MARTA BŁAŻEWICZ, STANISŁAW BŁAŻEWICZ, BOŻENA  
KONIECZNA, ELŻBIETA PAMUŁA

**IMPEDANCE BEHAVIOUR OF TITANIUM  
AND ITS BIOMEDICAL ALLOYS ANODISED  
IN H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 27**

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK



# POWŁOKI WĘGLOWE FORMOWANE METODAMI JONOWYMI DLA CELÓW ENDOPROTETYKI STAWU BIODROWEGO. BADANIA WSTĘPNE

BOGUSŁAW RAJCHEL\*, JANUSZ OTFINOWSKI\*\*, BARBARA  
CZAJKOWSKA\*\*\*, LUCYNA JAWORSKA\*\*\*\*, EDWARD WAN-  
TUCH\*\*\*\*\*, BARBARA PETELEŃZ\*, TADEUSZ BURAKOWSKI\*\*\*\*\*,  
LEONARD M. PRONIEWICZ\*\*\*\*\*, STANISŁAWA GAŚIOREK\*,  
MARZENA MITURA\*, ADAM ADAMSKI\*, BOGUSŁAW FRANČZUK\*\*

\*INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ W KRAKOWIE

\*\*KLINIKA TRAUMATOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego W  
KRAKOWIE

\*\*\*KATEDRA IMMUNOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego W  
KRAKOWIE

\*\*\*\*INSTYTUT OBRÓBKI SKRAWANIEM W KRAKOWIE

\*\*\*\*\*POLITECHNIKA KRAKOWSKA W KRAKOWIE

\*\*\*\*\*POLITECHNIKA RADOMSKA W RADOMIU

\*\*\*\*\*KATEDRA FIZYKI CHEMICZNEJ

UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego W KRAKOWIE

## Streszczenie

Zastosowanie supertwardych powłok węglowych dla poprawy własności trybologicznych układu głowa-panewka endoprotezy stawu biodrowego może znacznie wydłużyć okres pracy endoprotezy. Metody jonowe (IBSD, IBAD) [1, 2] umożliwiają formowanie złożonych powłok ochronnych o doskonałej adhezji do podłoża, a poprzez odpowiednią strukturę warstwową powłok formowanych metodami jonowymi można w istotny sposób zmniejszyć naprężenia mechaniczne układu powłoka-podłoże. Własności biochemiczne i mechaniczne powłok formowanych metodami jonowymi silnie zależą od przebiegu słabo poznanych procesów fizycznych zachodzących w trakcie formowania powłok. Celem niniejszej pracy było określenie struktury dwuwarstwowych powłok DLC-SiC oraz DLC-TiC oraz wstępna ocena ich biogodności w hodowlach makrofagów i fibroblastów. Wielowarstwowe powłoki formowano dwuwiazkową metodą IBAD na powierzchniach płaskich próbek wykonanych ze stali lub ze stopu Ti-Al-V. Strukturę warstwową uformowanych powłok badano metodą RBS. Odporność korozyjną uformowanych powłok oceniono jako dobrą, a stopień przeżywalności komórek hodowanych na powierzchni próbek był wysoki.

**Słowa kluczowe:** Twarde powłoki węglowe, powłoki diamentopodobne, węgiel krzemu, węgiel tytanu, endoprotezy stawu biodrowego, metoda IBAD, metoda RBS.

## Wstęp

Stosowane obecnie endoprotezy stawu biodrowego ulegają uszkodzeniu, między innymi w wyniku zużycia po-

# DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS FORMED BY IONIC METHODS FOR POTENTIAL USE IN HIP JOINT ENDOPROSTHESES. PRELIMINARY STUDIES

3  
.....

BOGUSŁAW RAJCHEL\*, JANUSZ OTFINOWSKI\*\*, BARBARA  
CZAJKOWSKA\*\*\*, LUCYNA JAWORSKA\*\*\*\*, EDWARD WAN-  
TUCH\*\*\*\*\*, BARBARA PETELEŃZ\*, TADEUSZ BURAKOWSKI\*\*\*\*\*,  
LEONARD M. PRONIEWICZ\*\*\*\*\*, STANISŁAWA GAŚIOREK\*,  
MARZENA MITURA\*, ADAM ADAMSKI\*, BOGUSŁAW FRANČZUK\*\*

\*INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS, CRACOW

\*\*DEPARTMENT OF TRAUMATOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW

\*\*\*DEPARTMENT OF IMMUNOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW

\*\*\*\*MACHINING INSTITUTE, CRACOW

\*\*\*\*\*TECHNICAL UNIVERSITY, CRACOW

\*\*\*\*\*TECHNICAL UNIVERSITY, RADOM

\*\*\*\*\*DEPARTMENT OF CHEMICAL PHYSICS

JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW

## Abstract

Super-hard carbon coatings improve tribological properties of the head/cup system in the hip joint prostheses, and essentially extend their working time. The ionic methods (IBSD, IBAD) [1, 2] allow obtaining complex protective coatings with perfect adhesion to the substrate. Mechanical stresses on the substrate-coating interface can be minimized by applying appropriate layer structures. Biochemical and mechanical properties of coatings formed by the ionic methods strongly depend on, not fully understood, physical processes taking place upon deposition. The objective of this work was to determine the structure of the double-layer DLC-SiC and DLC-TiC coatings and to assess their biocompatibility in the macrophag and fibroblast cultures. The multilayer coatings were formed by a dual-beam IBAD method on flat surfaces of samples of stainless steel or Ti-Al-V alloy, and their layer structure was investigated by the RBS method. The resistance to chemical corrosion turned out good and the survival rate of cells cultured on the coated surfaces was high.

**Key words:** Hard carbon coatings, DLC, SiC, TiC, hip joint endoprostheses, IBAD, RBS.

## Introduction

The routinely used hip joint endoprostheses are prone to damage, mainly due to wear of surfaces subject to fric-



wierzchni trących w układzie główka-panewka protezy. Zastosowanie supertwardych powłok węglowych dla poprawy trybologicznych własności tego układu może w istotny sposób wydłużyć okres pracy endoprotezy. Szeroko stosowane metody typu CVD (Chemical Vapour Deposition) [3] czy też PVD (Physical Vapor Deposition) [4] już obecnie umożliwiają formowanie supertwardych powłok typu DLC (Diamond-Like Coating), lecz niestety o niezbyt zadawalającej adhezji do zabezpieczonego podłoża. Dodatkową trudnością w stosowaniu powłok formowanych metodami CVD/PVD jest system naprężeń mechanicznych pomiędzy powłoką a podłożem, mogący doprowadzić do uszkodzenia zabezpieczonego podłoża. Konkurencyjne w stosunku do powyższych metod są metody jonowe: IBSD (Ion Beam Sputter Deposition) i IBAD (Ion Beam Assisted Deposition), które umożliwiają formowanie złożonych powłok ochronnych o doskonałej adhezji do podłoża. Co więcej, poprzez odpowiednią strukturę warstwową powłok formowanych metodami jonowymi można w istotny sposób zmniejszyć naprężenia mechaniczne układu powłoka-podłoże. Niestety własności biochemiczne i mechaniczne powłok formowanych metodami jonowymi silnie zależą od przebiegu wciąż słabo poznanych procesów formowania. Celem niniejszej pracy było określenie struktury jednowarstwowych powłok SiC i TiC oraz dwuwarstwowych DLC-SiC i DLC-TiC, a także wstępna ocena ich odporności korozyjnej i biogodności. Zarówno jedno- jak i wielowarstwowe powłoki formowano dwuwiązkową metodą IBAD na powierzchniach płaskich próbek wykonanych ze stopu Ti-Al-V lub stali. Przebadano kilkadziesiąt próbek, w tym wstępnie 10 próbek typu DLC-SiC oraz 10 typu DLC-TiC. Strukturę warstwową uformowanych powłok badano metodą detekcji wstecznie rozpraszonych naładowanych cząstek (RBS). Biogodność oceniano obserwując przeżywalność komórek w hodowlach makrofagów i fibroblastów umieszczanych na powierzchni badanych materiałów.

## Preparatyka próbek

Próbki w postaci krążków o średnicy 20 mm, wyciętych ze stali nierdzewnej lub stopu Ti-Al-V, były poddawane następującym etapom obróbki:

a. Wstępna preparatyka powierzchni

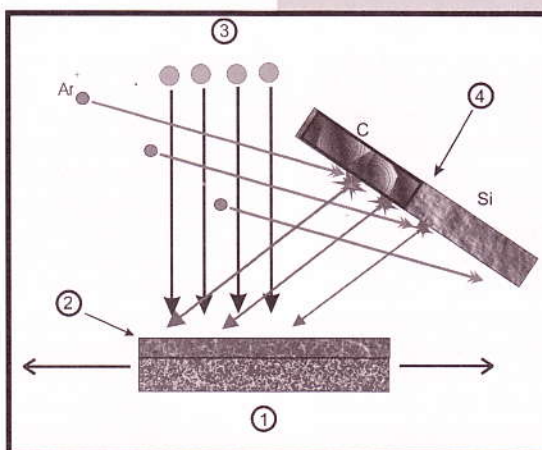
- polerowanie mechaniczne (kolejno: papier ścierny o gradacji 400, 600, 800 i 2000, filc);

- odtłuszczenie w myjce ultradźwiękowej (kolejno, po 15 min, w chloroformie, acetonie, etanolu). Po każdym myciu płukanie wodą destylowaną i osuszanie na powietrzu.

b. Formowanie powłok jednowarstwowych (SiC, TiC) metodą IBAD  
c. Formowanie zewnętrznej warstwy DLC na części próbek. Metoda formowania: dwuwiązkowa metoda IBAD.

Zasadę dwuwiązkowej metody IBAD ilustruje RYS. 1. Szczegóły budowy aparatury i metodyka zostały opisane wcześniej [5].

tion in the head/cup system. Application of super-hard carbon coatings to improve tribological properties of this system can significantly extend the working time of endoprostheses. The widely applied CVD (Chemical Vapour Deposition) [3] or PVD (Physical Vapor Deposition) [4] methods allow the formation of super-hard DLC (Diamond-Like Coating) coatings but do not ensure satisfactory adhesion of the coating to the substrate. Another disadvantage of coatings formed by vapour deposition methods is that mechanical stresses appearing at the substrate/coating interface may lead to damages of the protected surface. The ionic methods, such as IBSD (Ion Beam Sputter Deposition) or IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) are competitive to the CVD/PVD ones. They allow obtaining complex protective coatings with excellent adhesion to the substrate. The mechanical stress on the substrate-coating interface can be minimized by controlled formation of appropriate layer structures. Unfortunately, biochemical and mechanical properties of layers formed by the ionic methods strongly depend on the history of the coating formation process, which up to now have not been sufficiently investigated. The objective of this work was to determine the structure of single-layer SiC and TiC coatings and of double-layer DLC-SiC and DLC-TiC coatings to assess their corrosion resistance and biocompatibility. All types of coatings were prepared by means of the dual-beam IBAD method, on flat surfaces of samples of the Ti-Al-V alloy or stainless steel. Several dozens of samples were investigated, among them 10 DLC-SiC and 10 DLC-TiC ones. The layer structure of coatings was studied via detection of the back-scattered charged particles (Rutherford Back-Scattering Spectroscopy). Biocompatibility was evaluated by observation of the survival rate of macrophages and fibroblasts cultured on the surface modified samples.



**RYS. 1. Schemat dwuwiązkowej metody IBAD stosowanej do formowania powłok: SiC, TiC, SiC-DLC, TiC-DLC.**

(1) Podłoże (stal, tytan, stop Ti-Al-V, itp.), (2) Powłoka, (3) Wiązka bombardująca (np. jony  $Ar^+$  lub  $C^+$ ), (4) Złożona próbka rozpylanych substancji (np. C-Si).

**FIG. 1. Principle of the dual-beam IBAD method, applied in the manufacturing of the SiC, TiC, SiC-DLC, and TiC-DLC coatings.**

(1) Substrate (stainless steel, Ti, Ti-Al-V alloy, etc.), (2) Coating, (3) Bombarding beam (e.g.  $Ar^+$  or  $C^+$  ions), (4) Complex sample of the sputtered material (e.g. C-Si).

## Sample preparation

All samples were circular plates, 20-mm in diameter, cut from the stainless steel or Ti-Al-V alloy rods. Their surface was prepared in the following way:

a. Pre-treatment of the surface

- mechanical polishing (SiC papers with grit nos. 400, 600, 800, and 2000, felt);

- ultrasonic degreasing in chloroform, acetone, and ethanol, 15 min in each; washing in each of the organic solvents was followed by rinsing with deionized water and drying in ambient air.

b. Formation of the single-layer SiC or TiC coatings by the dual-beam IBAD method.

c. Formation of the external DLC layer on selected samples prepared in the above-described way.

Formation method: dual beam IBAD. The principle of the dual beam IBAD is illustrated in FIG. 1. The details were described elsewhere [5].



Wiązka / Beam	Implantacyjna Implanting	Rozpylająca Sputtering
Rodzaj bombardujących jonów / Bombarding ions	C <sup>+</sup> or Ar <sup>+</sup>	Ar <sup>+</sup>
Energia bombardujących jonów / Energy of the bombarding ions	20 keV	20 keV
Gęstość prądu wiązki bombardującej / Current density of the bombarding beam	0.5 μA/cm <sup>2</sup>	100 μA/cm <sup>2</sup>

TABELA 1. Parametry procesu IBAD.

TABLE 1. Parameters of the IBAD process.

## Badanie składu i struktury powłok

Do badania składu pierwiastkowego oraz struktury warstwowej uformowanych powłok zastosowano metodę RBS (Rutherford BackScattering Spectroscopy). Próbkę z uformowaną powłoką bombardowano wiązką protonów o energii 1750 keV, prostopadle lub pod kątem 45° do powierzchni. Wstecznie rozproszone protony rejestrowano detektorem cząstek o energetycznej zdolności rozdzielczej 15 keV, umieszczonym pod kątem 170° względem wiązki. Dodatkowo rejestrowano charakterystyczne promieniowanie X wzbudzone wiązką protonów. Detektor Si(Li) o energetycznej zdolności rozdzielczej 180 eV, rejestrujący promieniowanie X, umieszczano prostopadle do wiązki bombardujących protonów. Przykładowe widmo promieniowania X, wzbudzonego wiązką protonów w próbce stalowej pokrytej powłoką TiC przedstawiono na RYS. 2.

## Wstępne badania odporności korozyjnej

Do wstępnej oceny odporności korozyjnej powłok uformowanych na podłożu ze stali przygotowano dwa roztwory trawiące:

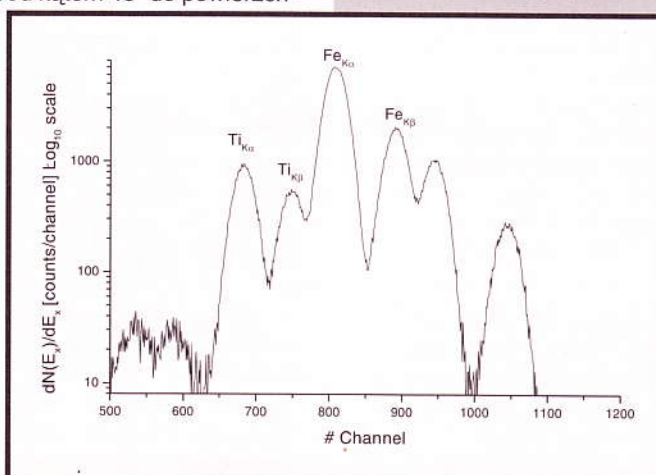
- Wodny roztwór NaCl, wagowo 3%;
- Wodny roztwór: 0.2M CuSO<sub>4</sub> (10 cm<sup>3</sup>) + 10% NaCl (5 cm<sup>3</sup>) + 0.1M HCl (0.4 cm<sup>3</sup>).

Roztwory наносzono kroplami na powierzchnię próbek na czas do 300 sekund, w temperaturze pokojowej. Identyczne płytki, nie poddawane obróbce jonowej, służyły jako odnośnik. Po splukaniu wodą dejonizowaną, powierzchnie próbek obserwowano pod mikroskopem optycznym (powiększenie 100x do 250x).

## Determination of composition and structure of coatings

The chemical composition and layer structure of the obtained coatings were studied by means of the Rutherford Back-Scattering Spectroscopy (RBS). The samples were

bombarded, normally or at the angle of 45° to the coated surface, by a proton beam with the energy of 1750 keV. The back-scattered protons were registered by a particle detector with energy resolution of 15 keV, at the angle of 170° relative to the beam axis. Additionally, proton-induced characteristic X-rays were registered by a Si(Li) detector, with energy resolution\*of 180 eV, placed perpendicularly to the proton beam axis. A representative spectrum of characteristic X-rays induced by the proton beam in a TiC-coated stainless steel sample, is shown in FIG. 2.



RYS. 2. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania charakterystycznego wzbudzonego wiązką protonów o energii 1750 keV w próbce stalowej pokrytej metodą IBAD powłoką TiC. Obserwowane linie KaFe i KbFe pochodzą od podłoża (stal).

FIG. 2. A representative energetic spectrum of the characteristic X-rays induced by the 1750 keV protons in a stainless steel sample coated with TiC by the IBAD method. The observed KaFe and KbFe lines are emitted by the substrate material (steel).

## Preliminary study of corrosion resistance

The corrosion resistance of the coated stainless steel

samples was checked at ambient temperature by placing on their surface a few drops of each of the following solutions:

- 3 wt% NaCl in water;
- mixture of 0.2M CuSO<sub>4</sub> (10 cm<sup>3</sup>) + 10 wt% NaCl (5 cm<sup>3</sup>) + 0.1M HCl (0.4 cm<sup>3</sup>) in water.

After 300 s the surfaces were rinsed with deionized water and observed under the optical microscope (magnification 100x to 250x). Uncoated plates of the same material served as witnesses.



## Badanie biozgodności

6

Do badań biozgodności uformowanych powłok stosowano komórki ludzkich linii komórkowych: makrofagowej U-937, w stężeniu  $5 \times 10^5$  komórek/cm<sup>3</sup> w RPMI z 5% FCS (płodowa surowica cielęca) oraz osteoblastycznej Saos2 o stężeniu  $3 \times 10^4$  komórek/cm<sup>3</sup> w RPMI z 15% FCS. Każdą próbkę zalewano 2 ml zawiesiny komórek w osobnym dołku płytki hodowlanej i pozostawiano w inkubatorze hodowlanym w temperaturze 37°C w atmosferze 5% CO<sub>2</sub> + 95% powietrza. Równolegle prowadzono hodowle kontrolne. Po czterech dniach wymieniono podłoże hodowlane, a po 7 dniach oznaczano żywotność komórek. Do oznaczania żywotności stosowano metodę z MTT, która pozwala na pomiar ekstynkcji barwnika zmetabolizowanego w mitochondriach żywych komórek. Przeżywalność określano jako procent żywych komórek na badanych materiałach w odniesieniu do liczby komórek kontrolnych.

## Wyniki

Dla powłok SiC i TiC uformowanych na powierzchni stali nie stwierdzono zmian pod wpływem roztworu NaCl, ani pod wpływem kwaśnego roztworu Cu<sup>++</sup> (na nieobrobionym stalowym podłożu jony miedzi ulegały redukcji). Dla próbek pokrytych powłoką SiC komórki Saos2 wykazały przeżywalność 93% a komórki U-937 przeżywalność 75%. Dla próbek pokrytych powłoką TiC zaobserwowano przeżywalność 93% Saos2 i 77% U-937. Powyższe wyniki wskazują, że krótkotrwała odporność na korozję była dobra, a zastosowane komórki wykazywały wysoki stopień przeżywalności.

## Podsumowanie

Dwuwiązkowa metoda IBAD pozwala formować jedno- i wielowarstwowe powłoki na stali, tytanie i jego stopach. Ludzkie komórki hodowane na takich powłokach wykazują wysoki stopień przeżywalności. Bazowym pierwiastkiem formowanych układów może być węgiel. Badania własności fizycznych, chemicznych i mechanicznych formowanych układów typu SiC-DLC oraz TiC-DLC będą kontynuowane.

## Podziękowania

Autorzy pracy pragną podziękować magistrantom: Monice Lis oraz Bernardecie Rzęczyca za pomoc i udział w formowaniu niektórych próbek oraz za wstępną analizę składu pierwiastkowego formowanych powłok. Prezentowana praca częściowo była finansowana z grantu KBN: 7T08C 01915

## Biocompatibility study

The biocompatibility of coatings was tested using human cells from the following lines: macrophag U-937,  $5 \times 10^5$  cells/cm<sup>3</sup> in RPMI with 5% FCS (foetal calf serum), and osteoblast Saos2,  $3 \times 10^4$  cells/cm<sup>3</sup> in RPMI with 15% FCS. Each coated sample was placed in a well of a culture plate, covered with 2 cc of the cell suspension and incubated at 37°C in the atmosphere of 5% CO<sub>2</sub> + 95% air, in the presence of 3 samples of control cells. After 4 days the culture medium was renewed, and after 7 days the cell viability was checked by measuring the extinction of the MTT (thiazolyl blue) dye metabolized in mitochondria of the living cells. The survival rate was determined by relating the number of cells survived on the tested coatings to the number of cells survived in the control samples

## Results

The stainless steel samples coated with SiC or TiC remained intact in saline and no change of color was observed after treating them with an acidic solution containing Cu<sup>++</sup> ions (the uncoated samples developed pink color of metallic Cu). For the samples coated with SiC, the percent of the surviving cells was 93% for Saos2 and 75% for U-937, compared to the control cells. The corresponding values for the TiC-coated samples were 93% and 77%. In view of the above results, the corrosion resistance of the obtained coatings can be considered as good, and the survival rate of the studied cells as high.

## Summary

The double-beam IBAD method is a powerful mean of forming single- or multilayer coatings on steel, titanium or Ti-Al-V alloy. The survival rate of human cells cultured on such coatings is high. The base element of the formed coatings can be carbon. Studies on physical, chemical, and mechanical properties of the SiC-DLC and TiC-DLC systems will be continued.

## Acknowledgments

The authors express their gratitude to the graduate students: Miss Monika Lis and Miss Bernadeta Rzęczyca, for their assistance in preparation of certain samples and in analysis of the chemical composition of the coatings. A part of this work was financed by the State Committee for Scientific Research (KBN), grant no. 7T08C 01915.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] C. Wissmantel et al.: Thin Solid Films 63 (1979) 315-325.
- [2] H. Huck, et al.: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 84 (1994) 62-66.
- [3] J. Hirose: Japan Journal of Applied Physics 25 (1986) 519-521.
- [4] T. Zehner and J. Patscheider: Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 138.
- [5] B. Rajchel et al.: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 89 (1994) 342-345.



# ZMIANY STRUKTURY CHEMICZNEJ WYSOKOCZĄSTECZKOWEGO POLIETYLENU (UHMWPE) W IMPLANTOWANYCH ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO

JANUSZ OTFINOWSKI\*, JOANNA KOWAL\*\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*\*\*, ANNA WIĘCEK\*\*, ANDRZEJ PAWELEC\*\*\*, BOGUSŁAW FRANČZUK\*

\* KLINIKA TRAUMATOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

\*\*ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII

WYDZIAŁ CHEMII UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

\*\*\* KLINIKA ORTOPEDII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

\*\*\*\* ZAKŁAD IMMUNOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

Powierzchnie trące stosowanych obecnie endoprotez stawu biodrowego wykonane są z wysokocząsteczkowego polietylenu - UHMWPE - tworzącego panewki implantowanych stawów oraz stopu metalowego tworzącego główki endoprotez. Obie te powierzchnie poddawane są w trakcie eksploatacji endoprotez silnemu tarcu, w wyniku którego dochodzi do stopniowego ścierania się elementów trących połączonego z uwalnianiem do otaczających tkanek drobnych cząstek zużywanego materiału. Stwarza to duże wymagania wobec materiałów używanych do produkcji endoprotez, gdyż zbyt szybkie zużycie elementów implantowanej endoprotezy wiąże się z koniecznością jej wymiany, co wymaga przeprowadzenia trudnej i obciążającej chorego operacji rewizyjnej.

