

## ADHEZJA WARSTW SiO<sub>2</sub> NANIESIONYCH METODĄ ALD I ZOL-ŻEL NA STAL 316LVM

MARCIN BASIAGA<sup>1\*</sup>, WITOLD WALKE<sup>1</sup>, ANITA KAJZER<sup>1</sup>,  
WOJCIECH KAJZER<sup>1</sup>, MARCIN STASZUK<sup>2</sup>, PRZEMYSŁAW KURTYKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I INŻYNIERII WYROBÓW MEDYCZNYCH,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,  
UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72, 44-800 ZABRZE

<sup>2</sup> INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,  
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,  
KONARSKIEGO 18, 44-100 GLIWICE

\* E-MAIL: MARCIN.BASIAGA@POLSL.PL

### Streszczenie

Celem prezentowanej pracy była ocena przydatności stosowania warstw SiO<sub>2</sub> naniesionych dwiema metodami Atomic Layer Depositon (ALD) i zol-żel na podłoże ze stali 316LVM stosowanej na implanty w układzie sercowo-naczyniowym. Do badań wycięto stal austenityczną 316LVM i poddano ją następującym modyfikacją powierzchni: polerowanie elektrochemiczne, pasywacja chemiczna, naniesienie warstw SiO<sub>2</sub> zarówno metodą ALD, jak i zol-żel. Wymienione metody są obecnie najczęściej stosowane w przypadku nanoszenia warstw powierzchniowych na implanty. W ramach oceny przydatności zaproponowanych metod modyfikacji powierzchni analizowanej stali autorzy pracy przeprowadzili badania własności mechanicznych, elektrochemicznych oraz fizycznych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że niezależnie od metody nanoszenia zaobserwowano korzystny wpływ warstwy SiO<sub>2</sub> na badane własności w porównaniu do stanu wyjściowego. Ponadto stwierdzono, że najkorzystniejszym zespołem własności mechanicznych, elektrochemicznych i fizycznych charakteryzuje się warstwa SiO<sub>2</sub> naniesioną metodą ALD. Tak naniesiona warstwa charakteryzowała się większą siłą krytyczną powodującą delaminację warstwy, większą odpornością na korozję wżerową oraz większym kątem zwilżania wodą (charakter hydrofobowy), co w przypadku implantów stosowanych w układzie krwionośnym jest zjawiskiem pożądanym, ponieważ wymagana jest mała adsorpcja białek, która ogranicza proces krzepnięcia krwi. Zaproponowanie odpowiednich wariantów obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem metody ALD oraz zol-żel ma perspektywiczne znaczenie i przyczyni się do opracowania warunków technologicznych o sprecyzowanych parametrach wytwarzania powłok tlenkowych na implantach stosowanych w układzie sercowo-naczyniowym.

**Słowa kluczowe:** SiO<sub>2</sub>, ALD, zol-żel, 316LVM, własności mechaniczne i elektrochemiczne

[Inżynieria Biomateriałów 141 (2017) 13-19]

## ADHESION OF SiO<sub>2</sub> LAYERS DEPOSITED BY MEANS OF SOL-GEL AND ALD METHODS ON 316LVM STEEL

MARCIN BASIAGA<sup>1\*</sup>, WITOLD WALKE<sup>1</sup>, ANITA KAJZER<sup>1</sup>,  
WOJCIECH KAJZER<sup>1</sup>, MARCIN STASZUK<sup>2</sup>, PRZEMYSŁAW KURTYKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> DEPARTMENT OF BIOMATERIALS AND MEDICAL DEVICES  
ENGINEERING, FACULTY OF BIOMEDICAL ENGINEERING,  
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