Z licznych już obserwacji wynika, że zużycie polietylenu nie zawsze przebiega w sposób identyczny. Znane są przypadki przedwczesnego zużycia panewek polietylenowych prowadzącego do rozległego wytarcia i płatowego odłuszczenia ich powierzchni nośnych, pękania, a nawet całkowitego rozkawałkowania polietylenu.[6]. Staje się to powodem poważnych komplikacji, które niweczą dobry wynik operacji i wymagają wymiany przedwcześnie zużytych implantów. Obserwowane różnice w szybkości zużywania się panewek polietylenowych są trudne do wyjaśnienia, zwłaszcza że są one niezależne, ani od czasu używania endoprotez, ani też od czynników mogących wpływać na wielkość obciążenia endoprotez, takich jak waga i aktywność fizyczna chorych [2].

Powstaje pytanie, czy w przypadkach przedwczesnego i nadmiernego zużywania się panewek polietylenowych, nieuzasadnionego działaniem wyłączonego czynników mechanicznych, nie dochodzi do zmian struktury chemicznej implantowanego materiału, który staje się w ten sposób bardziej podatny na zużycie mechaniczne.

Aby odpowiedzieć na to pytanie, przeprowadziliśmy badania spektrofotometryczne w podczerwieni próbek pochodzących z panewek używanych, usuniętych od chorych po kilkuletnim okresie ich implantacji w organizmie. Uzyskane wyniki porównaliśmy z wynikami badania próbek polietyle-

# CHANGES IN CHEMICAL STRUCTURE OF ULTRA-HIGH MOLECULE POLYETHYLENE (UHMWPE) IN HIP IMPLANTS

...7...

JANUSZ OTFINOWSKI\*, JOANNA KOWAL\*\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*\*\*, ANNA WIĘCEK\*\*, ANDRZEJ PAWELEC\*\*\*, BOGUSŁAW FRANČZUK\*

\* DEPARTMENT OF TRAUMATOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

\*\* DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

FACULTY OF CHEMISTRY, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

\*\*\* DEPARTMENT OF ORTHOPAEDICS

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

\*\*\*\* DEPARTMENT OF IMMUNOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY

The friction surfaces of hip prostheses available today are produced of ultra-high molecule polyethylene - UHMWPE, forming the cup and alloy that makes the ball. In the working conditions both surfaces are exposed to intensive friction which leads to gradual abrasion and wear. As a result, small particles of foreign material are liberated to the periprosthetic tissues. The requirements set out for biomaterials used in the production of hip prostheses are very high as their premature wear would make it necessary to replace the endoprosthesis through another difficult surgery, with significant impact on the patient's condition.

Based on numerous observations, it has been stated that the polyethylene wear is not always identical. In some cases, the prematurely worn polyethylene cups show extensive cracks, delaminations, fractures or even total fragmentation [6]. This leads to serious complications, which thwart good results of the surgery and make necessary replacement of the prematurely worn implants. Differences observed in the polyethylene wear are not easy to explain, as they neither depend on the period of use nor on the factors that may affect the magnitude of load on hip prosthesis such as weight and physical mobility of patients [2].

A question arises whether in the cases of premature and excessive wear of the polyethylene cups, which cannot be explained by exclusively mechanical factors, the chemical structure of implanted material undergoes changes making the material more susceptible to mechanical destruction.

To answer the question the authors carried out IR spectrophotometric studies of samples collected from the used polyethylene cups removed from patients after several years of use. The results of spectrophotometric studies on the used polyethylene samples were compared with those on new polyethylene cups.

## Material and methods

Material was collected from the hip-prosthesis cups made of ultra-high molecule weight polyethylene (UHMWPE) DIN 58834. Two sets of samples were examined. One set of 8 samples was collected from brand new, unused polyethylene cups ready for implantation.



nu pochodzących z nowych, nieużywanych dotąd panewek polietylenowych.

## Materiał i metodyka

Materiał do badań pochodził z polietylenowych panewek endoprotez stawu biodrowego wykonanych z polietylenu o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym - UHMWPE- oznaczonego symbolem DIN 58834.

Badaniu poddano dwie serie próbek.

Jedna seria, licząca 8 próbek, pochodziła z nowych, nie używanych jeszcze panewek polietylenowych, przeznaczonych do implantacji.

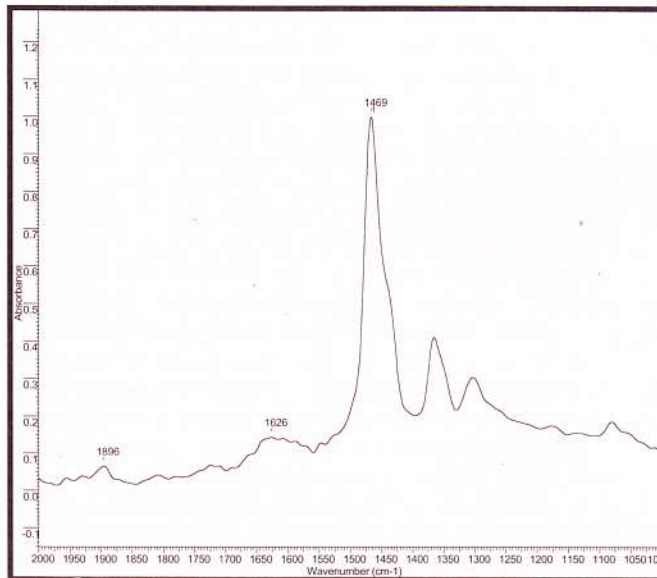
Druga seria, licząca również 8 próbek, pochodziła z panewek przedwcześnie zużytych - wytartych, pękniętych lub złamanych - usuniętych od chorych podczas operacji rewidzających stawu biodrowego.

Próbki, każda o wadze 70 mg, dostarczone do badań w postaci skrawków, ścinków i stróżków były mieszane w moździerzu z wyprażonym bromkiem potasu i prasowane pod ciśnieniem ok. 200 atmosfer dla uzyskania pastylki. Następnie, próbki w postaci pastylek badano za pomocą spektrofotometru IFS 48 firmy Brucker, uzyskując ich widma w podczerwieni.

## Wyniki

Wyniki badań spektrofotometrycznych przedstawiono na załączonych rycinach.

Widoczna jest różnica w strukturze chemicznej obydwu rodzajów panewek polietylenowych w postaci występowania dodatkowego pasma karbonylowego z maksimum przy liczbie falowej  $1714\text{ cm}^{-1}$  w widmie materiału używanego.



RYS. 1. Fragment widma nie implantowanego UHMWPE.

FIG. 1. IR spectrum of UHMWPE before implantation

Pasma takie nie istnieje w widmie materiału nowego, pochodzącego z panewek nie używanych (RYS.1,2)

## Omówienie

Wprowadzony do organizmu ludzkiego polietylen, jest jako element sztucznego stawu poddawany działaniu okre-

The second set of 8 samples was collected from prematurely worn, fractured or broken cups, which had been removed from the patients upon re-operation on the hip joint.

Samples, each weighing 70-mg, supplied for examinations as cuttings, chips or abatements, were mixed with dried potassium bromide and compacted into pellets under the pressure of about 200 atm.

The samples were then examined with an IFS 48 Brucker spectrophotometer to obtain the infrared spectrum.

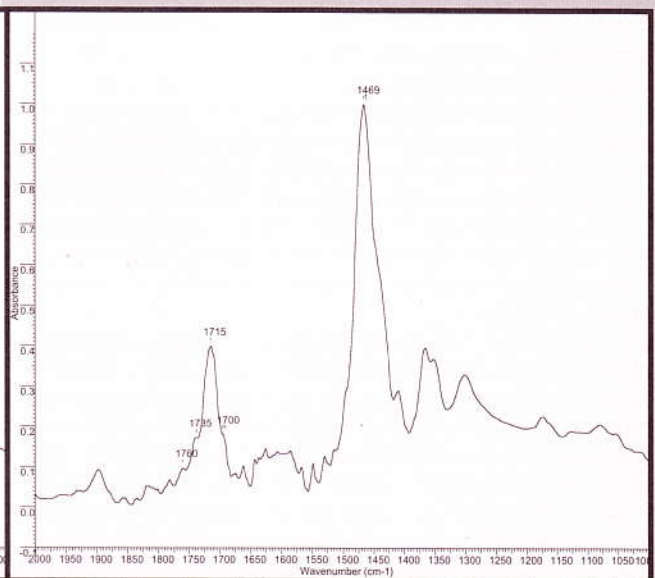
## Results

The results of spectrophotometric studies are shown in FIGS. 1 and 2. The difference in chemical structure of both polyethylene cups is noticeable as an additional carbonyl band with the maximum wave number of  $1714\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the used material. Such a band is not present in the spectrum of new material collected from unused cups.

## Discussion

Polyethylene introduced into the human body, as the element of an artificial joint, is influenced by certain mechanical factors, and at the same time by biological factors, which are not yet fully understood [1,2,3,8]. Examination of the implanted polyethylene cups indicates visible macroscopic changes, possibly resulting from some chemical changes within the material [6,7]. This has been confirmed by the authors of the present study.

The analysis of infrared spectra reveals a distinct difference in chemical structure of the investigated polyethylene cups. In the spectrum of the used material the occurrence of additional, complex carbonyl band ranging from 1800 to



RYS. 2. Fragment widma UHMWPE po 6 latach eksploatacji endoprotezy stawu biodrowego.

FIG. 2. IR spectrum of UHMWPE after 6 years from implantation of HIP prosthesis

$1600\text{ cm}^{-1}$  is observed, corresponding to the stretching vibrations of the  $>\text{C}=\text{O}$  groups, which does not occur in the spectrum of the unused material.

Based on the literature data [5], selected components of the carbonyl band have been assigned the following functional groups:  $1692\text{-}1702\text{ cm}^{-1}$ -carboxylic acid ( $-\text{COOH}$ ),  $1715\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$  - ketone ( $>\text{C}=\text{O}$ ),  $1735\text{-}1741\text{ cm}^{-1}$  - aldehyde ( $-\text{CHO}$ ),  $1760\text{-}1767\text{ cm}^{-1}$  - ester ( $-\text{CO-O}$ ),  $1780\text{ - g}$



ślonych czynników mechanicznych, a równocześnie narażony na działanie nie do końca poznanych czynników biologicznych [1,2,3,8]. Obserwacje implantowanych panewek polietylenowych wykazują, że ulegają one z czasem widocznym zmianom makroskopowym, których przyczyną mogą być zachodzące w materiale zmiany chemiczne [6,7]. Znajduje to potwierdzenie w przeprowadzonych przez nas badaniach.

Analiza uzyskanych widm IR ukazuje bowiem wyraźną różnicę w strukturze chemicznej obydwu rodzajów panewek polietylenowych. W widmie używanego materiału obserwuje się mianowicie występowanie dodatkowego, złożonego pasma karbonylowego w zakresie od 1800 do 1600, odpowiadającego drganiom rozciągającym grup  $>C=O$ . Pasma takie nie występuje w widmie panewki nie używanej. Na podstawie danych literaturowych [5] poszczególne składowe pasma karbonylowego można przypisać następującym grupom funkcyjnym: 1692-1702  $cm^{-1}$  - grupa -COOH (karboksylowa), 1715 - 1718  $cm^{-1}$  -  $>C=O$  (ketonowa), 1735-1741  $cm^{-1}$  - CHO (aldehadowa) 1760 - 1767  $cm^{-1}$  -CO-O- (estrowa), 1780 -g-laktonowa.

Wprawdzie czysty polietylen jest materiałem niezwykle odpornym na degradację, jednak ten który jest używany do celów medycznych może posiadać w swym składzie substancje sieciujące lub inne dodatki, powodujące obniżenie jego stabilności chemicznej. Dokładny skład i preparatyka materiału panewek nie jest niestety powszechnie znana, gdyż stanowi tajemnicę producenta. Fakt ten jest poważną przeszkodą dla prowadzonych badań i utrudnia interpretację uzyskanych wyników. Niemniej jednak, zmiany w strukturze chemicznej implantowanego do organizmu ludzkiego polietylenu są wyraźne.

Można więc przypuszczać, że przyczyną przedwczesnego zużywania się panewek polietylenowych jest utlenianie i związana z nim degradacja polimeru. Inicjowanie tego procesu może nastąpić w trakcie wytwarzania lub sterylizacji panewki polietylenowej, kiedy tworzyć się mogą pierwotne makroradniki polimerowe reagujące łatwo z tlenem. W wyniku kolejnych reakcji z udziałem rodników nadtlenowych, nadtlenków i alkoksyrodników następuje utlenienie cząsteczki polimeru z wytworzeniem makroradników lub aldehydów i struktur winylowych. Ta ostatnia reakcja związana z pękaniem głównego łańcucha polimerowego i degradacją oksydacyjną, może być też wynikiem odczynowych reakcji biologicznych ustroju wokół implantowanej endoprotezy. Degradacja chemiczna materiału może prowadzić do obniżenia jego wytrzymałości mechanicznej i przyspieszać proces zużywania się panewek polietylenowych.

## Wnioski

1. W implantowanych do organizmu ludzkiego panewkach polietylenowych zachodzą zmiany w strukturze chemicznej materiału.
2. W implantowanym polietylenie tworzą się połączenia karbonylowe, których obecność potwierdzają widma IR używanych panewek polietylenowych
3. Zmiany struktury chemicznej implantowanego polietylenu mogą być przyczyną przedwczesnego zużycia panewek w endoprotezach stawu biodrowego.

lactone. Although pure polyethylene is extremely resistant to degradation, the type used in orthopaedic surgery may contain some cross-linking substances or other additives causing a decrease in its chemical stability. Unfortunately the detailed composition and preparation procedure of the material used for the cups are not available. These missing data make the interpretation of results difficult. Nevertheless the changes found in the chemical structure of polyethylene implanted into the human body are very distinct and it may be assumed that the cause of premature wear of the polyethylene cups is oxidation and accompanying polymer degradation. These processes may be initiated upon production or sterilization of the polyethylene cups when the primary polymer macroradicals are probably formed which afterwards easily react with oxygen. As a result of subsequent reactions with the participation of peroxy radicals, peroxides and alkoxy radicals, oxidation of the polymer molecule occurs with the formation of macroradicals or aldehydes and vinyl structures. This process related to the break-up of the main polymer chain and oxidative degradation, may also be a result of periprosthetic tissue reactions. Chemical degradation of the material may lower its mechanical strength and accelerate the wear of polyethylene cup.

## Conclusions

1. Polyethylene cups implanted in human body change their chemical structure.
2. IR spectrophotometric studies of used polyethylene have revealed additional complex carbonyl band.
3. Changes in the chemical structure of implanted polyethylene may be the cause of premature wear of the polyethylene cups in hip prostheses.

## Piśmiennictwo

- [1] Bankston AB, Faris PM, Keating MA, : Polyethylene wear in total hip arthroplasty in patient-matched groups; a comparison of stainless steel, cobalt chrome and titanium-bearing surfaces. *J Arthroplasty*, 8, (1993), 315-22
- [2] Charnley J., Halley D.K., : Rate of wear in total hip replacement. *Clin Orthop.*, 112, (1975), 170-9
- [3] Cooper J.R., Dowson D., Fisher J.: Macroscopic and microscopic wear mechanism in ultra -high molecular weight polyethylene. *Wear*, (1993), 162-164: 378-384
- [4] Howie D.W., Haynes D.R., Rogers S.D., McGee M.A., Pearsy M.J.: The response to particulate debris. *Orthopedic Clinics of North America*, 24, 4, (1993) 571-581.
- [5] Hummel D., Scholl F. : Atlas der Polymer - und Kunststoffe Analyse, Carl Hanser Verlag, München, 1978, 124-126.
- [6] Otfinowski J., Dudka J.: Złamanie panewki polietylenowej jako wczesne powikłanie całkowitej alloplastyki stawu biodrowego. *Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol.*, 56 (1991), 150-4
- [7] Otfinowski J., Pawelec A.: Changing crystallinity of polyethylene in the acetabular cups of Weller hip prosthesis. *J. Bone Joint Surg.*, 77-B, (1995) 802-805
- [8] Willert H.G., Semlitsch M.: Reaction of the articular capsule to wear products of artificial joint prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.*, 11, (1997) 157-164

## References



# OKO Z WSZCZEPIONĄ KERATOPROTEZĄ W OBRAZIE BIOMIKROSKOPII ULTRADŹWIĘKOWEJ

BOŻENA KAMIŃSKA-OLECHNOWICZ, RAFAŁ LESZCZYŃSKI, EWA DWORENKO-DWOREKIN, GRAŻYNA PIĄTEK-KORONOWSKA, ANNA SOŚNIERZ-JUPOWIECKA

I KATEDRA I KLINIKA OKULISTYCZNA  
ŚLĄSKA AKADEMIA MEDYCZNA W KATOWICACH

## Streszczenie

*Celem badań była ocena możliwości zastosowania biomikroskopii ultradźwiękowej (UBM) w diagnostyce oczu z wszczepioną keratoprotezą typu Fiodorowa-Zujewa.*

**Słowa kluczowe:** keratoproteza, biomikroskopia ultradźwiękowa, powikłania

## Wprowadzenie

Dla wielu pacjentów z obuoczną ślepotą rogówkową keratoprotezowanie pozostaje jedyną metodą leczenia i jedyną szansą przywrócenia użytecznej ostrości wzroku. Mimo wprowadzenia nowych modeli keratoprotez, doskonałych narzędzi chirurgicznych i technik operacyjnych, keratoprotezowanie nadal jest metodą ryzykowną, a odległe wyniki nie są satysfakcjonujące (2, 4, 6, 9). Do keratoprotezowania kwalifikujemy najczęściej bielma pooparzeniowe IV i V stopnia według Abramowa i gałki po odrzuconym przeszczepie, nie-kwalifikujące się do kolejnej keratoplastyki (15). Zły wgląd w przedni i tylny odcinek gałki ocznej, utrudniony pomiar ciśnienia wewnątrzgałkowego w oku z keratoprotezą sprawiają że wiele powikłań rozpoznawanych jest zbyt późno, by zachować użyteczną ostrość wzroku (1,7-10, 15).

Do najczęstszych powikłań w oczach z wszczepioną keratoprotezą można zaliczyć narastanie nabłonka spojówki

na przednią powierzchnię cylindra, błony pozarogówkowe, wnikanie nabłonka rogówki i jego penetrację wzdłuż cylindra optycznego, powstanie przetoki między cylindrem a rogówką, jaskrę wtórną, martwicę aseptyczną bielma wokół części optycznej keratoprotezy, ściężczenie bielma, zaćmę wtórną, zapalenie wnętrza gałki, zapalenie błony naczyniowej, odwarstwienie siatkówki oraz zanik gałki ocznej (6, 8, 10).

Ponieważ wielu autorów przedstawiło doskonałe wyniki zastosowania biomikroskopii ultradźwiękowej (UBM) w diagnostyce chorób przedniego odcinka gałki ocznej, postanowiliśmy podjąć próbę wykorzystania i oceny tej metody w diagnostyce schorzeń gałek ocznych z wszczepioną keratoprotezą (12-14).

Celem niniejszej pracy była ocena możliwości zastosowania UMB w diagnostyce oczu z wszczepioną keratoprotezą.

# EYE WITH IMPLANTED KERATOPROSTHESIS IN ULTRASOUND BIOMICROSCOPY

BOŻENA KAMIŃSKA-OLECHNOWICZ, RAFAŁ LESZCZYŃSKI, EWA DWORENKO-DWOREKIN, GRAŻYNA PIĄTEK-KORONOWSKA, ANNA SOŚNIERZ-JUPOWIECKA

I DEPARTMENT OF OPHTHALMOLOGY SILESIAN ACADEMY OF MEDICINE, KATOWICE

## Abstract

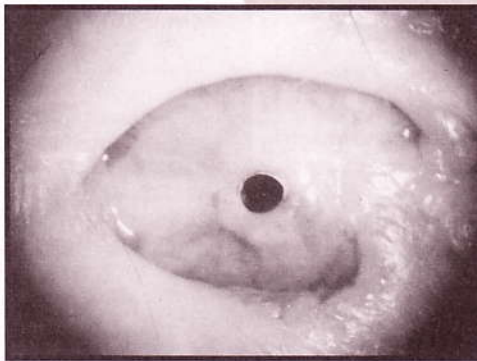
*Objective of the study is to assess the applicability of the ultrasound biomicroscopy (UBM) in diagnosis of the eyes with the implanted Fiodorov-Zujev's keratoprosthesis.*

**Key words:** keratoprosthesis, ultrasound biomicroscopy, complications

## Introduction

For many patients with binocular corneal blindness the implantation of keratoprosthesis remains the only method of treatment and the only chance of restoring useful visual acuity. In spite of development new models of keratoprosthesis, new surgical instruments and techniques, the implantation of keratoprosthesis is a risky method and the distant results are not satisfactory [2,4,6,9]. Cases that are mostly qualified for the implantation of keratoprosthesis are leucoma after grade IV and V burns according to the Abramov scale and eyeballs after graft rejection, not qualified for another keratoplasty [15]. Limited insight into the anterior and posterior segment of the eyeball, and difficult measurement of intraocular pressure in the eye with the implanted keratoprosthesis, make that many complications are recognised too late to preserve the necessary visual acuity [1,7-10,15].

Among the most frequent complications of eyes with the implanted keratoprosthesis the following ones can be mentioned: growth of the conjunctiva epithelium on the anterior surface of cylinder, retroprosthetic membranes, penetration of the cornea epithelium along the optical cylinder, formation of fistula between the cornea and the cylinder, secondary glaucoma, aseptic necrosis of leucoma around the optical part of the keratoprosthesis, thinning of leucoma, secondary cataract, endophtalmitis, uveitis, retinal detachment and atrophy of the eyeball [6,8,10]. Since many authors reported on excellent results of using the ultrasound biomicroscopy (UBM) in the diagnosis of the diseases in the anterior segment of the eyeball, we have decided to assess its applicability in diagnosing the diseases of the eyeballs with the implanted keratoprosthesis [12-14].



**RYS. 1.** Oko z wszczepioną keratoprotezą.

**FIG. 1.** An eye with implanted keratoprosthesis.



teżą oraz prezentacja najczęstszych powikłań występujących kilkanaście lat po zabiegu implantacji keratoprotezy typu Fiodorowa-Zujewa (4-6) (RYS. 1).

## Materiał i metodyka

Badaniu poddano 10 gałek ocznych 10 pacjentów, siedmiu mężczyzn i trzech kobiet, w wieku od 45 do 60 lat. Od drugiego etapu keratoprotezowania minęło od 12 do 17 lat (średnio  $14,9 \pm 1,37$  roku). Ostrość wzroku wahała się od poczucia światła z prawidłową lokalizacją do 5/16. Przed podjęciem badania w UBM wykonano badanie ostrości wzroku, badanie w lampie szczelinowej, próbę oceny dna oftalmoskopem i badanie tylnego odcinka za pomocą USG. Biomikroskopię ultradźwiękową przeprowadzono za pomocą aparatu Humphrey Instrument model 840. Dzięki wykorzystaniu głowicy wytwarzającej ultradźwięki o wysokiej częstotliwości (50 MHz), uzyskano obrazy o rozdzielczości 30  $\mu\text{m}$  i wielkości 5x5 mm. Umożliwiły one obiektywną, przyżyciową ocenę struktur przedniego odcinka gałki ocznej, ze szczególnym uwzględnieniem bielma z wszczepioną keratoprotezą. Podczas badania pacjent znajdował się w pozycji leżącej, a jako środka wypełniającego kieliszek nagałkowy użyto 2% Metylocelulozę (3, 12-14). Obliczenia wartości średnich i odchylenia standardowego badanych wartości przeprowadzono za pomocą programu komputerowego „Statistica”.

## Wyniki

Podstawowe badanie okulistyczne wykonywane za pomocą lampy szczelinowej wykazało narastanie spojówki na przednią powierzchnię cylindra optycznego w jednym przypadku, błony pozarogówkowe w dwóch przypadkach, decenterację cylindra optycznego manifestującą się niesymetrycznym wystawianiem cylindra optycznego przed przednią powierzchnią bielma w trzech przypadkach, jaskrę wtórną w czterech przypadkach i odrzucenie keratoprotezy w dwóch przypadkach.

Badanie UBM pozwoliło na przyżyciowe obrazowanie przedniego odcinka, lokalizację keratoprotezy i struktur patologicznych będących następstwem późnych powikłań po wszczepieniu keratoprotezy.

Przekrój przez centralną część cylindra pozwala na obrazowanie przedniej powierzchni i obrysów części optycznej oraz osadzenie części nośnej keratoprotezy. Z powodu dużej odbijalności przedniej powierzchni cylindra optycznego, struktury poza cylindrem są trudne do interpretacji (RYS.2). Przy próbie wizualizacji tylnej powierzchni cylindra sygnał dźwiękowy sygnalizował zbyt bliskie położenie końcówki sondy w stosunku do powierzchni bielma. Udało się ją zobrazować przy ustawieniu gałki pod nieznacznym kątem w stosunku do płaszczyzny badania. Część haptyczna keratoprotezy jest widoczna w postaci linii echa o wysokiej echogeniczności. W jednym przypadku stwierdzono narastanie spojówki na przednią powierzchnię keratoprotezy. Przednia powierzchnia cylindra optycznego znajdowała się w odległości od 0,3 do 1 mm (średnio  $0,5 \pm 0,25$  mm) od przedniej powierzchni bielma. Tylna powierzchnia cylindra optycznego znajdowała się od

The aim of this work was to assess the applicability of UBM in the diagnosis of eyes with the implanted keratoprosthesis and to present the most frequent complications occurring a dozen or so years after the implantation of the Fiodorov-Zujev keratoprosthesis [3-6] (FIG. 1).

## Materials and methods

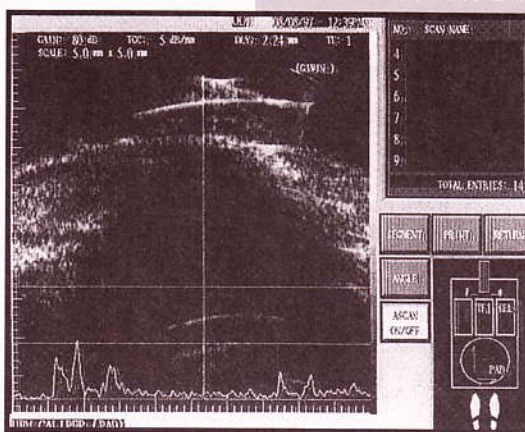
We examined 10 eyeballs of 10 patients, 7 males and 3 females, age of 45- 60. The patients were 12 -17 years after the second stage of keratoprosthesis implantation (mean  $14.9 \pm 1.37$ ). The visual acuity ranged from the perception of light with proper localisation to 5/16. Prior to the examination with UBM, we carried out optometric analysis, slit lamp observations, inspection of the eye fundus with ophthalmoscope and of the posterior segment of the eyeball by USG. The UBM observations were performed with the use of Humphrey Instrument, model 840. By applying a high-frequency ultrasound head (50 MHz) it was possible to obtain the image resolution of 30  $\mu\text{m}$  and size 5x5 mm. This enabled an objective intravital evaluation of structures in the anterior segment of the eyeball, with special consideration of the leucoma with the implanted keratoprosthesis. Upon examination the patient was in a lying position and the medium applied to fill the eyecup was 2% methylcellulose [3,12-14]. The mean values and standard deviations of the measured values were computed by means of the Statistica software.

## Results

The basic ophthalmologic examination by means of slit lamp has shown growth of the conjunctiva on the anterior surface of the optical cylinder in one case, retroprosthetic membranes in two cases, decentration of the optical cylinder manifested by asymmetric protrusion of the cylinder through the anterior surface of leucoma in three cases, secondary glaucoma in four cases and rejection of keratoprosthesis in two cases.

The use of UBM enabled intravital imaging of the anterior segment, localisation of the keratoprosthesis and pathologic structures being a result of distant complications after the implantation of keratoprosthesis.

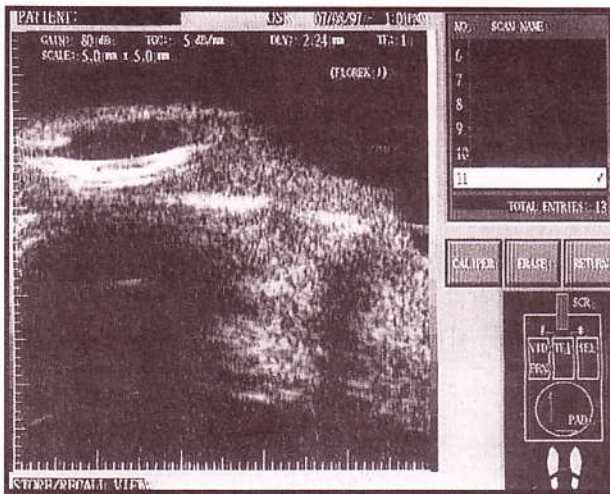
Section across the central part of the cylinder permits imaging of the anterior surface and the outline of the optical part as well as of the mounting of the keratoprosthesis. Because of high reflectance of the anterior surface of the optical cylinder, the structures behind the cylinder are difficult for interpretation (FIG. 2). In the attempts to visualise the posterior surface of the cylinder, a sound signal indicated excessive proximity of the probe tip relative to the leucoma surface. Its imaging became possible when the eyeball was positioned at a small angle relative to the examined plane. The haptic part of keratoprosthesis was visible as an echo line with high echogeneity. In one case growth of the conjunctiva epithelium was observed on the anterior surface of keratoprosthesis. The anterior surface of the optical cylinder was situated at a distance of 0.3-1 mm (mean  $0.5 \pm 0.25$  mm) from the anterior surface of leucoma. The posterior surface of the optical cylinder was lo-



RYS. 2. UBM gałki z wszczepioną keratoprotezą.

FIG. 2. UBM of the eye with implanted keratoprosthesis.





RYS. 3. Ścieńczenie przedniej części bielma przed częścią haptyczną.

FIG. 3. Thinning of leucoma before the haptic part of keratoprosthesis.

1,5 do 2 mm (średnio  $1,79 \pm 0,17$  mm) za tylną powierzchnią bielma.

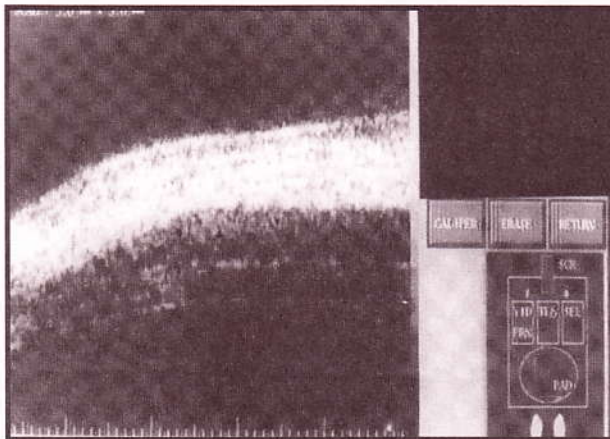
Zmniejszenie grubości bielma przed częścią haptyczną do 1/4 grubości stwierdzono w dwóch przypadkach, nie towarzyszyła temu decentracja części optycznej (RYS. 3). W dwóch przypadkach wykazano znaczące przemieszczenie keratoprotezy, któremu towarzyszył spadek ostrości wzroku do liczenia palców przed okiem z prawidłową lokalizacją światła (RYS. 4).

Prawie całkowite spłycenie komory przedniej stwierdzono w ośmiu gałkach, w dwóch bardzo płytką komorę przednią i kąt przesączania  $5^\circ$  i  $7^\circ$  (RYS. 5).

W dwóch przypadkach wykazano dodatkowe echa za tylną powierzchnią bielma, biorące początek na tylnej powierzchni i ciągnące się wzdłuż cylindra optycznego w głąb komory przedniej [6, 9] (RYS. 6).

## Omówienie

Keratoprotezowanie w dalszym ciągu stanowi ryzykowną metodę ze względu na liczne wczesne i późne powikłania, które w początkowym okresie stwarzają duże trudności diagnostyczne. W późnym stadium doprowadzają do



RYS. 5. Płytką komora i kąt przesączania w oku z keratoprotezą.

FIG. 5. Shallow anterior chamber and angle of filtration in the eye with keratoprosthesis.



RYS. 4. Decentracja części optycznej.

FIG. 4. Decentration of keratoprosthesis.

cated 1.5-2 mm (mean  $1.79 \pm 0.17$  mm) behind the posterior surface of leucoma.

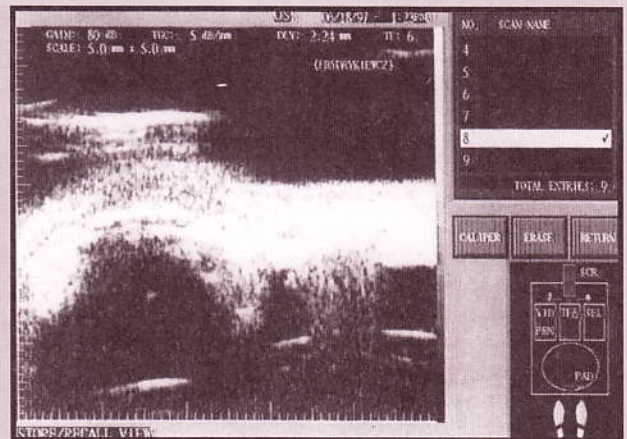
Thinning of leucoma in front of the haptic part down to 1 of the regular thickness was stated in two cases. It was not accompanied by decentration of the optical part (FIG.3). In two cases a significant displacement of the keratoprosthesis was observed, accompanied by lower visual acuity to counting fingers in front of the eye with correct localisation of light (FIG. 4).

Almost complete shallowing of the anterior chamber was stated in eight cases and very shallow anterior chamber with the filtration angle of  $5^\circ$  and  $7^\circ$  in two cases (FIG. 5).

In two cases additional echoes were found behind the posterior surface of leucoma, originating from the posterior surface and extending along the optical cylinder inward the anterior chamber [6,9] (FIG. 6).

## Discussion

The implantation of keratoprosthesis is continually considered as a risky method because of numerous early and distant complications, which in the initial period are difficult to recognise. At a later stage they result in a loss of optical



RYS. 6. Tkanka pozarogówkowa.

FIG. 6. Retroprosthetic tissue.



utraty funkcji optycznych gałki. Zastosowanie UBM pozwala na wcześniejsze wykrycie i podjęcie leczenia powikłań po zabiegu keratoprotezowania oraz umożliwia ocenę poprawności wykonania zabiegu i trwałości efektów w okresie obserwacji. Decentracja części optycznej keratoprotezy może być spowodowana rozwijającą się martwicą aseptyczną. Powstaje ona w wyniku zaburzeń metabolicznych w rozwarstwowanym bielmie i może prowadzić do zmniejszenia przylegania tkanki do keratoprotezy, powstania przetoki i odrzutu keratoprotezy. Wczesne wykrycie pozwala na wzmocnienie bielma uszypułowaną spojówką lub materiałem z kompozytu węglowo-węglowego pobudzającego procesy regeneracji i gojenia oraz umożliwiającego przedłużenie czasu funkcjonowania keratoprotezy [6,9].

Duże zmiany głębokości komory przedniej i kąta przesączania, będące następstwem oparzenia, są przyczyną rozwoju jaskry wtórnej, która w oczach keratoprotezowanych może powodować nie tylko atrofię nerwu wzrokowego, ale również może przyspieszyć odrzucenie keratoprotezy. Częstym powikłaniem po prawidłowo przeprowadzonym zabiegu są błony poza-rogowkowe. Błony te powstają w wyniku nieswoistej reakcji zapalnej organizmu, który stara się zmienić mezoprotezę w egzo- lub endoprotezę przez wzrost tkanki włóknistej przed lub za keratoprotezą. Zastosowanie UBM daje szansę wcześniejszego ich wykrycia, ustalenia ich pochodzenia i ułatwia wybór odpowiedniej metody terapeutycznej [1,4,10,11].

## Wnioski

1. Za pomocą badania UBM można obrazować stan przedniego odcinka gałki ocznej i prawidłowość osadzenia keratoprotezy.
2. Interpretacja obrazów UBM w oczach z wszczepioną keratoprotezą jest utrudniona ze względu na nakładanie się obrazu keratoprotezy na echa patologicznie zmienionych tkanek.
3. Stan komory przedniej i kąta przesączania skłania nas do traktowania oka po wszczepieniu keratoprotezy jako oka obciążonego wysokim ryzykiem rozwoju jaskry wtórnej.
4. Badanie UBM umożliwia ujawnienie postępu martwicy aseptycznej, prowadzącej do odrzucenia keratoprotezy.

## Piśmiennictwo

- [1] Bath P.E., McCord C.R., Cox K.C.: Nd:YAG laser dissection of retroprosthetic membrane preliminary report. *Cornea*, 2, (1983), 225-228.
- [2] Brightbill F.S.: *Corneal surgery-theory, technique and tissue*. Wyd. 2. Mosby-Year Book Inc., St. Louis, 1993, Chapter 33, 369-373.
- [3] Caronia R.M., Liebmann J.M., Stegman Z., Sokół J., Ritch R.: Increase in iris lens contact after laser iridotomy for pupillary block angle closure. *Am. J. Ophthalmol.*, 122, (1996), 53-57.
- [4] Fidorov S.N., Moroz Z.I., Zujew W.K.: Keratoproteziowanie. *Medycyna*, Moskwa, 1982, 81-97.
- [5] Gierkowa A., Kamińska-Olechnowicz B., Olechnowicz A.: Keratoprotezowanie drażące. Część I. *Klin.Oczna*, 84, (1982), 375-377.
- [6] Gierkowa A., Kamińska-Olechnowicz B., Olechnowicz A.: Keratoprotezowanie drażące. Część II. *Klin.Oczna*, 84, (1982), 379-380.
- [7] Girard J.L.: Keratoprosthesis. *Cornea*, 2, (1983), 207-227.
- [8] Hicks C.R., Fitton J.H., Chirila T., Crawford J.F., Constable F.I.J.: Keratoprosthesis advancing toward a true artificial cornea. *Surv. Ophthalmol.*, 42 (1997), 175-189.

functions of the eyeball. The use of UBM permits earlier detection and treatment of complications after the keratoprosthesis implantation and enables evaluation of the correctness of the surgical treatment and stability of results during the observation period. Decentration of the optical part may be caused by the developing aseptic necrosis. It originates from metabolic disturbances within the delaminated leucoma and may lead to worse adhesion of the tissue to keratoprosthesis, formation of fistula and rejection of keratoprosthesis. Early diagnosis allows strengthening of the leucoma with a pedunculated conjunctiva or with a carbon-carbon composite, which induces the regeneration and healing processes and enables extension of the keratoprosthesis service time [6,9].

Big changes of the anterior chamber depth and of the filtration angle, being a consequence of burns, are the reason of secondary glaucoma which - in the eyes with implanted keratoprosthesis - may not only cause the optic nerve atrophy but also may accelerate rejection of the keratoprosthesis. Frequent complications after the correctly performed surgical treatment are retroprosthetic membranes. These membranes form as a result of non-specific inflammatory reaction of the organism, which tries to transform the mesoprosthesis into an exoprosthesis or endoprosthesis by developing a fibrous tissue either in front of or behind the keratoprosthesis. The use of UBM gives an opportunity of their earlier detection and establishing their origin as well as facilitates the choice of proper therapeutic method [1,4,10,11].

## Conclusions

1. UBM enables examination of the state of anterior segment of the eyeball and of the correctness of keratoprosthesis mounting.
2. Interpretation of the UBM images of eyes with implanted keratoprosthesis is difficult because of superposition of the signals from keratoprosthesis and the echoes from the pathologic changes of tissues.
3. The state of anterior chamber and filtration angle indicates that the eye with implanted keratoprosthesis is highly endangered by the development of secondary glaucoma.
4. Examination by UBM enables detection of aseptic necrosis development, which leads to the keratoprosthesis rejection.

## References

- [9] Kamińska-Olechnowicz B., Błażewicz S.T., Powroźnik A.: Badania doświadczalne nad przydatnością węglowych materiałów keratoprotezowych. *Inżynieria Materiałowa*, 5, (1993), 134.S.
- [10] Kamińska-Olechnowicz B., Formińska-Kapuściak M., Leszczyński R.: Zastosowanie lasera Nd: YAG do rozbięcia błon pozarogówkowych w oczach z wszczepioną keratoprotezą. *Klin.Oczna*, 99, (1997), 91-93.
- [11] Mohand M., Panda A.: Artificial cornea transactions of the World Congress on the Cornea III. Raven Press, New York, 1988, 383-385.
- [12] Morinelli E.N., Najac R.D., Speaker M.G., Tello C., Liebman J.M. Ritch R.: Repair of Descemet membrane detachment with the assistance of intraoperative ultrasound biomicroscopy. *Am. J. Ophthalmol.*, 121, (1996), 718-720.
- [13] Palvin C.J., Harasiewicz K., Foster F.S.: Ultrasound biomicroscopy of anterior segment structures in normal and glaucomatous eyes. *Am.J.Ophthalmol.*, 113, (1992), 381-389.
- [14] Pavlin C.J., Harasiewicz K., Sherer M.D., Foster F.S.: Clinical use of ultrasound biomicroscopy. *Ophthalmology*, 98, (1991), 287-295.
- [15] Trzcńska-Dąbrowska Z., Iwaszkiewicz E., Prządka L.: Współczesne problemy keratoplastyki. PZWL, Warszawa, 1985, 77-79.



# ANALIZA KLINICZNA I BIOMECHANICZNA OSTEOTOMII WALGIZUJĄCEJ "MINUS" WYKONYWANEJ W ODCINKU MIĘDZYWIĘZADŁOWYM PISZCZELI

ANDRZEJ POZOWSKI\*, KRZYSZTOF ŚCIGAŁA\*\*

\*SPECJALISTYCZNY REHABILITACYJNO  
OTOPEDYCZNY ZESPÓŁ OPIEKI ZDROWOTNEJ WE WROCŁAWIU  
\*\*INSTYTUT KONSTRUKCJI I EKSPLOATACJI MASZYN  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ WE WROCŁAWIU

## Wstęp

Wykonany w latach 1985-1997 szereg zabiegów operacyjnych na kolanach szpotawych mających na celu korekcję osi mechanicznej kończyny dolnej pozwolił na prześledzenie wyników wczesnych i odległych leczenia przy użyciu tradycyjnej techniki osteotomii podkolanowej "minus" wg Coventry.

Celem poniższej pracy jest ocena kliniczna oraz biomechaniczna techniki prowadzenia zabiegu pod kątem poprawy wyników leczenia oraz wprowadzenia zmian w proponowanej przez Coventry technice operacyjnej w celu umożliwienia prowadzenia zabiegów również w przypadku pacjentów o dużym i bardzo dużym kącie szpotawej deformacji stawu kolanowego. Zakres pracy obejmuje analiza kliniczną 107 przypadków oraz analizę stanu naprężeń i odkształceń tkanki kostnej na modelach numerycznych przy użyciu metody elementów skończonych.

## Analiza kliniczna

Z wykonanych w latach 1985-1997 121 osteotomii "minus" w kolanie szpotawym analizie poddano 107 przypadków z okresem obserwacji nie krótszym niż 12 miesięcy [6].

Pominięto w materiale analizowanym osteotomie międzywięzadłowe "minus" wykonane u ludzi młodych z powodu szpotawej deformacji podudzi i kolan bez obecności ra-

# CLINICAL AND BIOMECHANICAL ANALYSIS OF MINUS VALGIZATION OSTEOTOMY PERFORMED IN THE INTERLIGAMENTOUS SEGMENT OF TIBIAL BONE

ANDRZEJ POZOWSKI\*, KRZYSZTOF ŚCIGAŁA\*\*

\*SPECJALISTYCZNY REHABILITACYJNO  
OTOPEDYCZNY ZESPÓŁ OPIEKI ZDROWOTNEJ WE WROCŁAWIU  
\*\*INSTYTUT KONSTRUKCJI I EKSPLOATACJI MASZYN  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ WE WROCŁAWIU

## Introduction

The early and distant results of treatment by the conventional popliteal minus osteotomy according to Coventry could be followed on a series of genu varum operations performed in the period 1985-1997 to correct the mechanical axis of the lower limb.

The present paper deals with a clinical and biomechanical evaluation of this surgical technique, aimed at the improvement of the treatment results and modification of the Coventry operative technique in order to enable operating on patients with a large (and very large) angle of genu varum deformity. The research covers clinical analysis of 107 cases and the analysis of stresses and strains in the bone tissue carried out on numerical models by means of the finite element method.

## Clinical analysis

Out of 121 genu varum minus osteotomies performed in the years 1985-1997 a hundred and seven cases, with the observation period not shorter than 12 months, were selected for the analysis [6].

Interligamentous minus osteotomies performed on young patients because of varus shanks and knees without any radiologically detectable degenerative changes (FIG. 1) and

RYS. 1. Obraz radiologiczny stawu kolanowego 17-letniej chorej operowanej osteotomią walgizującą "minus" wg Coventry z powodu szpotawego zniekształcenia osi stawu kolanowego i przyśrodkowego przemieszczenia osi mechanicznej kończyny.

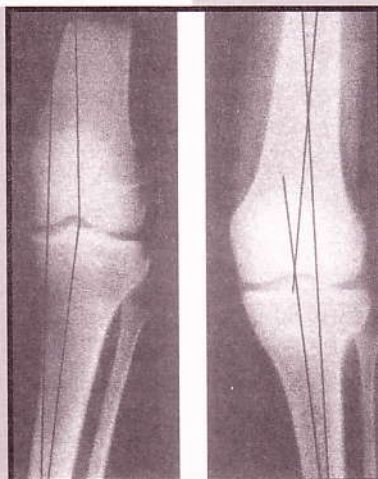
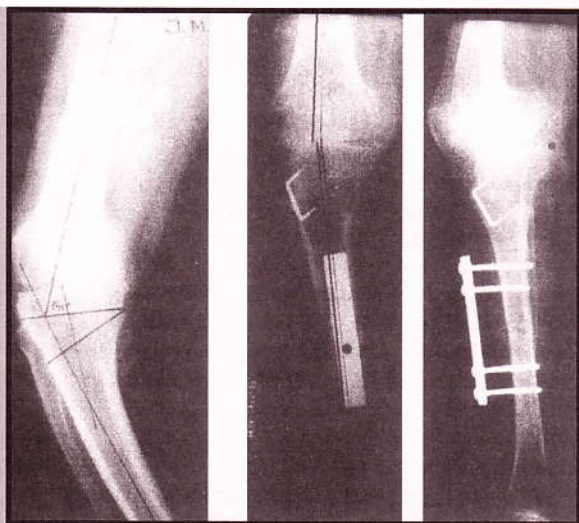


FIG. 1. X-ray image of knee joint of a 17-year-old female patient who underwent minus valgization osteotomy according to Coventry in order to correct varus deformity of knee-joint axis and medial displacement of the limb mechanical axis.





**RYS. 2.** Obraz radiologiczny stawu kolanowego 63 letniej chorej ze zniekształceniem kości udowej i piszczelowej oraz ekstremalnym przyśrodkowym przemieszczeniem osi mechanicznej. Operowana dwuetapowo.

**FIG. 2.** X-ray image of knee joint of a 63-year-old female patient with a thigh-bone and tibial bone deformity and extreme medial displacement of the mechanical axis - operated on in two stages.

Ponad 30% nadwagi / More than 30% overweight	51 (47,7%)
30% - 20% nadwagi / 30% - 20% overweight	23 (21,5%)
20% - 10% nadwagi / 20% - 10% overweight	10 (9,3%)
Mniej niż 10% nadwagi, norma lub poniżej Less than 10% overweight, standard weight or below	23 (21,5%)
<b>RAZEM / TOTAL</b>	<b>107 (100%)</b>

**RYS. 5.** Waga pacjentów.

**FIG. 5.** Weight of patients.

diologicznych zmian zwyrodnieniowych (RYS. 1) oraz osteotomie wymagające korekcy na więcej niż jednym poziomie (RYS. 2).

Dla uniknięcia zbytniego rozdrobnienia i tworzenia wielu grup, ograniczono się do wyników uzyskanych w rok po zabiegu. Z zebranego materiału wynika, że pierwszy rok po zabiegu decyduje o wynikach odległych. Powrót deformacji osi, utrata stabilności, narastanie przykurczu zgięciowego oraz utrzymująca się bolesność i uporczywe obrzęki mają miejsce najczęściej w ciągu kilkunastu miesięcy od zdjęcia unieruchomienia. Ponadto rejestrowane u kilkunastu pacjentów stopniowe zwiększanie się kąta korekcji prowadzące do znacznej niezamierzonej hyperkorekcji miało miejsce również w pierwszych miesiącach po zdjęciu unieruchomienia. Wśród pacjentów kobiety stanowiły zdecydowaną większość (RYS. 3). Wiek poddanych zabiegom (RYS. 4).

Zdecydowana większość chorych przekraczała limit wagi odpowiedni do płci i wieku. Dotyczyło to zarówno mężczyzn jak i kobiet we wszystkich przedziałach wiekowych (RYS.5).

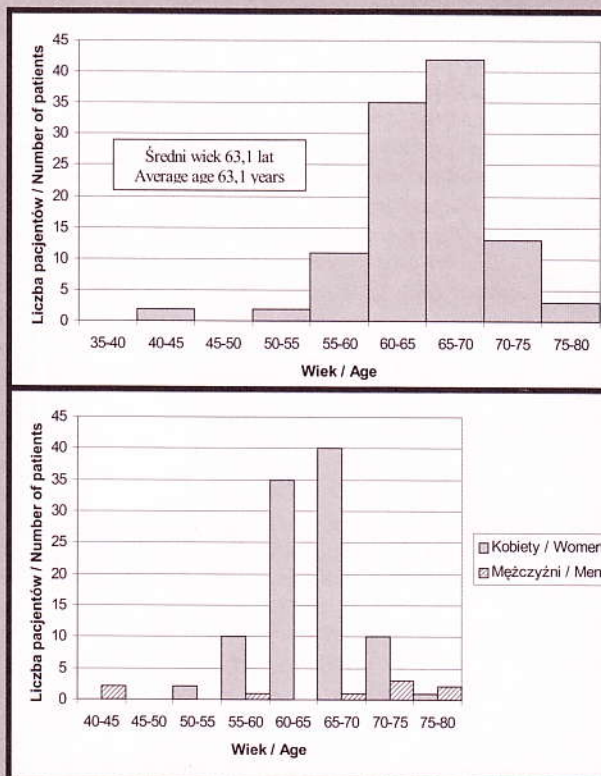
Stopień zaawansowania zmian w kolanach z chorobą zwyrodnieniową oraz w kolanach z destrukcją zapalną przedstawia RYS. 6.

Kolana po zabiegu były stabilizowane w sposób przedstawiony na RYS. 7 i 8.

Kobiety / Women	86	98	90,6%
Mężczyźni / Men	8	9	9,4%
Razem operowanych kolan Total number of knee operations		107	100%
Staw lewy / Left joint		58	54,2%
Staw prawy / Right joint		49	45,8%

**RYS. 3.** Ilość operowanych pacjentów.

**FIG. 3.** Number of patients who underwent the operation.



**RYS. 4.** Wiek operowanych chorych.

**FIG. 4.** Age of patients who underwent the operation.

osteotomies needing correction at more than one level (FIG. 2), were not included in the analysis.

To avoid getting too far into details, the analysis was limited to the results obtained one year after the operation. The collected data show that the first year after the operation determines the distant results. Axis deformation, stability loss, increasing flexion contracture as well as persisting pain and oedema usually return a few months after the fixation removal. Furthermore, the gradual increase of the correction angle, leading to considerable unintended hypercorrection, recorded in a dozen or so patients also occurred in the first months after the fixation removal. Among the patients, women constituted a substantial majority (FIG. 3). The age of the surgically treated patients is given in FIG. 4.

The majority of patients (both men and women in all age groups) were overweight (FIG. 5).

The degrees of degenerative changes and inflammatory destruction of the knees are given in the FIG. 6.

The knees after the operation were stabilised as shown in FIGS. 7 and 8.

The overall evaluation of the operations is presented in FIG. 9.

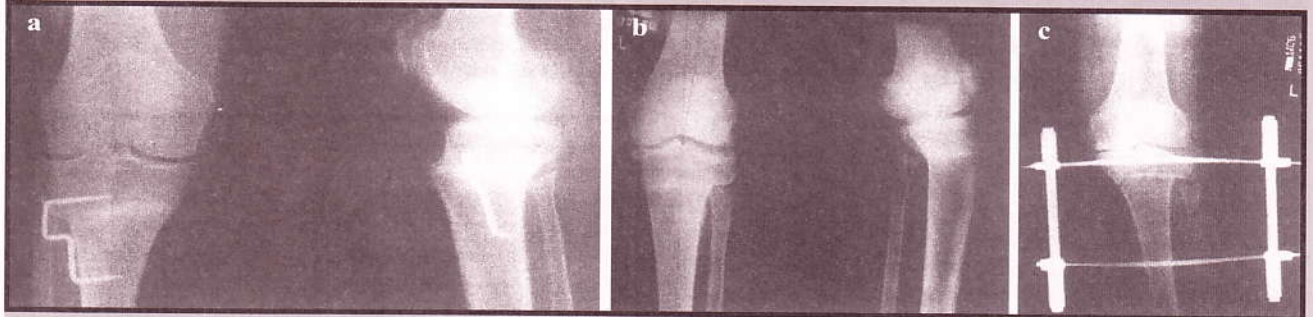


Choroba zwyrodnieniowa, liczba kolan 88 (100%) Degenerative disease, number of knees - 88 (100%)	I		II		III		IV	
	6 (6,8%)		11 (12,5%)		32 (36,4%)		39 (44,3%)	
Destrakcja w schorzeniach reumatoidalnych, liczba kolan 19 (100%) Destruction in rheumatoid diseases, number of knees - 19 (100%)	Stopień w skali LDE / Degree on LDE scale							
	0	I	II	III		IV		V
	-	-	-	2 (10,5%)		9 (47,4%)		8 (42,1%)

RYS. 6. Stopień zaawansowania zmian zwyrodnieniowych.  
FIG. 6. Degree of degenerative changes.

Sposób stabilizacji odłamów / Way of fixing bone fragments	Liczba kolan / Number of knees
Skoble+opatrunek gipsowy (tutor) / Staples+plaster dressing (tutor)	59 (55,1%)
Opatrunek gipsowy (tutor) / Plaster dressing (tutor)	37 (34,6%)
Stabilizacja zewnętrzna kłamrowa lub ramowa / External brace or frame fixation	11 (10,3%)
<b>RAZEM / TOTAL</b>	<b>107 (100%)</b>

RYS. 7. Stabilizacja odłamów po zabiegu osteotomii.  
FIG. 7. Fixation of bone fragments after osteotomy.



RYS. 8. Osteotomia z użyciem profilowanego skobla ustalającego odłamy (a), z zewnętrznym opatrunkiem gipsowym (b) oraz użyciem zewnętrznej stabilizacji ramowej (c).

FIG. 8. Osteotomy performed using profiled staples to fix bone fragments (a), with external plaster dressing (b) and with external frame (c).

Oceniane parametry / Assessed parameters	Punkty / Points
Oś stawu / Axis of joint	0-5
Ból / Pain	0-5
Zakres ruchów / Range of motion	0-5
Wydolność chodu / Walking efficiency	0-5
Stabilność kolana / Stability of knee	0-5
<b>RAZEM / TOTAL</b>	<b>max. 25</b>
Kryteria oceny / Evaluation criteria	Liczba stawów / Number of joints
25-21 punktów / points → wynik bardzo dobry / very good result	23 (21,5%)
20-16 punktów / points → wynik dobry / good result	45 (42,0%)
15-11 punktów / points → wynik mierny / mediocre result	22 (20,6%)
10-6 punktów / points → wynik zły / bad result	11 (10,6%)
5 i mniej punktów / points → wynik bardzo zły / very bad result	6 (5,6%)
<b>RAZEM / TOTAL</b>	<b>107 (100%)</b>

W ogólnej ocenie punktowej wydzielono dodatkową grupę, w której stan kończyny po 12 miesiącach od operacji był gorszy niż przed zabiegiem. Dotyczyło to wyłącznie kolan sklasyfikowanych w IV stopniu schorzenia w skali Appel'a lub w IV i V stopniu w skali LDE. Wpływ na to miały: nawrót deformacji lub niezamierzona znaczna hyperkorekcja, mniejszy zakres ruchów, większa bolesność, uporczywe obrzęki operowanej kończyny i zaburzenia neurologiczne w zakresie gałązek nerwu strzałkowego.

An additional group of patients, for whom the condition of the limb 12 months after the operation was worse than before the operation, was distinguished in the disease classified as the fourth degree on the Appel scale or the fourth and fifth degree on the LDE scale. The contributing factors were: the recurrence of deformation or considerable unintended hypercorrection, a smaller range of motion, greater painfulness, persistent edemas of the limb after the operation and neurological disorders within the small branches of the peroneal nerve.

RYS. 9. Wyniki zabiegu osteotomii.  
FIG. 9. Results of osteotomy.

Łączną ocenę przeprowadzonych zabiegów przedstawiają tabele na RYS. 9.



Wykonanie osteotomii korekcyjnej w kolanie szpotawym daje najlepsze wyniki w I i II stadium artrozy. Rodzaj osteotomii w kolanie szpotawym z zajęciem przedziału przyśrodkowego i przedniego oraz niestabilnością, musi uwzględnić jednoetapową korekcję osi, odciążenie przedziału przedniego i przywrócenia stabilności.

Sposób wykonania osteotomii wraz z biegami dodatkowymi w kolanie szpotawym będącym w III stopniu artrozy powikłanej wymaga szerokiej indywidualnej analizy. Osteotomia walgizująca "minus" z osią obrotu osteotomii na przyśrodkowej korówce, przy znacznej wysokości podstawy resektowanego klina z równoczesną resekcją głowy strzałki, powoduje powstanie uskoków. Określamy to roboczo objawem "wiszącego kłykcia". W związku z tym celem uniknięcia powstania niekorzystnych czynników należałoby zmieniać wzajemne ustawienie odłamów. Hyperkorekcyjne ustawienie odłamów przy tak wykonanej osteotomii skutkuje translacją przyśrodkową i koślawym zniekształceniem osi anatomicznej piszczeli. W związku z tym w sytuacji obniżenia gęstości kości, zagraża to narastaniem hyperkorekcji, takiego rozwiązania należy unikać.

Pozostawienie utrwalonego przykurczu zgięciowego i niestabilności prowadzi do nawrotu deformacji i niweczy cel zabiegu. Jednoczesne wycięcie klina walgizującego z otwarciem z boku i przodu celem zniesienia przykurczu zgięciowego kolana pozostawia zmniejszone pole obciążenia. Można to wykonać tylko tam, gdzie gęstość kości w obu kłykciach daje gwarancje sprostania zwiększonym siłom nacisku na jednostkę powierzchni.

## Symulacje numeryczne

W celu uzyskania pełniejszego obrazu zachowania się kości piszczelowej w warunkach deformacji szpotawej oraz po podkolanowej osteotomii korekcyjnej "minus", po zakończeniu obserwacji klinicznych przeprowadzono szereg symulacji numerycznych przy użyciu metody elementów skończonych [1,2]. Zakres badań obejmował analizę stanu odkształceń modelu MES kości piszczelowej zdeformowanej poddanej obciążeniu typowemu dla szpotawej deformacji kończyny dolnej oraz kości piszczelowej po korekcji chirurgicznej poddanej obciążeniu fizjologicznemu.

Modele kości zostały opracowane na podstawie pomiarów kształtu modeli fizycznych kości piszczelowej i strzałkowej. Modele fizyczne kości zostały opracowane przez firmę Sawbones na podstawie pomiarów rzeczywistych. Pomiarów kształtu kości dokonano przy użyciu skanowania ich powierzchni zewnętrznych. Współrzędne punktów położonych na zewnętrznej powierzchni kości były określane na podstawie pomiaru odległości pomiędzy źródłem światła spójnego (diody laserowej) a samą badaną powierzchnią. Dodatkowo grubość tkanki kostnej zbitej dla kości piszczelowej i strzałkowej określano na podstawie badań tomograficznych. Otrzymane w ten sposób dane dotyczące wymiarów i kształtu kości pozwoliły na opracowanie modelu geometrycznego kości piszczelowej i strzałkowej. Kość ustawiono w pozycji odchylenia na zewnątrz z osią obrotu na obwodzie, typowego dla deformacji szpotawej osi mechanicznej stawu kolanowego. Powierzchnie stawowe nasady bliższej znajdowały się w pozycji poziomej (przebieg szpary stawowej dla takiej kości był horyzontalny). Następnie model kości piszczelowej został poddany modyfikacji w celu uzyskania kształtu nasady bliższej kości piszczelowej odpowiadającego jej deformacji szpotawej. Modyfikację prowadzono na drodze zmniejszania odległości pomiędzy poszczególnymi przekrojami poprzecznymi modelu kości po stronie przyśrodkowej i ich oddalaniu po stronie bocz-

The corrective genu varum osteotomy gives the best results at the first and second stage of arthrosis. The osteotomy on genu varum, with the affected medial and anterior compartments and instability, must include one-stage correction of the axis, relieving of the anterior compartment and restoration of stability.

The way in which osteotomy should be performed and the auxiliary procedures for genu varum with the third degree of complicated arthrosis require a thorough analysis in each case. When the height of the wedge base resected together with the head of the fibula is considerable, the minus valgization osteotomy, with the osteotomy rotation axis on the medial site of the cortical bone, results in a fault - provisionally referred to as a "hanging condyle" symptom. Therefore in order to avoid any adverse effects the mutual position of the bone fragments should be changed. A hypercorrective position of the bone fragments in this type of osteotomy results in a medial translation and a valgus deformation of the anatomic axis of the tibia. As the bone density decreases a danger of hypercorrection appears, which means that this solution should be avoided.

If the flexion contracture and the instability are left untreated the recurrence of deformation takes place and the purpose of the operation is lost. Simultaneous resection of the valgization wedge with the lateral and anterior opening in order to eliminate the knee flexion contracture leaves a smaller loading field. This can be done only when the bone density in both condyles is sufficiently high to withstand the increased pressures.

## Numerical simulations

To gain an insight into the behaviour of the tibia in the case of varus deformity and after a corrective popliteal minus osteotomy, clinical observations were followed by numerical simulations with the aid of the finite element method (FEM) [1,2]. The simulations comprised the analysis of strains in the FEM model of deformed tibial bone subjected to loading typical of the varus deformity of the lower limb and the tibial bone after the surgical correction subjected to physiological loading.

Models of the bones were developed on the basis of shape measurements of physical models (Sawbones models based on actual measurements) of the tibial bone and the calf bone. The shape measurements were taken by scanning the outer surfaces of the bones. The co-ordinates of points on the outer surface were determined by measuring the distance between the coherent-light source (a laser diode) and the examined surface. In addition, the thickness of the compact bone tissue for the tibia and the fibula was determined by tomography. The obtained data on the dimensions and shape of the bones were used to develop geometrical models of the tibia and the fibula. The bones were positioned as deviated outward with the rotation axis at the circumference - a position characteristic of the varus deformation of the knee-joint mechanical axis. The articular surfaces of the proximal epiphysis were positioned horizontally (the articular space extended horizontally). Then the tibial bone model was modified so that the shape of the proximal epiphysis of the tibial bone conformed to its varus deformity. The modification consisted in reducing the distance between the particular transverse cross-sections of the bone model in the medial part and increasing the distance between them in the lateral part. In this way the position of the articular surfaces relative to the shaft was changed. The obtained shape of the tibial bone conformed to the varus deformity for an increasing medial condyle de-



nej. Uzyskano w ten sposób zmianę położenia powierzchni stawowych względem trzonu kości. Tak uzyskany kształt kości piszczelowej odpowiada deformacji szpotawej zachodzącej przy powstawaniu ubytku kłykcia przyśrodkowego (zapadanie się struktury kości beleczkowej) pod wpływem przeciążenia przy wyczerpaniu się zdolności do adaptacji funkcjonalnej układu kostno - więzadłowego (rys. 10). Model kości strzałkowej nie ulegał w tym wypadku żadnym modyfikacjom.

Tak uzyskane modele geometryczne kości były dyskretyzowane na siatkę elementów kończonych przy użyciu przestrzennych, elementów brylowych typu TETRA, o 10 węzłach oraz trzech stopniach swobody w każdym węźle. Zastosowano dwie grupy elementów tego typu o różnych własnościach mechanicznych odpowiadających tkance kostnej zbitej oraz tkance kostnej gąbczastej. Aby uzyskać trwałe połączenie pomiędzy kością piszczelową i strzałkową, które w rzeczywistości kompleksie kości podudzia występuje w postaci więzozrostów w okolicy obu nasad kości strzałkowej oraz błony międzykostnej łączącej trzony kości piszczelowej i strzałkowej, zastosowano dodatkowo elementy skończone liniowe, typu ciągnowego, o dwóch węzłach i trzech stopniach swobody. Zastosowano dwa rodzaje elementów ciągnowych o charakterystykach "tension only" oraz "compression only", co oznacza, że pierwsza grupa elementów oddziaływała na pozostałą część modelu jedynie w sytuacji kiedy były one rozciągane, natomiast druga w sytuacji kiedy były one ścisane. Druga grupa elementów występowała jedynie w części modelu odpowiadającej więzozrostom kości i służyła do odwzorowania jedynie oddziaływanie kontaktowego powierzchni kości w przypadku dociskania ich pod wpływem działających sił.

Drugi etap symulacji numerycznej prowadzono na modelu kości symulującym wyniki korekcji operacyjnej osi mechanicznej. Aby uzyskać model tej kości przeprowadzono "wirtualny zabieg korekcyjny" Model kości piszczelowej szpotawej został przecięty na wysokości poziomie środka odcinka pomiędzy guzowatością piszczeli a powierzchniami stawowymi za pomocą dwóch płaszczyzn odchylonych od poziomu o kąt równy połowie kąta odchylenia

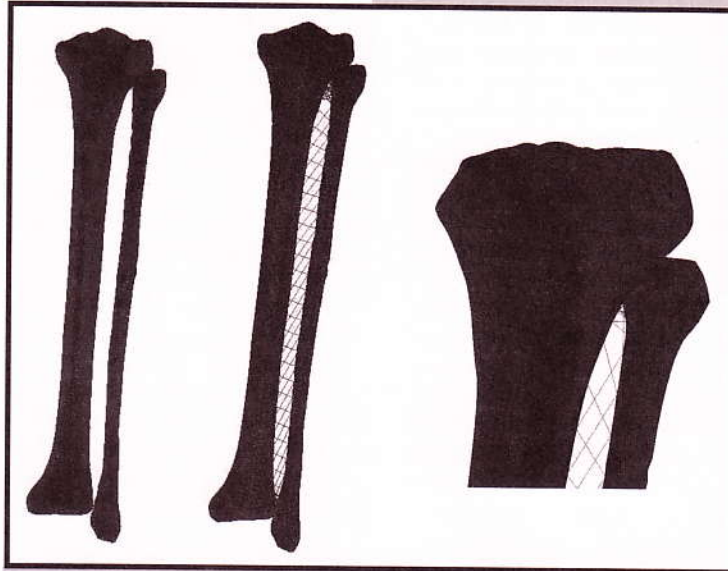
fect (collapsing trabecular bone structure) as a result of overloading when the functional adaptability of the osteoligamentous system had been exhausted (FIG. 10). The

model of the calf bone was not modified in this case.

The geometrical models obtained in this way were discretised using a finite element grid made of TETRA solid elements with 10 nodes and three degrees of freedom in each node. Two groups of such elements, having different mechanical properties corresponding to those of respectively compact bone tissue and spongy bone tissue, were used. In addition, the linear finite elements of the strand type with two nodes and three degrees of freedom were used to model the permanent junction between the tibial bone and the calf bone. In the actual complex of shank bones it has the form of syndesmoses in the region of two epiphyses of

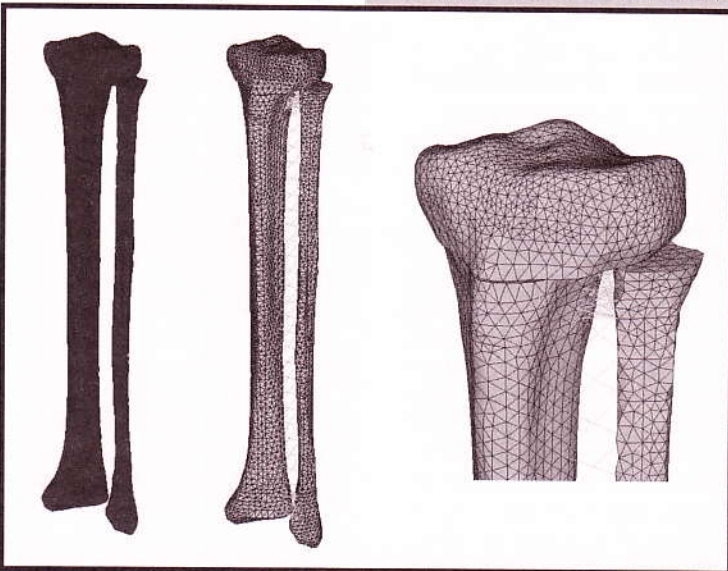
the fibula and the interosseous membrane joining the shaft of the tibia and that of the fibula. Two types of strand elements: with "tension only" and "compression only" characteristics were used. This means that the former elements acted on the other part of the model only when they were subjected to tension, whereas the latter did so when they were subjected to compression. The latter elements occurred only in the part of the model corresponding to the syndesmoses and represented only the contact interaction of the bone surfaces when pressed against each other.

Then simulations were made for the model representing the effects of the mechanical axis correction. To obtain this model, virtual correction was performed. The model of varus tibial bone was sectioned - in the middle of the distance between the tibial tuberosity and the articular surfaces - by two planes deviating from the level by an angle being half that of the tibial-bone outward deviation. One plane was situated above and the other below the top of the fibula head. The obtained wedge whose divergence angle was equal to the bone deviation was subsequently removed from the model and the gap was closed by bringing the bone fragments closer together (FIG.11). Also the fibula was sectioned at the level of the tibial bone osteotomy. The obtained bone models were discretised with the same types of el-



RYS.10. Model geometryczny i dyskretny kości piszczelowej zdeformowanej.

FIG.10. Geometrical and discrete model of deformed tibial bone.



RYS.11. Model geometryczny i dyskretny kości piszczelowej po korekcji chirurgicznej.

FIG.11. Geometrical and discrete model of tibial bone after surgical correction.



kości piszczelowej na zewnątrz, przy czym jedna z płaszczyzn przebiegała powyżej szczytu głowy strzałki a druga poniżej. Uzyskany w ten sposób klin o kącie rozwarcia równym kątowi odchylenia kości został następnie usunięty z modelu a powstałą szparę zamknięta zbliżając odłamy (RYS. 11). Również strzałka została przecięta na poziomie przecięcia dolnej płaszczyzny klina kostnego resekowanego z kości piszczelowej z jej powierzchnią boczną. Podobnie jak w poprzednim przypadku uzyskane modele geometryczne kości poddano dyskretyzacji przy użyciu tych samych typów elementów jak dla kości szpotawej. Jedyna różnica pomiędzy modelami z etapu pierwszego i drugiego, jeśli chodzi o siatkę elementów skończonych polegała na braku odwzorowania w modelu kości po korekcy górnego więzozrostu pomiędzy kością piszczelową i strzałką, który w trakcie rzeczywistego zabiegu osteotomii podkolanowej "minus" jest również resekowany.

Opracowane w ten sposób modele MES kości piszczelowej i strzałkowej stanowiły podstawę przeprowadzenia symulacji zachowania kości pod wpływem obciążeń mechanicznych.

Warunki brzegowe jakie określono dla przeprowadzenia obliczeń to własności mechaniczne tkanek występujących

elements as in the case of the varus bone. The only difference now was that the upper tibiofibular syndesmosis, also resected in a real popliteal minus osteotomy, was not represented in the model of the bone after the correction.

The FEM models of the tibia and the fibula were used as bases for the simulation of bone behaviour under mechanical loads.

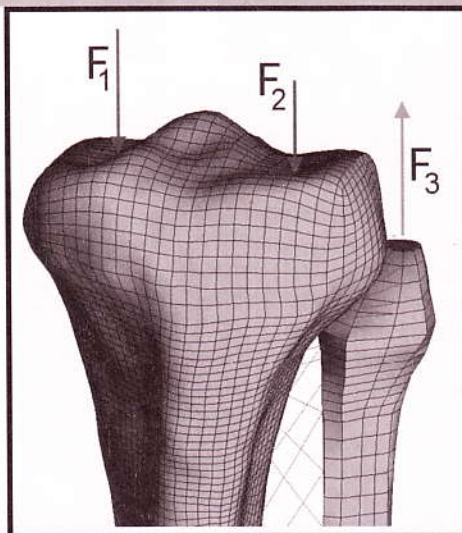
The boundary conditions used for the computations were the mechanical properties of tissues occurring in the model and the distribution and values of the mechanical loads. It was assumed that the characteristics of all the materials in the models (compact bone tissue, spongy bone tissue, interosseous membrane fibres and syndesmosis fibres) were linear-elastic and that the materials were homogenous. In reality, the mechanical characteristics of both bone tissue and soft tissues are non-linear because of their complex structure. Nevertheless since the range of loads to which the models were subjected in the simulation corresponded to that of physiological loads, it could be assumed that the bone tissue would be deformed in the elastic range. Upon loading also the soft tissue fibres were in a physiological tension range corresponding to the first of the straight lines approximating the mechanical characteristic of the soft tis-

Material / Material	Modul Young'a E / Young's modulus E [MPa]	Współczynnik Poissona $\nu$ / Poisson's ratio $\nu$
Kość zbita (piszczel) / Compact bone(tibia)	18600	0,29
Tkanka miękka (łąkotki) / Soft tissue(menisci)	130	0,35

RYS. 12. Własności mechaniczne tkanek odwzorowanych w modelu.

FIG. 12. Mechanical properties of the model tissues.

w modelu oraz rozkład i wartości obciążeń mechanicznych. Zdecydowano, że wszystkie materiały występujące w modelach (tkanka kostna zbita, tkanka kostna gąbczasta, włókna błony międzykostnej oraz włókna więzozrostów kostnych) posiadają charakterystykę liniowo-sprężystą i są materiałami jednorodnymi. W rzeczywistości zarówno tkanka kostna jak i tkanki miękkie charakteryzują się nieliniowymi przebiegami charakterystyk mechanicznych, co wynika z ich złożonej budowy. Ponieważ jednak zakres obciążeń jakim poddawano modele w trakcie symulacji odpowiadał obciążeniom fizjologicznym, możliwe było przyjęcie, że tkanka kostna będzie odkształcana w zakresie sprężystym. Jeśli chodzi o włókna tkanek miękkich to w trakcie obciążania znajdowały się one również w zakresie napięcia fizjologicznego odpowiadającego pierwszej z prostych przybliżających charakterystykę mechaniczną tkanek miękkich. Tkanka kostna charakteryzuje się również silnie kierunkowymi własnościami (definiowanymi dla kości długich jako ortotropia transversalna), jednakże w prezentowanej pracy kość została opisana w modelach jako ciało izotropowe o stałych własnościach mechanicznych w całej objętości. Wartości własności mechanicznych takich jak moduł sprężystości oraz współczynnik Poissona zostały dobrane na podstawie doniesień w literaturze [2] i zostały podane w tabeli na RYS. 12.



RYS. 13. Obciążenie stawu kolanowego oraz wartości sił obciążających.

FIG. 13. Loading of the knee joint and values of loading forces.

sues. The bone tissue has strongly directional properties (for long bones defined as transversal orthotropy) but in the considered case, the bone was described as an isotropic body with constant mechanical properties in its entire volume. The values of the mechanical properties, e.g. the modulus of elasticity and Poisson's ratio, were assumed on the basis of the data reported in the literature [2] and they are given in FIG. 12.

The load acting on numerical models resulted from the interaction between the thighbone articular surfaces and the triangle muscles of the pelvis. The values and distribution of forces were calculated from the Maquet model [4] for asymmetric standing on one lower limb (FIG. 13).

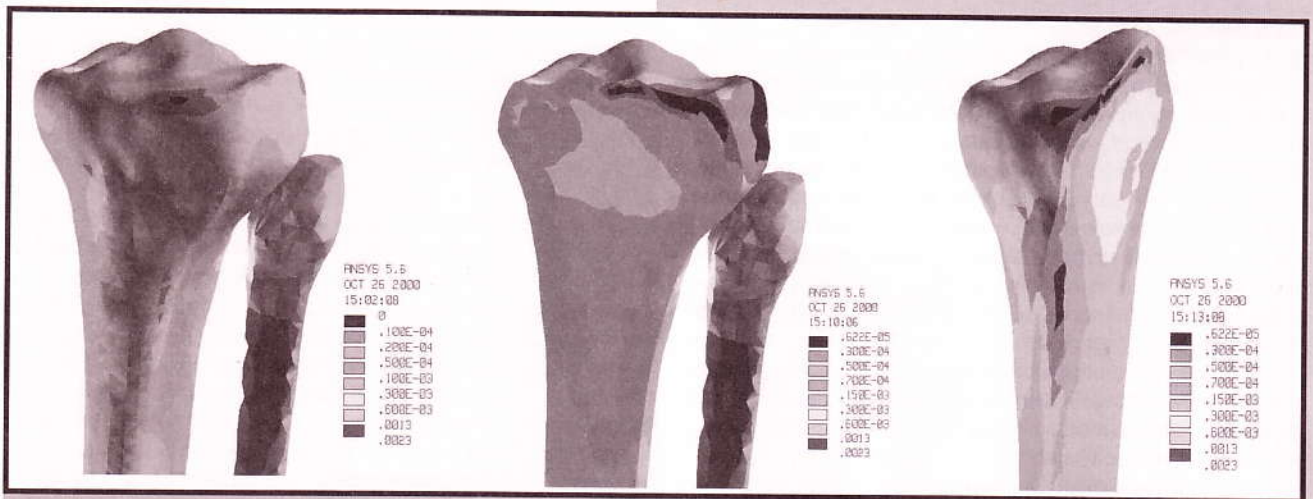
## Results of simulations

The calculations were performed using the Ansys 5.6 software package. The results are shown in FIGS 14 and 15.

Major differences between the strain state of the varus tibial bone and of the bone after the surgical correction become apparent.

The concentration of strains under the medial condyle has disappeared. The largest deformations in the bone after the correction occur in its central part - due to the high deformability of the spongy tissue concentrated in the central part of the epiphysis. Also the concentration of strains in the posterior part of the epiphysis has diminished after





RYS. 14. Rozkład odkształceń zarejestrowany dla kości piszczelowej szpotawej.

FIG. 14. Strain distribution recorded for varus tibial bone.



RYS. 15. Rozkład odkształceń zarejestrowany dla kości piszczelowej po korekcji.

FIG. 15. Strain distribution recorded for tibial bone after correction.

Obciążenie jakiemu zostały poddane modele numeryczne wynikało z oddziaływania powierzchni stawowych kości udowej oraz aktywności mięśni trójkąta miednicznego. Zarówno wartości jak i rozkład sił zostały obliczone na podstawie modelu Maquet'a [4] dla sytuacji niesymetrycznego stanu na jednej kończynie dolnej (RYS. 13).

## Wyniki symulacji

Obliczenia realizowano przy użyciu pakietu Ansys 5.6. Wyniki obliczeń prezentują RYS. 14-15. Wyniki analizy wskazują na zasadnicze różnice pomiędzy stanem odkształceń dla kości piszczelowej szpotawej oraz kości po korekcji chirurgicznej.

Widoczna w kości szpotawej koncentracja pod kłykiem przyśrodkowym została zniwelowana. Największe odkształcenia w kości po korekcji występują w jej części centralnej co jest zrozumiałe ze względu na dużą odkształcalność tkanki gąbczastej koncentrującej się właśnie w centralnej części nasady. Również koncentracja powstająca w tylnej części nasady zanika w kości po korekcji chirurgicznej. Koncentracja ta jest spowodowana głównie nierównomiernym obciążeniem kłycki kości piszczelowej w sytuacji szpotawej (kłykiec boczny jest całkowicie odciążony). Ten typ obciążenia powoduje przede wszystkim znaczne odkształcenia rotujące nasadę kości piszczelowej co zostało wykazane w poprzednich badaniach [3,5]. Po korekcji ten typ obciążenia przechodzi w obciążenie równomierne co równocześnie

the surgical correction. It is mainly due to the nonuniform loading of the tibial bone condyles in the varus situation (the lateral condyle is totally relieved). This type of loading causes considerable deformations that cause rotation of the tibial bone epiphysis, observed in the previous studies [3, 5]. After the correction the loading becomes uniform which brings about changes in the strain state in the posterior part of bone epiphysis.

## Conclusion

The clinical analysis and the biomechanical analysis have shown that in the case of large deformation of the knee joint the popliteal minus osteotomy performed according to the classic Coventry technique leads to the effect provisionally referred to as the "hanging condyle" symptom and to the concentration of stresses and strains in the bone tissue of the outer compartment. Both the clinical analysis of the treatment results and the analysis of the stress-and-strain state in the bone tissue show that much better clinical results and favourable changes in the stress-and-strain state are obtained by correcting the mechanical axis through an osteotomy. But close examination of the stress-and-strain state in the bone reveals that this operative technique can be further improved by introducing certain modifications (e.g. shifting the circumferential bone fragment outward in order



śnie powoduje zmianę stanu odkształceń w tylnej części nasady kości.

## Podsumowanie

Przeprowadzona analiza kliniczna i biomechaniczna wskazują, że wykonanie operacji osteotomii podkolanowej "minus" klasyczną techniką Coventry w przypadku dużego stopnia szpotawej deformacji stawu kolanowego prowadzi do powstania efektu, nazwanego roboczo efektem "wiszącego kłykcia" oraz powstania koncentracji naprężeń i odkształceń w tkance kostnej przedziału zewnętrznego. Zarówno analiza kliniczna wyników leczenia jak i analiza stanu naprężeń i odkształceń tkanki kostnej pozwalają stwierdzić, że korekcja osi mechanicznej przy pomocy osteotomii daje wyraźną poprawę wyników klinicznych, jak i korzystną zmianę stanu naprężeń i odkształceń. Jednakże szczegółowa analiza stanu naprężeń i odkształceń kości pozwala jednocześnie na stwierdzenie iż możliwa jest dalsza ewolucja techniki operacyjnej poprzez wprowadzenie dodatkowych jej modyfikacji (jak np. przesunięcie odcinka zewnętrznego celem zniesienia objawów "wiszącego kłykcia" i uzyskania fizjologicznego rozkładu obciążeń).

## NOWY MATERIAŁ DLA LARYNGOLOGII

MARTA BŁAŻEWICZ, STANISŁAW BŁAŻEWICZ, BOŻENA KONIECZNA, ELŻBIETA PAMUŁA

KATEDRA CERAMIKI SPECJALNEJ  
AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

### Streszczenie

*Praca niniejsza obejmuje wyniki badań nad opracowaniem nowego biomateriału kompozytowego z zastosowaniem w operacjach rekonstrukcyjnych krtani. Do wykonania kompozytu wybrano biozgodne składniki, a mianowicie polisulfon i włókna węglowe. Opracowano trzy materiały warstwowe o różnicowanej budowie powierzchni i różnych właściwościach mechanicznych, spośród których wybrano jeden i poddano go ocenie stosując spektroskopię w podczerwieni FTIR oraz mikroskopię skaningową. Przydatność tego materiału zweryfikowały badania na zwierzętach doświadczalnych.*

### Wprowadzenie

W ostatnich latach w literaturze z zakresu laryngologii dominuje problem wzrostu zachorowań w obrębie krtani. Obejmuje on chorych ze zdiagnozowanym rakiem krtani, a także pacjentów z urazami mechanicznymi tego narządu spowodowanymi wypadkami komunikacyjnymi. W obu przypadkach wymagane jest leczenie operacyjne zazwyczaj połączone z rekonstrukcją uszkodzonych tkanek, przy wykorzystaniu przeszczepu tkanek własnych pacjenta. Zastosowanie tej metody nie zawsze jest możliwe, a ponadto powoduje dodatkowe okaleczenie w miejscu pobrania. Dynamiczny rozwój w dziedzinie materiałów służących rekonstrukcji, a wraz z nimi rozwój technik operacyjnych stworzyły szansę odbudowy chorych lub uszkodzonych narządów przy wykorzystaniu biomateriałów.

Złożoność budowy i funkcji jakie pełni krtani, stawia wy-

to eliminate the "hanging condyle" symptom and obtain the physiological distribution of loads).

## Piśmiennictwo

## References

- [1] R. Będziński, M. Bernakiewicz, K. Ścigała Biomechanical aspects of artificial joint implantation in a lower limb Journal of Applied and Theoretical Mechanics, vol. 37, no. 3, pp. 455 - 479, 1999
- [2] R. Będziński, Engineering biomechanics. Selected problems (in Polish), Wrocław University of Technology Publishers, 1977.
- [3] R. Będziński, A. Pozowski, K. Ścigała Experimental verification of tibial osteotomy performed using different techniques 13th Danubia Adria Symposium on Experimental Methods in Solid Mechanics. pp. 41-44, Slovakia, 1996
- [4] P.G. Maquet, Biomechanics of knee, Berlin, 1983
- [5] A. Pozowski, R. Będziński, K. Ścigała, Experimental analysis of displacements and stresses in articular ends of genu varum and in knee after osteotomy (in Polish), Chirurgia Narządu Ruchu i Ortopedia Polska, Vol. 61, pp. 147-156, 1996.
- [6] T. Urban, A. Pozowski, M. Wasilewski, Popliteal Coventry osteotomy in treatment of degenerative changes and instability in genu varum (in Polish), Chirurgia Narządu Ruchu i Ortopedia Polska, Vol. 57, pp. 156-158, 1992.

## NEW MATERIAL FOR LARYNGOLOGY

MARTA BŁAŻEWICZ, STANISŁAW BŁAŻEWICZ, BOŻENA KONIECZNA, ELŻBIETA PAMUŁA

DEPARTMENT OF ADVANCED CERAMICS  
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, CRACOW

### Abstract

*This paper presents the results of investigations aimed at the development of a new composite biomaterial for the reconstructive surgery of larynx. The composite has been designed from biocompatible components, namely polysulphone and carbon fibres. Three materials have been elaborated, all with a layered structure, differing in surface composition and in mechanical properties. One of them has been selected for the evaluation by means of FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy. The usefulness of this material has been tested on experimental animals.*

### Introduction

An increasing number of larynx diseases has become a dominating problem in the laryngological literature during the last years. This refers to patients with the established diagnosis of larynx cancer and the patients with mechanical injuries of this organ as a result of road accidents. In both cases surgical treatment is necessary, and often involves the reconstruction of damaged tissues by means of allogenic grafts. This method is not always feasible; moreover it causes additional mutilation in the donor site. The dynamic development of materials for reconstructive surgery and accompanying progress in operation techniques have created new possibilities of reconstructing the diseased or injured organs with biomaterials.

Complexity of structure and functions of the larynx make



sokie wymagania materiałowi, który mógłby być wykorzystany do rekonstrukcji tego narządu. Wymagania te obejmują uzyskanie odpowiednich właściwości mechanicznych oraz korzystnej budowy powierzchni, która spowoduje pożądaną zachowanie biomateriału w środowisku żywego organizmu. Pod względem właściwości mechanicznych powinien być to materiał zachowujący swój kształt, a jednocześnie sprężysty i odporny na kruszenie i łamanie, gdyż miejscem jego implantacji są drogi oddechowe. Powinien on również charakteryzować się odpornością na zmiany temperatury pod wpływem ciepła czy zmiennych obciążeń mechanicznych. W środowisku żywego organizmu materiał ten nie powinien ulegać biodegradacji, bądź zmianom zachodzącym w tym materiale powinna towarzyszyć jego przebudowa połączona z napętlaniem i wnikaniem tkanki krtani w mikropory materiału.

Byłoby to możliwe w przypadku posiadania przez materiał powierzchni o pewnej aktywności w wewnętrznej części implantu. Dodatkowym wymaganiem jest to, aby chirurg miał możliwość "cięcia na miarę" tego materiału, w celu indywidualnego dopasowania w czasie operacji rozmiaru implantu do wielkości fragmentu krtani, która wymaga zaopatrzenia.

Okazuje się, że żaden pojedynczy materiał jednoskładnikowy nie jest w stanie sprostać wysokim wymaganiom środowiska dróg oddechowych człowieka. Wydaje się, że rozwiązaniem mogą być coraz szerzej stosowane w medycynie materiały kompozytowe, szczególnie ze wzmocnieniem włóknistym. Wynika to z szerokiej możliwości projektowania ich parametrów mechanicznych i sterowania ich mikrostrukturą, a zatem i ich właściwościami [13,9,5]. Obecnie w medycynie stosowane są kompozyty składające się z biozgodnych i biostabilnych materiałów polimerowych wzmocnianych włóknami węglowymi o odpowiednich parametrach mechanicznych, co pozwala na uzyskanie pożądanego wytrzymałości i modułu Younga [4,19,6]. W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w medycynie, również w materiałach kompozytowych znajduje polisulfon. Dzięki swojej biozgodności i biostabilności wykorzystywany jest do produkcji sprzętu medycznego, a także zastawek serca i membran do hemodializy, gdyż charakteryzuje się kompatybilnością z krwią i innymi płynami ustrojowymi [20].

Elementami wzmocniającymi stosowanymi w kompozytach dla potrzeb medycyny są włókna węglowe. Ich znane korzystne właściwości w kontakcie z żywą tkanką sprawiły, że znalazły one zastosowanie w ortopedii do wytwarzania części stabilizatorów zewnętrznych, elementów do osteosyntezy i śrub, endoprotez stawu biodrowego oraz sprzętu medycznego [1,4,8]. Podjęto także badania nad możliwościami zastosowania kompozytu węglowego przy rekonstrukcji różnych fragmentów szyjnego odcinka tchawicy [14]. W toku badań stwierdzono jego przerastanie tkanką łączną, która naturalnie mocowała implant, a od strony światła tchawicy napętlal prawidłowy nabłonek dróg oddechowych [18]. Zarówno tchawica jak i krtani należą do układu oddechowego człowieka, jednakże charakteryzują się nieco odmiennymi wymaganiami dotyczącymi parametrów mechanicznych stosowanych implantów. Skomplikowana budowa krtani i funkcje jakie spełnia w organizmie ludzkim sprawiają, że zastosowanie tak kruchego materiału jakim jest kompozyt węglowy w chirurgii rekonstrukcyjnej krtani jest niewskazane. Badania nad opracowaniem materiału do rekonstrukcji krtani powinny być ukierunkowane na zaprojektowanie materiału kompozytowego o wyższych parametrach mechanicznych, charakteryzującego się aktywną powierzchnią i składającego się z biostabilnego polimeru wzmocnianego włóknami węglowymi.

W pracy podjęto próbę opracowania sposobu utrzymania materiału kompozytowego łączącego właściwości fi-

that the requirements established for the material that could be used for the reconstruction of this organ are extremely high. Those requirements include proper mechanical properties and surface composition that would provide desired behaviour of the biomaterial in the living organism. In terms of mechanical properties the material should be sufficiently stiff but at the same time elastic, resistant to brittle fracture and chipping, because it is to be implanted in the respiratory tract. It also should be resistant to thermal fluctuations under the influence of heat or varying mechanical loads. In the living organism the material should not undergo any biodegradation at all or its degradation should be accompanied by penetration of the larynx tissues in its micropores. This might be possible if the inner surface of the material were sufficiently active. An additional requirement is that the surgeon should be able to cut the material in order to adjust the size of the implant to that of missing larynx fragment.

It turns out that not any single material can fulfil the requirements of the environment existing in human respiratory tract. It seems that the solution can be found among the composite materials, especially those reinforced with fibres, whose application in medicine is increasingly important. This is due to wide possibilities of designing their mechanical properties, controlling the microstructure, and thereby their properties [13,9,5]. Nowadays composites for medical applications are built of biocompatible and biostable polymeric materials reinforced with carbon fibres with adequate mechanical parameters, which enables obtaining desired strength and Young's modulus [4,19,6]. Recently an increasing medical application of polysulphone has been observed, also in composites.

Owing to its biocompatibility and biostability, polysulphone is used for the manufacturing of medical equipment, artificial heart valves and membranes for haemodialysis, because it is compatible with blood and other body fluids [20].

The elements that reinforce composites for the needs of medicine are carbon fibres. Their well-known good properties in contact with the living tissue were the reason that they found application in orthopaedics as parts of external stabilisers, elements used in osteosynthesis and screws, hip-joint endoprostheses and medical equipment [1,4,8]. Investigations have been also undertaken on the possibility of applying carbon composites in the reconstruction of different fragments of cervical part of trachea [14]. It has been found that the implant becomes overgrown with a connective tissue, which makes its natural fixing. Furthermore, from the trachea lumen side, normal epithelium of respiratory tract develops [18]. The trachea and larynx both constitute parts of human respiratory system but they are characterised by somewhat different requirements as regards mechanical parameters of their implants.

The complex structure of larynx and its functions in the organism make that the use of brittle material, such as carbon composite in the reconstructive surgery of larynx, is not recommended. The investigations aimed at the development of material for larynx reconstruction should be directed toward composites with better mechanical parameters, active surface and consisting of a biostable polymer reinforced with carbon fibres.

In this study an attempt has been made to develop a composite material combining the physico-chemical properties of polysulphone and the biological properties of carbon fibres. The fibres would also have mechanical functions due to their good strength. The new composite should exhibit desired mechanical properties, biocompatibility and biostability and its structure should stimulate growth of the respiratory tract epithelium.

Consequently three types of composite materials have been prepared from polysulphone and different carbon fi-



zykochemiczne polisulfonu i właściwości biologiczne włókien węglowych. Włókna takie pełniłyby również funkcję mechaniczną wynikającą z ich korzystnych parametrów wytrzymałościowych. Nowopowstały kompozyt powinien posiadać odpowiednie właściwości mechaniczne, być biogodny i biostabilny, a jego budowa powinna stymulować narastanie nabłonka dróg oddechowych.

W tym celu otrzymano trzy rodzaje materiałów kompozytowych z polisulfonu i różnych typów włókien węglowych, zbadano ich właściwości mechaniczne i poddano badaniom mającym na celu ocenę stabilności kompozytów w symulowanym środowisku biologicznym. Materiał kompozytowy o najkorzystniejszych właściwościach mechanicznych scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopii w podczerwieni FTIR i mikroskopii skaningowej. Poddano także ocenę przydatność tego materiału przeprowadzając badania na zwierzętach doświadczalnych.

## Materiały i metody badań

### Materiały

Do wytworzenia kompozytów użyto żywicy polisulfonową (PSU) (Aldrich Chemical Comp., nr katalogowy 37,429-6), włókna węglowe T-300 firmy Tenax w postaci tkanin o gramaturze 160 g/m<sup>2</sup> oraz 60 g/m<sup>2</sup> i włókna węglowe w postaci włókniny otrzymane z prekursora poliakrylonitrylowego w sposób opisany poprzednio [11,15]. Do rozpuszczenia żywicy użyto N,N-dimetyloformamid (DMF) (POCh S.A., Gliwice).

### Sposób otrzymywania kompozytów

Kompozyty otrzymano poprzez prasowanie na gorąco w formie metalowej (temperatura 300°C, ciśnienie 2,5 MPa) uprzednio przygotowanych preimpregnatów, tzw. prepregów. Prepregi otrzymywano poprzez przesączenie tkaniny lub włókniny węglowej 20% roztworem PSU w DMF-ie i wstępne suszenie w suszarce próżniowej przez 24 godziny w temperaturze 50°C.

Otrzymano trzy rodzaje materiałów: kompozyt włóknina/PSU ( $K_w$ ), kompozyt włóknina- tkanina 160 g/m<sup>2</sup>-włóknina/PSU ( $K_{w160}$ ) i kompozyt włóknina- tkanina 60 g/m<sup>2</sup>/PSU ( $K_{w60}$ ).

### Metody badań

Badanie właściwości mechanicznych w próbie rozciągania i trójpunktowego zginania wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick-1435 przy prędkości obciążania 2 mm/min.

Materiał kompozytowy oceniono za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTS Digilab 60v, BioRad, metoda pastylek z KBr) i mikroskopii skaningowej (JSM-5400, Jeol).

W celu oceny stabilności materiałów kompozytowych w symulowanym środowisku biologicznym próbki kompozytu inkubowano w wieloelektrolitowym płynie izotonicznym, w temperaturze 37°C przez 6 miesięcy.

Badania na zwierzętach doświadczalnych przeprowadzono w Centralnej Zwierzętarńi Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach na baranach rasy "Podgórze".

Do badań wybrano krtań barana, ponieważ ze względu na swoje wymiary, kształt oraz sprężystość jest bardzo zbliżona do krtani ludzkiej. Technika zabiegu umieszczenia implantu w krtani zwierzęcia polegała na operacyjnym wykonaniu otworu w ścianie krtani i uzupełnieniu ubytku odpowiednio dopasowanym implantem. Obserwacje kliniczne zwierząt prowadzono przez okres 24 tygodni do momentu wykonania eutanazji, po czym pobierano krtań z implantem wraz z otaczającymi tkankami, a ponadto fragment śledziony, nerki i wątroby do badań patomorfologicznych i mikroskopii skaningowej.

They were subjected to mechanical testing as well as to biostability testing in a simulated biological medium. The composite material with the best mechanical properties was further examined by FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy. Its applicability was additionally evaluated in the tests on experimental animals.

## Materials and methods

### Materials

The starting materials were polysulphone resin (PSU) (Aldrich Chemical Comp. cat. no. 37,429-6), carbon fibres T-300 (Tenax) delivered as cloth, 160g/m<sup>2</sup> and 60 g/m<sup>2</sup>, and carbon fibres as fabrics obtained from a polyacrylonitrile precursor according to the procedure described elsewhere [11, 15]. N,N-dimethylformamide (DMF) (POCh. S.A. Gliwice) was used to dissolve the resin.

### Preparation of the composites

The composites were prepared by hot pressing of preimpregnates, referred to as prepregs, in a metallic mould at the temperature of 300°C and pressure of 2.5 MPa. The prepregs were obtained by infiltration of the carbon cloth or fibrin with a 20% solution of PSU in DMF and preliminary drying in a vacuum drier for 24 hours at 50°C.

Three types of materials were prepared: fibrin/PSU composite ( $K_w$ ), fibrine-160g/m<sup>2</sup>cloth-fibrine/PSU composite ( $K_{w160}$ ) and fibrine-60g/m<sup>2</sup>cloth/PSU composite ( $K_{w60}$ ).

### Methods

The mechanical properties were evaluated on the basis of tensile test and three-point bending test carried out on a general-purpose testing machine Zwick-1435 at a loading rate of 2mm/min.

The composite material was examined by means of FTIR spectroscopy (FTS Digilab 60v, BioRad, method using KBr-containing pellets) and scanning electron microscopy (JSM-5400, Jeol).

In order to evaluate the stability of the obtained composite materials in a simulated biological environment the samples were incubated in a multicomponent isotonic solution at the temperature of 37°C for six months.

The tests on experimental animals were carried out in Central Animal Farm of the Silesian Medical Academy in Katowice, using mutttons of "Podgórze" breed. The selection of mutttons as experimental animals was connected with the fact that the size and elasticity of their larynx are very similar to those of humans. The technique of introducing implants in the larynx of the animal consisted in cutting a hole in the larynx and fitting it with an implant. Clinical observation was continued for 24 weeks. After the euthanasia, the larynx was removed together with the implant and surrounding tissues as well as samples of spleen, kidney and liver were taken for pathomorphological and scanning electron microscopy examination.

## Results and discussion

The results of tensile strength and Young's modulus measurements of polysulphone and composites:  $K_w$ ,  $K_{w160}$ ,  $K_{w60}$  are shown in FIGS.1 and 2. It can be seen that the mechanical properties of carbon fabrics/PSU composite ( $K_w$ ) are not improved compared to pure polymer. In contrast composites  $K_{w160}$  and  $K_{w60}$  have the mechanical parameters twice as high as those of polysulphone. However, in the case of the composites  $K_w$ ,  $K_{w160}$ ,  $K_{w60}$  a significant scatter of results is observed (bigger values of standard deviation).

The results of three-point bending tests are presented in FIGS.3 and 4. As can be seen the  $K_{w60}$  composite exhibits

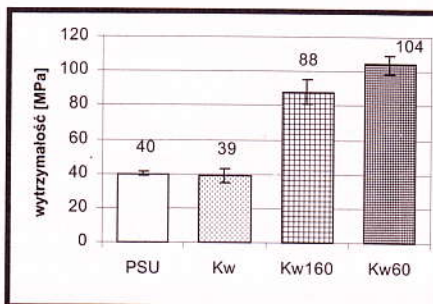


Wyniki badań wytrzymałości i modułu Younga w próbie rozciągania polisulfonu i kompozytów  $K_w$ ,  $K_{w160}$ ,  $K_{w60}$  przedstawiono na RYS. 1 i 2. Z badań wynika, że właściwości mechaniczne kompozytu PSU-włókna węglowa ( $K_w$ ) nie ulegają poprawie w odróżnieniu do czystego polimeru. Natomiast kompozyty  $K_{w160}$  i  $K_{w60}$  cechują się dwukrotnie lepszymi parametrami mechanicznymi w porównaniu do czystego polisulfonu. Jednakże materiały kompozytowe  $K_w$ ,  $K_{w160}$  i  $K_{w60}$  cechuje większy rozrzut wartości parametrów mechanicznych (o czym świadczą większe wartości odchylenia standardowego).

Wyniki badań kompozytów w teście trójpunktowego zginania obrazują RYS. 3 i 4. Badania te wykazują, że dla kompozytu  $K_{w60}$  uzyskano najwyższą wartość zarówno wytrzymałości jak i modułu Younga. Wartości te są zbliżone do wyniku badań właściwości mechanicznych tkanki chrząstki krtani [3]. Rokuje to dobrą współpracę tego kompozytu pod względem mechanicznym z układem oddechowym.

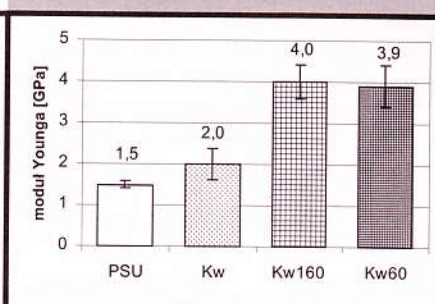
Kompozyt  $K_{w60}$  o najkorzystniejszych parametrach mechanicznych poddano ocenie morfologii za pomocą mikroskopu skaningowego SEM. Badanie przeprowadzone z obu stron próbki wykazało, że kompozyt posiada powierzchnie o odmiennej morfologii. Od strony włókniny (RYS. 5) zobaczyć można sieć włókien węglowych o przypadkowym ułożeniu, pomiędzy którymi znajdują się pory o wielkości ok. 200  $\mu\text{m}$ . Takie

Od strony tkaniny (RYS. 6) zobaczyć można powierzchnie o odmiennej morfologii. Na stronie tkaniny (RYS. 6) powierzchnie są gładkie, natomiast na stronie włókniny (RYS. 5) powierzchnie są porowate. Na stronie tkaniny (RYS. 6) powierzchnie są gładkie, natomiast na stronie włókniny (RYS. 5) powierzchnie są porowate.



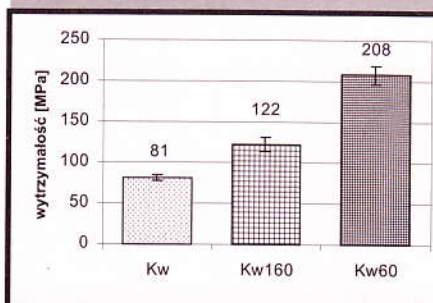
RYS. 1. Porównanie wytrzymałości polisulfonu (PSU) i kompozytów PSU-włókna węglowe w teście rozciągania.

FIG. 1. Comparison of mechanical strength of polysulfone resin and composite in tensile test.



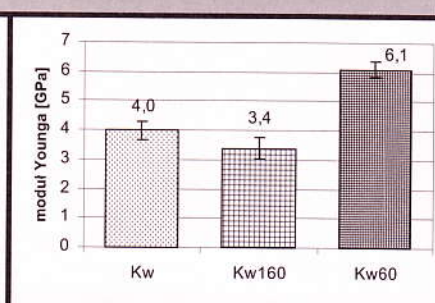
RYS. 2. Porównanie modułu Younga polisulfonu (PSU) i kompozytów PSU-włókna węglowe w teście rozciągania.

FIG. 2. Comparison of Youngs modulus of polysulfone resin and composite in tensile test



RYS. 3. Porównanie wytrzymałości kompozytów PSU-włókna węglowe w teście trójpunktowego zginania.

FIG. 3. Comparison of strength of PSU/carbon fibres composites in bending test.



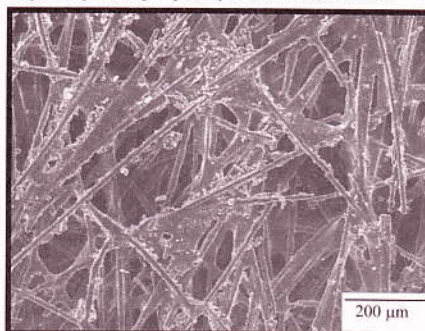
RYS. 4. Porównanie modułu Younga kompozytów PSU-włókna węglowe w teście trójpunktowego zginania.

FIG. 4. Comparison of Youngs modulus of PSU/carbon fibres composites in bending test.

the surface of the same composite on the cloth side. The visible smooth surface constitutes the 'inactive side' whose function is to improve the mechanical properties of the composite.

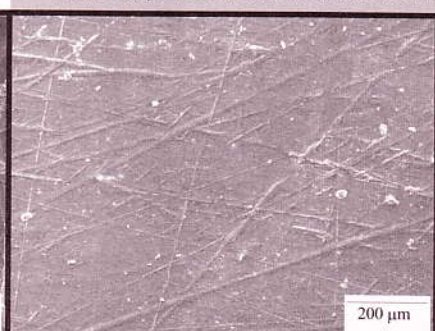
FIGS. 7 and 8 demonstrate the dependence of strength and Young's modulus of the  $K_{w60}$  composite, measured in a three-point bending test, on time of incubation in a multicomponent isotonic solution. The obtained results as well as their statistical verification indicate that incubation does not influence the mechanical properties of this composite, which confirms its biostability.

FIG. 9 shows the FTIR spectra of the composite before and after the incubation in the simulated body fluid. On comparing the location of characteristic bands in both spectra no discrepancies have been found.



RYS. 5. Obraz powierzchni kompozytu  $K_{w60}$  od strony włókniny (SEM 100 x).

FIG. 5. Surface microphotograph of  $K_{w60}$  composite made of unwoven fabric (SEM 100x).



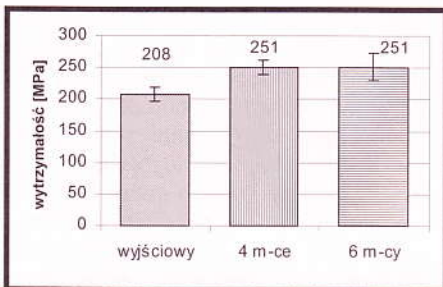
RYS. 6. Obraz powierzchni kompozytu  $K_{w60}$  od strony tkaniny. (SEM 100 x).

FIG. 6. Surface microphotograph of  $K_{w60}$  composite made of tissue (SEM 100x).



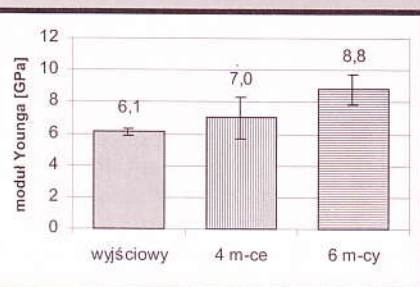
uksztaltowanie powierzchni powinno sprzyjac napezaniu nablonka i odbudowie ubytku [4,18], gdyz jest to "strona aktywna" kompozytu. Na RYS. 6 pokazana jest powierzchnia tego samego kompozytu, jednakze od strony tkaniny. Widoczna jest gladka powierzchnia, ktora jest "strona nieaktywna", majaca za zadanie poprawe wlasciosci mechanicznych kompozytu.

RYS. 7 i 8 pokazuja przebieg



RYS. 7. Zależność zmian wytrzymałości kompozytu  $K_{w60}$  (próba trójpunktowego zginania) w funkcji czasu inkubacji w płynie izotonicznym wieloelektrolitowym.

FIG. 7. Variations of strength of  $K_{w60}$  composite (bending test) as a function of immersion time in isotonic solution.

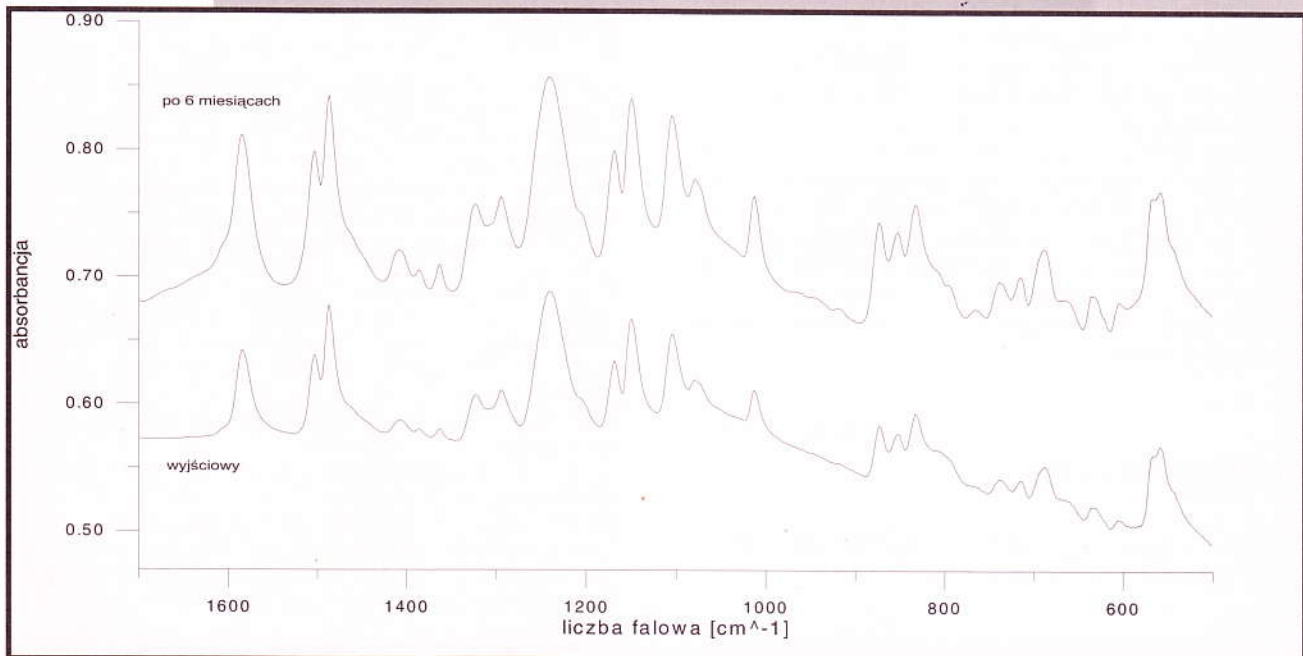


RYS. 8. Zależność zmian modułu Younga kompozytu  $K_{w60}$  (próba trójpunktowego zginania) w funkcji czasu inkubacji w płynie izotonicznym wieloelektrolitowym (37°C, 6 miesięcy).

FIG. 8. Variations of Young's modulus of  $K_{w60}$  composite (bending test) as a function of immersion time in isotonic solution (37°C, 6 months).

The observed differences in band intensity are related to sample preparation. These results allow for the statement that the examined material is biostable.

The histopathological and microscopic inspection of the implant removed together with a part of mutton larynx have shown the formation of a connective tissue capsule with numerous fibrocytes and collagen fibres filling the defect. It has been stated that



RYS. 9. Widma w podczerwieni FTIR kompozytu  $K_{w60}$  przed i po inkubacji w płynie izotonicznym wieloelektrolitowym przez 6 miesięcy.

FIG. 9. FTIR spectra of  $K_{w60}$  composite before and after immersion in isotonic solution for 6 months.

zmian wytrzymałości i modułu Younga kompozytu  $K_{w60}$  oznaczonych w teście trójpunktowego zginania w funkcji czasu jego inkubacji w płynie izotonicznym wieloelektrolitowym. Wyniki te jak i przeprowadzona weryfikacja statystyczna pokazują, że inkubacja kompozytu  $K_{w60}$  nie wpływa na właściwości mechaniczne badanego materiału, co potwierdza że jest to materiał biostabilny.

RYS. 9 pokazuje widma FTIR kompozytu przed i po kontakcie ze środowiskiem sztucznego płynu ustrojowego. Porównanie położenia charakterystycznych pasm w widmach kompozytu przed i po kontakcie z płynem fizjologicznym nie wykazało rozbieżności, a zaobserwowane różnice w intensywnościach pasm związane są z preparatyką próbek. Otrzymane wyniki pozwalają na uznanie tego materiału za

the implant surface got covered with the respiratory tract epithelium that naturally lines the larynx. In the parenchymatous organs taken for inspection no histopathological changes have been found as a result of implantation.

### Concluding remarks

The above-presented investigations led to the development of a new composite built of biocompatible components, to be applied in the reconstruction of larynx defects. The combination of carbon fibres having different structures with polysulphone resin allowed obtaining the material with a characteristic architecture, favouring infiltration of epithe-



biostabilny.

Badania histopatologiczne i mikroskopowe implantu pobranego wraz z częścią krtani barana, wykazały tworzenie torebki łączno-tkankowej z licznymi fibrocytami i włóknami kolagenowymi pokrywającymi ubytek. Stwierdzono, że powierzchnia implantu została pokryta nabłonkiem dróg oddechowych naturalnie wyścielającym krtani. W narządach mięsnych pobranych do badań nie zaobserwowano zmian histopatologicznych związanych z zastosowaniem materiału węglowego jako implantu.

## Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano materiał kompozytowy złożony z biogodnych komponentów przeznaczony do rekonstrukcji ubytków krtani. Połączenie włókien węglowych o różnej budowie z żywicą polisulfonową, pozwoliło na uzyskanie materiału o charakterystycznej architekturze sprzyjającej napężaniu nabłonka, a także właściwościach mechanicznych zbliżonych do właściwości tkanki chrzęstnej krtani. Żywica polisulfonowa zastosowana w kompozycie należy do polimerów termoplastycznych, co umożliwia nadanie odpowiedniego kształtu implantu, natomiast jej biostabilność zapobiega przedwczesnej fragmentacji i obłuzowaniu wszczepu.

Zastosowanie włókien węglowych zapewnia korzystne właściwości mechaniczne, a także dzięki swojej aktywności napężanie i wnikiwanie tkanki w mikropory materiału.

W toku badań nie stwierdzono wpływu symulowanego środowiska biologicznego na właściwości mechaniczne ani na budowę chemiczną materiału kompozytowego, co sugeruje, że materiał ten powinien dobrze spełniać swoją funkcję w żywym organizmie. Obserwacje te zostały potwierdzone przeprowadzonymi badaniami na zwierzętach doświadczalnych, które wykazały narastanie tkanki krtani na powierzchni implantu.

## Podziękowania

Praca niniejsza była częściowo finansowana z projektu badawczego KBN nr 7T08A.051.115.

## Piśmiennictwo

- [1] Benson J.: "Elemental Carbon as Biomaterial" J. Biomed. Mat. Res. Symp. II, 1982
- [2] Błażewicz S., Chłopek J., Powroźnik A.: "Możliwości zastosowania materiałów węglowych w chirurgii narządu ruchu" Chir.Narz.Ruchu 2 [55] (1990), 131-138
- [3] Błażewicz S., Pamuła E., Bielecki I., Pilch I., Gierek T., Malinski M.: "Węglowo-polimerowy warstwowy kompozyt dla krtaniowo-tchawiczej rekonstrukcji - doniesienia wstępne" Inżynieria Biomateriałów 10 (2000), 18-22
- [4] Chłopek J., Błażewicz M., Błażewicz S., Powroźnik A., Wajler C.: "Włókna węglowe i kompozyty w zastosowaniach medycznych" Inż.Mat. 2-3 [67-68] (1992), 50-56
- [5] Cieślak T.: "Płytki i śruby z kompozytu węgiel-węgiel do zespolenia odłamów żuchwy" Rozprawa habilitacyjna Śl.A.Med. 1993, Katowice
- [6] Claes L., Hüttner W., Weiss R.: "Mechanical properties of carbon fibre reinforced polysulfone plates for internal fracture fixation" Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam 1986

lium, and with mechanical properties resembling those of the larynx cartilage. The polysulphone resin, used in the composite, belongs to thermoplastic polymers, which makes that the implant can be easily shaped. Its biostability prevents premature fragmentation or loosening of the implant.

Carbon fibres provide good mechanical properties and, owing to their surface activity, enable infiltration and penetration of natural tissue in the micropores of the material.

In testing, no influence of the simulated biological environment has been stated either on mechanical properties or on chemical composition of the composite, which suggests that this material should behave well in a living organism. These observations have been confirmed in the tests on experimental animals, showing growth of the larynx tissue on the implant surface.

## Acknowledgements

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (no. 7T08A.051.115).

## References

- [7] Flint P., Corio R., Cummings C.: "Comparison of soft tissue response in rabbits following laryngeal implantation with hydroxyapatite, silicone rubber, and teflon" Ann-Otol-Rhinol-Laryngol. 5 [106] (1997) 399-407
- [8] Górecki A., Kuś W. M., Pykało R.: "Wypełnianie ubytków skóry materiałami węglowymi" pod red. W. M. Kusia, Karniowice 1994, rozdział "Biomateriały węglowe w chirurgii odtwórczej"
- [9] Huettner W., Keuscher G., Nietert M.: "Carbon fibre-reinforced polysulphone - thermoplastic composites" Biomaterials and Biomechanics, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam 1984
- [10] Hunsaker D., Martin P.: "Allergic reaction to solid silicone implant in medial thyroplasty" Otolaryngol Head Neck Surg 1995 Dec.; 113(6): 782-4
- [11] Konsztowicz K.: "Kompozyty wzmacniane włóknami. Podstawy technologii" AGH Kraków 1986
- [12] Kryst L. red.: "Chirurgia głowy i szyi" Wydawnictwo Lekarskie PZWL Warszawa 1996
- [13] Marciniak J.: "Biomateriały w chirurgii kostnej" Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992, 309-311
- [14] Pampuch R., Błażewicz S., Chłopek J., Górecki A., Kuś W.: "Nowe materiały węglowe w technice i medycynie" PWN, Warszawa 1988
- [15] Pampuch R., Błażewicz S., Chłopek J., Powroźnik A., Wajler C., Pamuła E.: "Włókniste i kompozytowe materiały węglowe" Inżynieria materiałowa 5 [76], (1993), 116-117
- [16] Righi P., Wilson R., Gluckman J.: "Thyroplasty using a silicone elastomer implant" Otolaryngol Clin North Am 1995 Apr.; 28(2): 309-16
- [17] Rosiek G., Buczek A., Bieniek A., Bieniek J., Badura R.: "Właściwości i badania zgodności biologicznej bioszklą fosforanowego" Chir.Narz.Ruchu 3 [59] (1994), 174-175
- [18] Roszkowska M.: "Biomateriały węglowe w medycynie" pod red. W. M. Kusia, Karniowice 1994 rozdział "Biomateriały węglowe w laryngologii"
- [19] Rotem A.: "Effect of implant material properties on the performance of a hip joint replacement" J Med Eng Technol, 6 [18] (1994) 208-217
- [20] Salamone Joseph C., Editor - in Chief: "Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, Inc. 1996, vol. 1-12
- [21] Schweitzer G.: "The Current Status of Carbon Fibre in Knee Ligament Repair" Ann Chir Gyn, 71 (1982), 308
- [22] Van Loon J. J., Bierkens J., Maes J., Schoeters G. E. et al.: "Polysulphone inhibits final differentiation steps of osteogenesis in vitro" Journal of Biomedical Materials Research, 29 (1995) 1155-1163
- [23] Woo P.: "Laryngeal framework reconstruction with miniplates" Ann-Otol-Rhinol-Laryngol 1990 Oct.; 99(10 Pt 1): 772-7
- [24] Zalesska-Kręcicka M., Kręcicki T., Jeleń M.: "Atlas chorób krtani" Wydawnictwo VOLUMED, Wrocław 1995



# BADANIA IMPEDANCYJNE TYTANU I JEGO WYBRANYCH STOPÓW IMPLANTOWYCH

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIAŁOZNAWSTWA,  
POLITECHNIKA ZIELONOGÓRSKA W ZIELONEJ GÓRZE

## Streszczenie

*W pracy przedstawiono badania impedancyjne tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb po anodowaniu w roztworze kwasu fosforowego. Testy impedancyjne prowadzono w symulowanym roztworze soli fizjologicznej w temperaturze 298K. Próbkę poddano polerowaniu na połysk lustrzany, następnie anodowaniu galwanostatycznemu w 1 M roztworze  $H_3PO_4$ , przy gęstości prądowej  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  w czasie 900 s. W pomiarach impedancyjnych wykorzystywano impuls zakłócający  $ac=10 \text{ mV}$  w zakresie częstotliwości od  $0,18 \text{ Hz}$  do  $10^5 \text{ Hz}$ , przeprowadzając testy dla różnych wartości potencjału stałego mieszczącego się w zakresie od  $-0,8 \text{ V}$  do  $+0,8 \text{ V}$  vs NEK (nasycona elektroda kalomelowa). Tytan i dwa jego implantowe stopy wykazały dobre właściwości pasywne otrzymanych warstw anodowych. Badania wykazały zróżnicowane wielkości impedancji warstw powierzchniowych badanych materiałów ujawniające wpływ składu chemicznego na przebieg procesu anodowania.*

## Wprowadzenie

Wzrastające wykorzystanie stopów tytanu w implantologii wynika z ich najwyższej, w porównaniu z innymi metalami, odporności na korozję w organizmie człowieka. W kształtowaniu bio-tolerancji implantów wykonanych z tytanu i jego stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb [1,2] zasadniczą rolę odgrywają właściwości wytrzymałościowe, fizykochemiczne oraz korozyjne powierzchniowych warstw pasywnych, naturalnych lub otrzymanych w wyniku utleniania elektrochemicznego. Jedną z metod utleniania jest anodowanie w roztworze kwasu fosforowego, nadające obrabianej powierzchni specjalne właściwości elektryczne, optyczne i biomedyczne, aktualnie wykorzystywane w nowoczesnych dziedzinach technologii [3,4]. Analiza procesów utleniania czystych metali wymaga uwzględnienia wielu czynników, w tym programu polaryzacji, charakteru chemicznego i stężenia składników elektrolitu oraz przygotowania powierzchni [5,6]. W przypadku stopów konieczne jest uwzględnienie także ich składu chemicznego i fazowego. Oba czynniki wpływają na właściwości korozyjne warstw tlenkowych i decydują o ich trwałości w środowisku biologicznym. W pracy przedstawiono wyniki badań tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb, anodowanych w roztworze 1 M kwasu fosforowego, ukierunkowanych na ocenę wpływu pierwiastków stopowych na właściwości impedancyjne warstw powierzchniowych w środowisku 0,9 % roztworu NaCl.

# IMPEDANCE BEHAVIOUR OF TITANIUM AND ITS BIOMEDICAL ALLOYS ANODISED IN $H_3PO_4$

27  
.....

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIAŁOZNAWSTWA, POLITECHNIKA ZIELONOGÓRSKA

## Abstract

*The impedance behaviour of Ti and the Ti-based biomedical implant alloys, Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb, after anodising treatment in the phosphoric acid solution was studied in a simulated physiological solution at the temperature of 298K. Specimens were polished to mirror finish and anodised at  $0.4 \text{ Am}^{-2}$  current density in 1M phosphoric acid solutions and then examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.9 % NaCl solution, at different dc potentials within the range  $-0.8$  ,  $+0.8 \text{ V}$  vs SCE, with ac impulse of  $10 \text{ mV}$ , in the frequency range between  $0.18 \text{ Hz}$  and  $10^5 \text{ Hz}$ . Ti and two Ti-based alloys exhibited good passivity after the anodising. The experiments revealed the effect of alloy composition on impedance response of the investigated materials.*

## Introduction

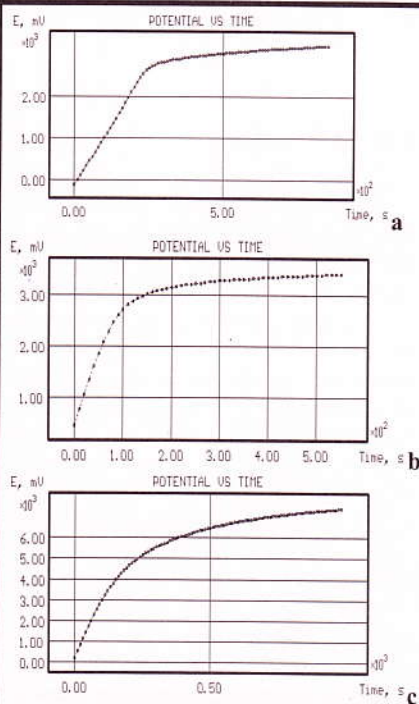
The use of titanium alloys in surgery continues to increase due to the highest - among the metallic materials - corrosion resistance in human body. The suitable strength as well as physico-chemical and electrochemical properties of the passive oxide films formed on titanium and its alloys play a significant role in the bio-compatibility of implants made of titanium and its alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb [1,2]. However, the properties of barrier oxide layer may be further improved by anodising treatment in phosphoric acid solutions. The use of this electrolyte may confer special electrical, optical and biomedical properties, important in many modern applications [3, 4]. The analysis of oxidation mechanisms of pure metal requires considering many factors, including the polarisation programme, chemical nature of the electrolyte anions at the metal/film interface and their concentrations [5,6]. In the case of alloys their chemical and phase composition must be taken into consideration. Both factors influence corrosion properties of the surface layer on titanium alloys and are crucial for the long-term stability in biological environments. This work describes the electrochemical impedance-spectroscopy studies carried out in order to assess the influence of alloying elements on the impedance of surface layers in a simulated physiological solution, 0.9 % NaCl.



Badaniom poddano trzy materiały: tytan (gat.3, jednofazowy  $\alpha$ ) i dwa stopy tytanu o przeznaczeniu bio-medycznym Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb (dwufazowe  $\alpha + \beta$ ), produkowane przez TIMET Ltd., W. Brytania (ASTM F136, F1295, ISO 5832-3). Wszystkie pomiary wykonano na próbkach walcowych o długości 20 mm, odciętych z prętów dostarczonych przez producenta. Próbkę umieszczano w żywicy epoksydowej, eksponując do elektrolitu ich powierzchnie czołowe (średnica 6 mm) wypolerowane na połysk lustrzany za pomocą papierów ściernych oraz tarczy polerskiej. Po umyciu w acetonie, a następnie płukaniu w podwójnie destylowanej wodzie próbkę poddawano galwanostaticznemu anodowaniu w 1 M roztworze kwasu fosforowego przy gęstości prądu  $0,6 \text{ Am}^{-2}$  w czasie około 900 s. Bezpośrednio po anodowaniu próbki płukano w wodzie destylowanej i poddawano testom impedancyjnym w 0,9 % roztworze NaCl (pH 7,4), o temperaturze  $25^\circ\text{C}$  [7]. W badaniach impedancyjnych zastosowano impuls zakłócający ac o amplitudzie 10 mV vs NEK (nasycona elektroda kalomelowa), o zakresie częstotliwości od  $10^5 \text{ Hz}$  do 0,18 Hz. Ponadto celem ustalenia właściwości korozyjnych badanych warstw anodowych poza stanem stacjonarnym ( $E_{\text{kor}}$ ) próbki polaryzowane były potencjałem stałym w zakresie od -0,8 V do +0,8 V vs NEK. Anodowanie oraz testy impedancyjne przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu elektrochemicznego ATLAS 98 Electrochemical Interface (ATLAS Sollich-Gdansk Poland), z odpowiednim oprogramowaniem do opracowania i interpretacji wyników metodą nieliniowej metody najmniejszych kwadratów. Eksperymenty prowadzono w konwencjonalnym, trzelektrodowym zestawie do badań elektrochemicznych, w którym nasyconą elektrodą kalomelową zastosowano w charakterze elektrody odniesienia oraz płytkę platynową o powierzchni  $10 \text{ cm}^2$  jako elektrodę pomocniczą.

## Wyniki badań i dyskusja

Krzywe potencjał-czas, rejestrowane podczas galwanostaticznego anodowania próbek tytanu (Ti3), stopów Ti6Al4V ELI (Ti64 ELI) oraz Ti6Al7Nb (Ti367) przy gęstości prądu  $0,6 \text{ Am}^{-2}$  w 1 M roztworze kwasu fosforowego, przedstawione na RYS. 1, ujawniły różnicowany przebieg zmian napięcia w czasie dla trzech badanych materiałów.



**RYS. 1.** Krzywe potencjał-czas w procesie galwanostaticznego anodowania tytanu i jego stopów w 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  przy gęstości  $0,6 \text{ Am}^{-2}$ .

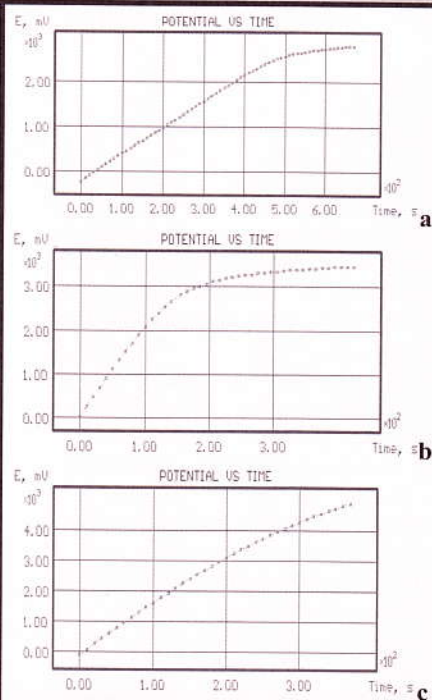
**FIG. 1.** Potential-time curves of the galvanostatic anodisation of Ti and its alloys in 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at  $0,6 \text{ Am}^{-2}$  current density.

## Experimental

Three commercial materials, titanium (Grade3,  $\alpha$ ) and two titanium implant alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb (biphasic,  $\alpha + \beta$ ), produced by TIMET Ltd. UK (ASTM F136, F1295, ISO 5832-3), were investigated. All the measurements were performed using 20-mm long specimens cut off from rods, placed in epoxy resin, with flat surface (diameter of approximately 6 mm) exposed to the electrolyte. The metal surface was mechanically polished with emery paper followed by alumina paste on a polishing cloth to obtain a mirror surface and then rinsed with acetone and bidistilled water before its galvanostatic anodising in a 1 M phosphoric acid solution at  $0.6 \text{ Am}^{-2}$  current density. Finally, ac impedance data were obtained in a simulated physiological solution (pH=7.4) [7], thermostated at  $25^\circ\text{C}$ . Five dc potentials (from -0.8 V to +0.8 V vs. SCE) were applied, superposed with an ac potential of 10 mV amplitude and frequencies decreasing from  $10^5 \text{ Hz}$  to 0.18 Hz. The impedance data were recorded with ATLAS 98 Electrochemical Interface (ATLAS Sollich-Gdansk Poland) and interpreted using the non-linear least square fitting procedure. The experimental work was conducted in a conventional three-electrode cell, with the saturated calomel electrode as the reference and a platinum foil, area of  $10 \text{ cm}^2$ , as the counter electrode.

## Results and discussion

The potential-time curves obtained during galvanostatic anodisation of titanium Ti 3 Grade, Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb samples at  $0.6 \text{ Am}^{-2}$  in the 1 M phosphoric acid, presented in FIG. 1, revealed different shapes of chrono-potentiometric curves for three materials tested. The potential increased



**RYS. 2.** Krzywe potencjał-czas w procesie galwanostaticznego anodowania tytanu i jego stopów w 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  przy gęstości  $0,4 \text{ Am}^{-2}$ .

**FIG. 2.** Potential-time curves of the galvanostatic anodisation of Ti and its alloys in 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  current density.

linearly during the first  $\sim 250 \text{ s}$  and reached its steady state value  $> 3000 \text{ mV vs. NEK}$  in the case of titanium (FIG. 1a), while for both alloys (FIGS. 1b and 1c), the linearity in the first segments of the potential - time curves was not observed. Moreover, the current densities seemed to approach different steady state values ( $3000 \text{ mV vs. NEK}$  for Ti6Al4V ELI and higher than  $6000 \text{ mV vs. NEK}$  for Ti6Al7Nb), which could evidence the participation of other processes, such as oxide layer dissolution or oxygen evolution in the oxidation of alloys at the particular anodising parameters used. In order to exclude the influence of



Potencjał wzrastał liniowo podczas pierwszych 250 s, osiągając warunki stanu ustalonego około 3000 mV vs NEK tylko w przypadku próbki tytanu (RYS. 1a). W przypadku obu stopów (RYS. 1b i 1c), nie stwierdzono przebiegu liniowego zmian potencjału w czasie, a ponadto zaobserwowano dążność obu układów do znacznie wyższych i różnych wartości granicznych (3000 mV vs NEK dla Ti6Al4V ELI i ~6000 mV vs NEK dla Ti6Al7Nb). Wymienione zjawiska wskazały na udział procesów towarzyszących anodowaniu; tzn. rozpuszczaniu warstwy tlenkowej i wydzielaniu tlenu w trakcie anodowania badanych stopów przy zastosowanej polaryzacji 0,6 Am<sup>-2</sup>, co skłoniło do obniżenia parametrów polaryzacji anodowania do 0,4 Am<sup>-2</sup>. Dalsze eksperymenty prowadzono stosując niższą gęstość prądu anodowania (RYS. 2), poddając próbki anodowane w czasie 900 s testom impedancyjnym.

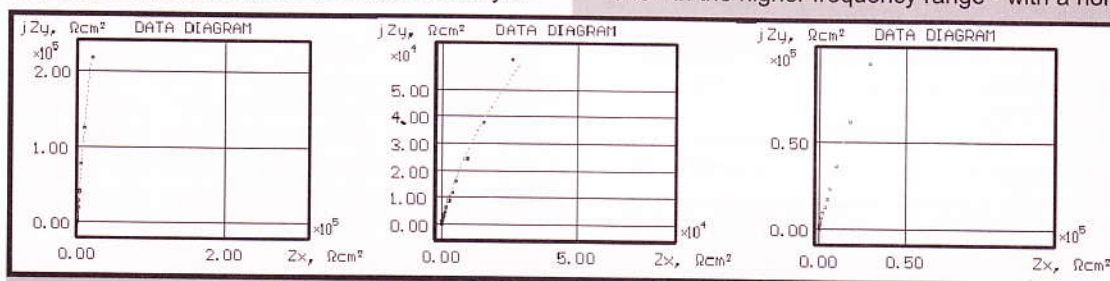
Przykładowe wykresy Nyquista, rejestrowane przy potencjale korozji próbek E<sub>kor</sub> (dc=0 V vs NEK) przedstawione na RYS. 3, ujawniają charakter typowy dla cienkich warstw pasywnych na metalach. Wykresy ilustrujące półokrąg z niewielkim odcinkiem odpowiadającym procesom dyfuzyjnym, wskazują warstwy szczelne, porowate na powierzchni. Ujawniają także zróżnicowanie właściwości elektrycz-

those interfering processes the anodising treatment was carried out at a lower current density of 0.4 Am<sup>-2</sup> (see results in FIG. 2) and the samples anodised during 900 s were investigated by impedance spectroscopy.

The examples of Nyquist impedance spectra obtained at corrosion potential (0 V dc vs. SCE) are presented in FIG. 3. The form of response was typical of thin passive layers on metals.

The spectra illustrate one small semicircle, accompanied by a diffusion tail. The impedance diagrams, with one semicircle and a diffusion tail, suggest that the surface oxide layers behave like porous electrodes. Impedance spectra indicate also that the properties of the surface layer formed on three tested materials in the same polarisation conditions are different. This may be due to the transformation of the dielectric properties of passive films [8], following the change in chemical composition of the oxide layer on alloys and/or incorporation of phosphates into the surface oxides.

In order to evaluate the influence of alloying elements on the passive oxide characteristics, the Bode spectra at E<sub>cor</sub> were analysed (FIG. 4) They showed two regions: the first one - in the higher frequency range - with a horizontal line



RYS. 3. Wykresy Nyquista dla anodowanych Ti (a), Ti6Al4V ELI (b) i Ti6Al7Nb (c) (0,9 % NaCl (dc=E<sub>kor</sub>)).

FIG. 3. Nyquist spectra for anodised in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Ti (a), Ti6Al4V ELI (b) and Ti6Al7Nb (c) in 0,9 % NaCl (dc=E<sub>cor</sub>).

nych warstw tlenkowych na trzech badanych materiałach. Może ono wynikać z odmiennych właściwości dielektrycznych warstw tlenkowych wynikających ze zmian składu chemicznego w trakcie anodowania [8] i/lub wbudowania do warstw powierzchniowych składników elektrolitu -jonów fosforanowych.

W celu ustalenia wpływu pierwiastków stopowych na charakterystykę impedancyjną warstw tlenkowych posłużono się dokładnymi wykresami impedancyjnymi Bode, (log |Z| = f (log F) i -θ (kąta fazowy) = f log F), rejestrowanymi przy potencjale korozji próbek E<sub>kor</sub> (RYS. 4). Ukazują one dwa przedziały zmian analizowanych wielkości: pierwszy w zakresie wyższych częstotliwości bez zmian impedancji i z kątem fazowym bliskim 0°, oraz drugi przedział w zakresie częstotliwości pośrednich i niskich, gdy impedancja zmienia się liniowo (współczynnik kierunkowy -1), a kąt fazowy osiąga wartości około -90° (RYS. 5). Wykresy Bode potwierdziły typowe zachowanie impedancyjne cienkich warstw pasywnych, ilustrowane kątem fazowym bliskim -90° w szerokim zakresie zmian częstotliwości, charakterystyczne dla pojemności elektrycznej szczelnych, tlenkowych warstw tlenków pasywnych. Jednakże, w przeciwieństwie do tytanu, w przypadku obu stopów stwierdzono obniżanie wartości kątów fazowych w zakresie najniższych częstotliwości, co mogło wskazywać na występowanie procesów o charakterze dyfuzyjnym w porach warstw pasywnych.

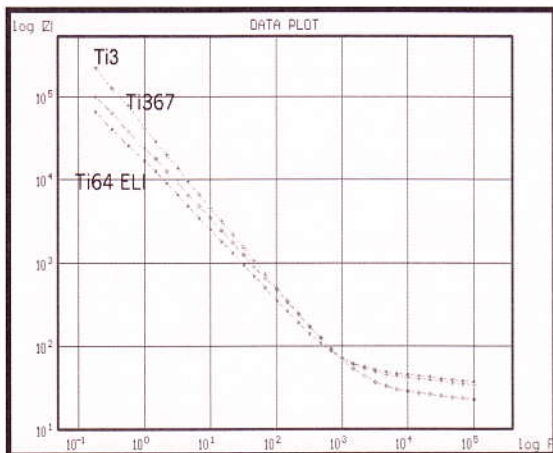
Wyniki badań porównawczych (RYS. 6) w zakresie potencjału od -0,8 V do +0,8 V (NEK) ujawniły nie tylko duże zróżnicowanie diagramów Bode dla obu badanych stopów, ale także tendencję do występowania procesów dyfuzyj-

and a phase angle close to 0°, and the second one - in the low and middle frequency range - where the spectra displayed a linear slope of about -1 and the phase angles approached -90° (FIG. 5). The Bode plots at this potential exhibited behaviour typical of thin passive films, illustrated by a phase angle close to -90° over a wide frequency range. This is a characteristic response of a compact passive oxide capacitance. However, for both alloys, the phase angles tend to decrease at the lowest frequencies, which is in contrast to the phase angle of titanium. This observation indicates the occurrence of diffusion processes in the pores of surface layers.

Comparative investigations in a potential range of -0.8 V to +0.8 V (SCE) revealed differences in the Bode diagrams for each of the tested materials. The results of analysis, presented for two alloys in FIGS. 6 and 7, illustrate a significant dependence of the oxide layer impedance on the dc potentials applied during the measurements.

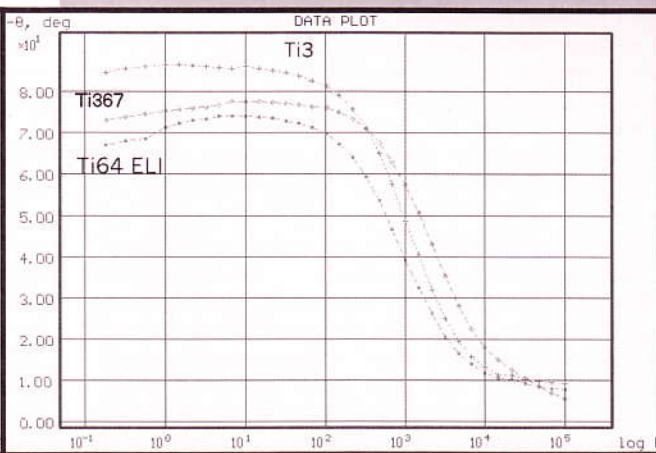
The higher the dc potentials were applied, the higher values of impedance were observed. However, at the highest dc potentials, the increase of impedance seemed to disappear. This might indicate non-linear Mott-Schottky characteristics [9] of the passive layers obtained on the examined alloys. From the results of the investigation it was evident, that alloying elements influenced the passive film formation. Especially, at lower dc potentials of the measurement significant differences between the alloys could be seen. For all the impedance spectra obtained in the whole potential range, from -0.8 V (SCE) to +0.8 V, a capacitive behaviour was observed that was fitted by a simple com-





RYS. 4. Wykresy Bode w 0,9 % NaCl dla badanych stopów anodowanych przy  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  w  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{dc}=0 \text{ V vs SCE}$ ).

FIG. 4. Bode spectra in 0,9 % NaCl for the investigated alloys anodised in at  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  w  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{dc}=0 \text{ V vs SCE}$ ).



RYS. 5. Wykresy Bode w 0,9 % NaCl dla badanych stopów anodowanych przy  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  w  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{dc}=0 \text{ V vs SCE}$ ).

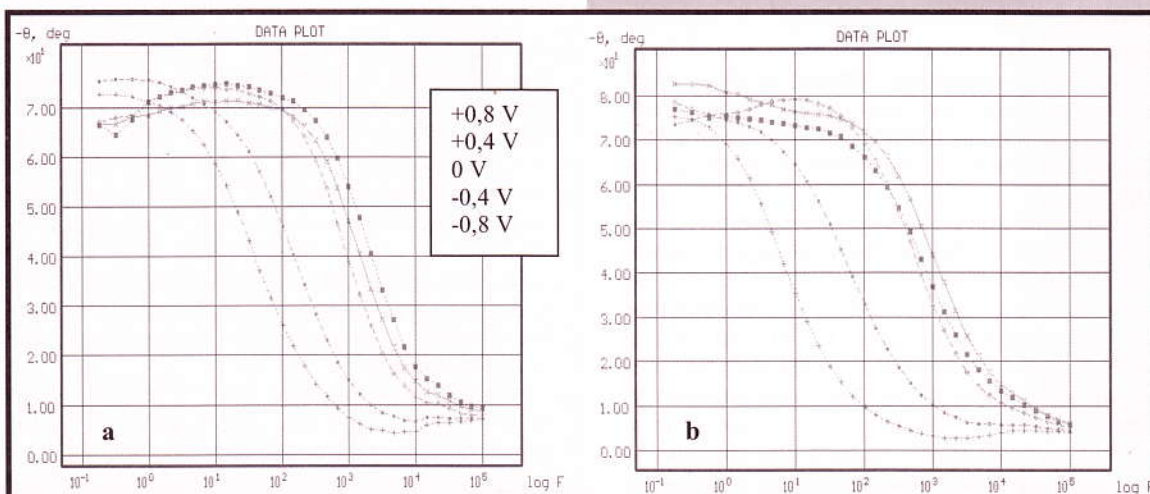
FIG. 5. Bode spectra in 0,9 % NaCl for the investigated alloys anodised in at  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  w  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{dc}=0 \text{ V vs SCE}$ ).

nych w warunkach najwyższych potencjałów, zwłaszcza w przypadku stopu Ti6Al4V ELI (RYS. 6a).

Zaobserwowano (RYS. 7), że wielkości impedancji wzrastały w miarę podwyższania potencjału polaryzacji próbek. Jednakże, tendencja ta zanikała przy potencjałach najwyższych 0,4 i 0,8 V vs NEK, co wskazywałoby na nie-liniową charakterystykę Mott-Schottky warstw powierzchniowych na badanych stopach tytanu [9]. Wyniki badań potwierdziły wpływ pierwiastków stopowych na właściwości warstw pasywnych utworzonych w środowisku kwasu fosforowego. Widoczne jest to szczególnie w pomiarach o niskiej częstotliwości impulsu zakłócającego i przy niskich wartościach polaryzacji prądem stałym (RYS. 6 i 7).

pact passive film model presented in FIG. 8a. At the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  ( $\text{dc}=0 \text{ mV SCE}$ ), most impedance spectra were also fitted with the model presented in FIG. 8b, pointing out the presence of diffusion processes in the layer.

Analysis of the EIS spectra was done by fitting the impedance data using the nonlinear least square fitting procedure, with the quality of fitting estimated by the error distribution versus frequency. The highest capacitance of the passive film was obtained for Ti Grade3, followed by Ti6Al7Nb and Ti6Al4V ELI. This can be explained by the fact that both niobium and vanadium are  $\beta$ -phase stabilisers. As the anodic dissolution in the active-passive state of the two-phase Ti alloys involves selective dissolution of the



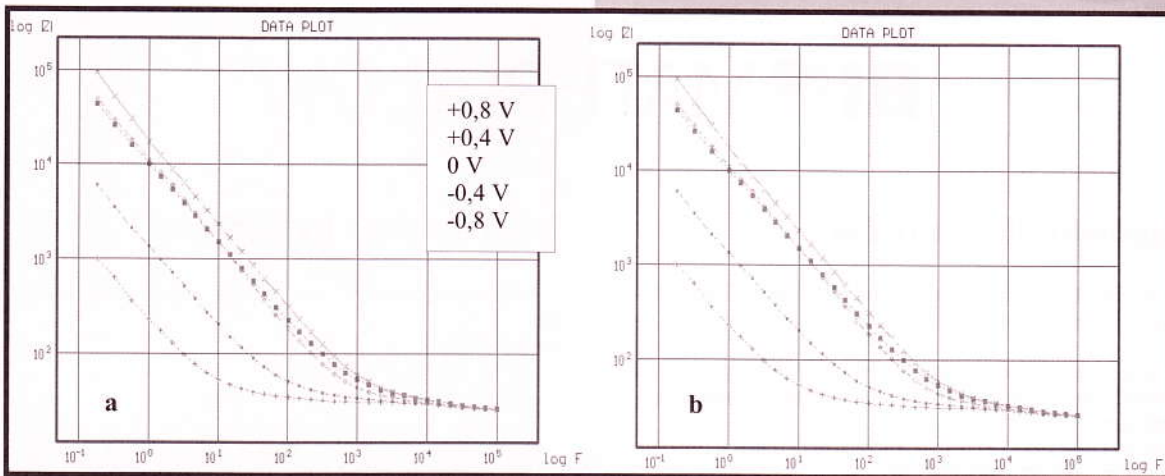
RYS. 6. Wykresy Bode w 0,9 % NaCl przy różnych potencjałach polaryzacji dc (od  $-0,8 \text{ V}$  do  $+0,8 \text{ V vs SCE}$ ) dla Ti6Al4V ELI (a) i Ti6Al7Nb (b) anodowanych w  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ .

FIG. 6. Bode spectra in 0,9 % NaCl at the different dc potentials (from  $-0,8 \text{ V}$  to  $+0,8 \text{ V vs SCE}$ ) for Ti6Al4V ELI (a) and Ti6Al7Nb (b) anodised in  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ .

Wyniki wszystkich pomiarów potwierdziły pojemnościowy charakter otrzymanych warstw, których zachowanie opisać można za pomocą modelu układu zastępczego przedstawionego na RYS. 8a. W warunkach stacjonarnych ( $E_{\text{kor}}$ ) właściwości warstw można również opisać modelem przedstawionym na RYS. 8b, wskazującym występowanie

$\alpha$ -phase and simultaneous enrichment in the  $\beta$ -phase having a higher concentration of V, the accumulation of the noble element on the surface influences the value of passivation current density. The results of impedance measurements for titanium and Ti-based implant alloys are in conformity with the author's earlier findings on the anodis-

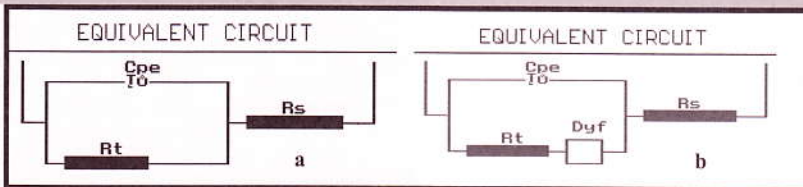




RYS. 7. Wykresy Bode w 0,9 % NaCl przy różnych potencjałach polaryzacji dc (od -0,8 V do +0,8 V vs SCE) dla Ti6Al4V ELI (a) i Ti6Al7Nb (b) anodowanych w 1 M  $H_3PO_4$ .

FIG. 7. Bode spectra in 0,9 % NaCl at the different dc potentials (from -0,8 V to +0,8 V vs SCE) for (a) Ti6Al4V ELI and (b) Ti6Al7Nb anodised in 1 M  $H_3PO_4$ .

oporu procesów dyfuzyjnych. Najwyższą pojemność elektryczną posiadały warstwy pasywne na tytanie, następnie stopie zawierającym niob Ti6Al7Nb i kolejno stopie z wanadem o niskiej zawartości wtrąceń międzywęzłowych Ti6Al4V ELI. Można to wytłumaczyć faktem, że oba pierwiastki: niob i wanad stabilizują fazę  $\beta$ . W trakcie anodowania stopu dwufazowego, przy selektywnym rozpuszczania fazy  $\alpha$ , następuje równoczesne wzbogacenie warstwy wierzchniej w fazę  $\beta$ , bogatszą w wanad i niob. Stopień akumulacji pierwiastków bardziej szlachetnych w warstwie powierzchniowej determinuje jej właściwości korozyjne i impedancyjne. Rezultaty aktualnych badań, zgodne są z wynikami badań impedancyjnych stopu Ti6Al4V anodowanego w roztworze kwasu fosforowego [10-12].



RYS. 8. Układy zastępcze dla warstw pasywnych na tytanie i jego stopach po anodowaniu w  $H_3PO_4$ , a (dc -0,8 V), b (dc=0 V vs SCE).

FIG. 8. Results of the EIS data fitting for Ti-based alloys anodised in  $H_3PO_4$ , a (dc -0,8 V), b (dc=0 V vs SCE).

ing of Ti6Al4V titanium alloy in phosphoric acid [10-12].

## Conclusions

1. Titanium and its alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb anodised in phosphoric acid solutions in the same polarisation conditions showed the influence

of alloying elements on the impedance values of anodic oxide layers obtained in the phosphoric acid solution.

2. The highest capacitance of the passive film was obtained for TiGrade3, followed by Ti6Al7Nb and Ti6Al4V ELI.

3. The EIS method was helpful in establishing the influence of anodising parameters on passive properties of surface layers on the investigated alloys.

## Wnioski

1. Analiza impedancyjna próbek tytanu i jego stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, anodowanych w roztworze kwasu fosforowego w tym samym warunkach polaryzacji, ujawniła wpływ pierwiastków stopowych na właściwości powierzchniowej warstwy pasywnej.

2. Najwyższą pojemnością elektryczną charakteryzowały się warstwy pasywne na tytanie, następnie na stopie Ti6Al7Nb i Ti6Al4V ELI.

3. Metoda impedancyjna okazała się bardzo przydatna w ocenie struktury i charakterystyki korozyjnej cienkich warstw tlenkowych na badanych stopach o zastosowaniu biomedycznym.

## Pismienictwo

## References

- [1] J. Lausma et.al. Applied Surface Science 45 (1990) 189-200.
- [2] A. Fini et. al. Biomaterials, 20 (17) (1999) 1587-1594.
- [3] C. V D'Alkaine et. al. Corr.. Sci., 34, (1), (1993) 109-149.
- [4] J. Livage, et. al. J. Non-Cryst. Solids, 147/148, (1992), 18-23.
- [5] K. E. Heusler: Corr. Sci. 29 (1989) 131.
- [6] J. Banas: Electrochimica Acta, 32, 6 (1987) 871.
- [7] H. Luckey, F. Kubli: Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM 796, 1981
- [8] C. V. D'Alkaine, M. A. Santanna: J. Electroanal. Chem., 457, 1-2 (1998) 5-21.
- [9] Eung-Jo Lee, Su-Pyung: J. Appl. Electrochem., 22 (1992) 156-160.
- [10] Krasicka-Cydzik E.: Proceed. 10th Intern. Sci. Conf., Žilina, Slovak Republic, 1998.
- [11] Krasicka-Cydzik E.: Biomaterials Engineering ( Inżynieria Biomateriałów), 7 (1999) 42.
- [12] Krasicka-Cydzik E.: Ochrona przed Korozją, XLII, 18-52 (1999).



## Wskazówki dla autorów

Prace do opublikowania w czasopiśmie "Inżynieria Biomateriałów" będą przyjmowane wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski.

Prosimy je nadsyłać na dyskietkach wyłącznie w formacie Word 6.x (lub wyższy) wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.

Możliwe jest również dołączanie ilustracji w różnych formatach grafiki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

### Rozmiar artykułu:

- przeglądowego i pracy oryginalnej - do 10 stron standardowego maszynopisu,
- komunikatu - do 5 stron,
- noty technicznej - do 3 stron

Obowiązuje układ jednostek SI.

Rysunki, tabele i równania powinny być kolejno ponumerowane.

### Struktura artykułu:

- streszczenie (do 200 słów),
- słowa kluczowe (3-10 słów),
- wprowadzenie,
- materiał i metodyka,
- wyniki,
- dyskusja,
- wnioski,
- piśmiennictwo (wg systemu Harvard).

Odnosniki literaturowe w tekście należy podawać jako kolejne liczby arabskie w nawiasach kwadratowych.

Piśmiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w nawiasach okrągłych i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skróty tytułów czasopism należy unikać bądź podawać zgodnie z Chemical Abstract. Cytując książki należy podawać numery odpowiednich rozdziałów.

Nie przewiduje się wypłacania honorariów autorskich.

Prace należy nadyłać na adres:

Redakcja "Inżynieria Biomateriałów"  
Akademia Górniczo - Hutnicza  
Katedra Ceramiki Specjalnej  
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3  
fax. (48-12) 633-46-30  
tel. (48-12) 617-24-62  
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

## Warunki prenumeraty

Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie przyjmuje zamówienia na prenumeratę, która może obejmować dowolny okres, w którym wydawane są kolejne zeszyty. Zamawiający otrzyma zaprenumerowane zeszyty począwszy od daty dokonania wpłaty. Zamówienia wstecz będą realizowane w miarę posiadanych zapasów.

### Realizacja zamówienia

Warunkiem realizacji zamówienia jest otrzymanie z banku potwierdzenia dokonania wpłaty przez prenumeratora.

### Konto

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów  
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3  
Bank Śląski S.A. O/Kraków,  
nr rachunku 10501445-1200856001

Należy podać swój adres, tytuł czasopisma, okres prenumeraty i liczbę zamawianych egzemplarzy.

### Opłata

roczna - 48.- zł

## Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office

"Engineering of Biomaterials"

University of Mining and Metallurgy,

Special Ceramics Department,

Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland

fax. (48-12) 633-46-30, tel. (48-12) 617-24-62,

e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Texts should be delivered on a 3.5-inch diskette, accompanied by a printout (with a double spacing) including drawings, photographs, tables etc. Recommended is IBM-compatible MS format, e.g. Word 6.x (or higher). Illustrations can be enclosed on diskettes in the formats: .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

### Advised paper length is:

- review papers and accounts of original unpublished research - up to 10 pages (standard manuscript pages);
- short communications - up to 5 pages;
- technical notes - up to 3 pages.

SI units should be used in the text.

Figures, Tables and Equations should be numbered in corresponding consecutive series of the Arabic numbers.

### Layout of the paper should be the following:

- Abstract (up to 200 words)
- Key words (3-10 words)
- Introduction
- Materials and Methods
- Results
- Discussion
- Conclusions
- References

References should be made in the text by using consecutive Arabic numbers in brackets. Full references (including author's surname and abbreviated names, title of the paper, title of the journal, volume, year in parenthesis and pages) should be given in a list at the end of the paper. Abbreviations of journal titles should be avoided or used in accordance with those listed in Chemical Abstracts. Whenever a book is cited, the number of the relevant chapter should be given.

The journal makes no page charges.

## Subscription terms

Subscription orders should be addressed to the Polish Society for Biomaterials in Kraków.

The ordered issues will be delivered consecutively starting from the date of payment, acknowledged by the bank.

Earlier issues will be supplied if available.

### Subscription rates:

12 months - 48,0 zł

6 months - 24,0 zł

### Payment should be made to:

Polish Society for Biomaterials,

Al. Mickiewicza 30/A-3,

30-059 Kraków, Poland

Bank Śląski S.A. O/Kraków,

account no. 10501445-1200856001

It is requested to quote the subscriber's name, title of the journal, desired subscription period and number of the ordered copies.



## POWŁOKI WĘGLOWE FORMOWANE METODAMI JONOWYMI DLA CELÓW ENDOPROTETYKI STAWU BIODROWEGO. BADANIA WSTĘPNE

Bogusław Rajchel\*, Janusz Otfinowski\*\*, Barbara Czajkowska\*\*\*, Lucyna Jaworska\*\*\*\*, Edward Wantuch\*\*\*\*\*, Barbara Petelenz\*, Tadeusz Burakowski\*\*\*\*\*, Leonard M. Proniewicz\*\*\*\*\*, Stanisława Gąsiorek\*, Marzena Mitura\*, Adam Adamski\*, Bogusław Frańczuk\*\*

\*Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie

\*\*Klinika Traumatologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

\*\*\*Katedra Immunologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

\*\*\*\*Instytut Obróbki Skrawaniem w Krakowie

\*\*\*\*\*Politechnika Krakowska w Krakowie

\*\*\*\*\*Politechnika Radomska w Radomiu

\*\*\*\*\*Katedra Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

### Streszczenie

Zastosowanie supertwardych powłok węglowych dla poprawy własności trybologicznych układu głowka-panewka endoprotezy stawu biodrowego może znacznie wydłużyć okres pracy endoprotezy. Metody jonowe (IBSD, IBAD) [1, 2] umożliwiają formowanie złożonych powłok ochronnych o doskonałej adhezji do podłoża, a poprzez odpowiednią strukturę warstwową powłok formowanych metodami jonowymi można w istotny sposób zmniejszyć naprężenia mechaniczne układu powłoka-podłoże. Własności biochemiczne i mechaniczne powłok formowanych metodami jonowymi silnie zależą od przebiegu słabo poznanych procesów fizycznych zachodzących w trakcie formowania powłok. Celem niniejszej pracy było określenie struktury dwuwarstwowych powłok DLC-SiC oraz DLC-TiC oraz wstępna ocena ich biozgodności w hodowlach makrocząstek i fibroblastów. Wielowarstwowe powłoki formowano dwuwiązkową metodą IBAD na powierzchniach płaskich próbek wykonanych ze stali lub ze stopu Ti-Al-V. Strukturę warstwową uformowanych powłok badano metodą RBS. Odporność korozyjną uformowanych powłok oceniono jako dobrą, a stopień przeżywalności komórek hodowanych na powierzchni próbek był wysoki.

Słowa kluczowe: Twarde powłoki węglowe, powłoki diamentopodobne, węglík krzemu, węglík tytanu, endoprotezy stawu biodrowego, metoda IBAD, metoda RBS.

[Inżynieria Biomateriałów, 14, (2001), 3-6]

## DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS FORMED BY IONIC METHODS FOR POTENTIAL USE IN HIP JOINT ENDOPROSTHESES. PRELIMINARY STUDIES

Bogusław Rajchel\*, Janusz Otfinowski\*\*, Barbara Czajkowska\*\*\*, Lucyna Jaworska\*\*\*\*, Edward Wantuch\*\*\*\*\*, Barbara Petelenz\*, Tadeusz Burakowski\*\*\*\*\*, Leonard M. Proniewicz\*\*\*\*\*, Stanisława Gąsiorek\*, Marzena Mitura\*, Adam Adamski\*, Bogusław Frańczuk\*\*

\*Institute of Nuclear Physics, Cracow

\*\*Department of Traumatology Collegium Medicum, Jagiellonian University, Cracow

\*\*\*Department of Immunology Collegium Medicum, Jagiellonian University, Cracow

\*\*\*\*Machining Institute, Cracow

\*\*\*\*\*Technical University, Cracow

\*\*\*\*\*Technical University, Radom

\*\*\*\*\*Department of Chemical Physics Jagiellonian University, Cracow

### Abstract

Super-hard carbon coatings improve tribological properties of the head/cup system in the hip joint prostheses, and essentially extend their working time. The ionic methods (IBSD, IBAD) [1, 2] allow obtaining complex protective coatings with perfect adhesion to the substrate. Mechanical stresses on the substrate-coating interface can be minimized by applying appropriate layer structures. Biochemical and mechanical properties of coatings formed by the



ionic methods strongly depend on, not fully understood, physical processes taking place upon deposition. The objective of this work was to determine the structure of the double-layer DLC-SiC and DLC-TiC coatings and to assess their biocompatibility in the macrophag and fibroblast cultures. The multilayer coatings were formed by a dual-beam IBAD method on flat surfaces of samples of stainless steel or Ti-Al-V alloy, and their layer structure was investigated by the RBS method. The resistance to chemical corrosion turned out good and the survival rate of cells cultured on the coated surfaces was high.

Key words: Hard carbon coatings, DLC, SiC, TiC, hip joint endoprotheses, IBAD, RBS.  
[Engineering of Biomaterials, 14, (2001), 3-6]

#### ZMIANY STRUKTURY CHEMICZNEJ WYSOKO-CZĄSTECZKOWEGO POLIETYLENU (UHMWPE) W IMPLANTOWANYCH ENDOPROTEZACH STAWU BIODROWEGO

Janusz Otfinowski\*, Joanna Kowal\*\*, Barbara Czajkowska\*\*\*\*, Anna Więcek\*\*, Andrzej Pawelec\*\*\*, Bogusław Frańczuk\*

\* Klinika Traumatologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

\*\* Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

\*\*\* Klinika Ortopedii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

\*\*\*\* Zakład Immunologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

[Inżynieria Biomateriałów, 14, (2001), 7-9]

#### CHANGES IN CHEMICAL STRUCTURE OF ULTRA-HIGH MOLECULE POLYETHYLENE (UHMWPE) IN HIP IMPLANTS

Janusz Otfinowski\*, Joanna Kowal\*\*, Barbara Czajkowska\*\*\*\*, Anna Więcek\*\*, Andrzej Pawelec\*\*\*, Bogusław Frańczuk\*

\* Department of Traumatology Collegium Medicum, Jagiellonian University

\*\* Department of Physical Chemistry and Electrochemistry Faculty of Chemistry, Jagiellonian University

\*\*\* Department of Orthopaedics Collegium Medicum, Jagiellonian University

\*\*\*\* Department of Immunology Collegium Medicum, Jagiellonian University

{Engineering of Biomaterials, 14, (2001), 7-9]

#### OKO Z WSZCZEPIONĄ KERATOPROTEZĄ W OBRAZIE BIOMIKROSKOPII ULTRADŹWIĘKOWEJ

Bożena Kamińska-Olechnowicz, Rafał Leszczyński, Ewa Dworeńko-Dworkin, Grażyna Piątek-Koronowska, Anna Sośnierz-Jupowiecka

I Katedra i Klinika Okulistyczna Śląska Akademia Medyczna w Katowicach

Streszczenie

Celem badań była ocena możliwości zastosowania biomikroskopii ultradźwiękowej (UBM) w diagnostyce oczu z wszczepioną keratoprotezą typu Fiodorowa-Zujewa.

Słowa kluczowe: keratoproteza, biomikroskopia ultradźwiękowa, powikłania

[Inżynieria Biomateriałów, 14, (2001), 10-13]

#### EYE WITH IMPLANTED KERATOPROSTHESIS IN ULTRASOUND BIOMICROSCOPY

Bożena Kamińska-Olechnowicz, Rafał Leszczyński, Ewa Dworeńko-Dworkin, Grażyna Piątek-Koronowska, Anna Sośnierz-Jupowiecka

I Department of Ophthalmology Silesian Academy of Medicine, Katowice



## Abstract

Objective of the study is to assess the applicability of the ultrasound biomicroscopy (UBM) in diagnosis of the eyes with the implanted Fiodorov-Zujev's keratoprosthesis.

Key words: keratoprosthesis, ultrasound biomicroscopy, complications

[Engineering of Biomaterials, 14, (2001), 10-13]

## ANALIZA KLINICZNA I BIOMECHANICZNA OSTEOTOMII WALGIZUJĄCEJ "MINUS" WYKONYWANEJ W ODCINKU MIĘDZYWIĘZADŁOWYM PISZCZELI

Andrzej Pozowski\*, Krzysztof Ścigała\*\*

\*Specjalistyczny Rehabilitacyjno Otopedyczny Zespół Opieki Zdrowotnej we Wrocławiu

\*\*Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu

[Inżynieria Biomateriałów, 14, (2001), 14-21]

## CLINICAL AND BIOMECHANICAL ANALYSIS OF MINUS VALGIZATION OSTEOTOMY PERFORMED IN THE INTERLIGAMENTOUS SEGMENT OF TIBIAL BONE

Andrzej Pozowski\*, Krzysztof Ścigała\*\*

\*Specjalistyczny Rehabilitacyjno Otopedyczny Zespół Opieki Zdrowotnej we Wrocławiu

\*\*Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu

[Engineering of Biomaterials, 14, (2001), 14-21]

## NOWY MATERIAŁ DLA LARYNGOLOGII

Marta Błażewicz, Stanisław Błażewicz, Bożena Konieczna, Elżbieta Pamuła

Katedra Ceramiki Specjalnej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

### Streszczenie

Praca niniejsza obejmuje wyniki badań nad opracowaniem nowego biomateriału kompozytowego z zastosowaniem w operacjach rekonstrukcyjnych krtani. Do wykonania kompozytu wybrano biozgodne składniki, a mianowicie polisulfon i włókna węglowe. Opracowano trzy materiały warstwowe o zróżnicowanej budowie powierzchni i różnych właściwościach mechanicznych, spośród których wybrano jeden i poddano go ocenie stosując spektroskopię w podczerwieni FTIR oraz mikroskopię skaningową. Przydatność tego materiału zweryfikowały badania na zwierzętach doświadczalnych.

[Inżynieria Biomateriałów, 14, (2001), 21-26]

## NEW MATERIAL FOR LARYNGOLOGY

Marta Błażewicz, Stanisław Błażewicz, Bożena Konieczna, Elżbieta Pamuła

Department of Advanced Ceramics University of Mining and Metallurgy, Cracow

### Abstract

This paper presents the results of investigations aimed at the development of a new composite biomaterial for the reconstructive surgery of larynx. The composite has been designed from biocompatible components, namely polysulphone and carbon fibres. Three materials have been elaborated, all with a layered structure, differing in surface composition and in mechanical properties. One of them has been selected for the evaluation by means of FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy. The usefulness of this material has been tested on experimental animals.

[Engineering of Biomaterials, 14, (2001), 21-26]

## BADANIA IMPEDANCYJNE TYTANU I JEGO WYBRANYCH STOPÓW IMPLANTOWYCH

Elżbieta Krasicka-Cydzik

Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa,

Politechnika Zielonogórska w Zielonej Górze



## Streszczenie

W pracy przedstawiono badania impedancyjne tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb po anodowaniu w roztworze kwasu fosforowego. Testy impedancyjne prowadzono w symulowanym roztworze soli fizjologicznej w temperaturze 298K. Próbki poddano polerowaniu na połysk lustrzany, następnie anodowaniu galwanostatycznemu w 1 M roztworze H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, przy gęstości prądowej 0,4 Am<sup>-2</sup> w czasie 900 s. W pomiarach impedancyjnych wykorzystywano impuls zakłócający ac=10 mV w zakresie częstotliwości od 0,18 Hz do 105 Hz, przeprowadzając testy dla różnych wartości potencjału stałego mieszczącego się w zakresie od -0,8 V do +0,8 V vs NEK (nasycona elektroda kalomelowa). Tytan i dwa jego implantowe stopy wykazały dobre właściwości pasywne otrzymanych warstw anodowych. Badania wykazały zróżnicowane wielkości impedancji warstw powierzchniowych badanych materiałów ujawniające wpływ składu chemicznego na przebieg procesu anodowania.

[Inżynieria Biomateriałów, 14, (2001), 27-31]

## IMPEDANCE BEHAVIOUR OF TITANIUM AND ITS BIOMEDICAL ALLOYS ANODISED IN H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Elżbieta Krasicka-Cydzik

Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa, Politechnika Zielonogórska

### Abstract

The impedance behaviour of Ti and the Ti-based biomedical implant alloys, Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb, after anodising treatment in the phosphoric acid solutions was studied in a simulated physiological solution at the temperature of 298K. Specimens were polished to mirror finish and anodised at 0.4 Am<sup>-2</sup> current density in 1M phosphoric acid solutions and then examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.9 % NaCl solution, at different dc potentials within the range -0.8 , +0.8 V vs SCE, with ac impulse of 10 mV, in the frequency range between 0.18 Hz and 105 Hz. Ti and two Ti-based alloys exhibited good passivity after the anodising. The experiments revealed the effect of alloy composition on impedance response of the investigated materials.

[Engineering of Biomaterials, 14, (2001), 27-31]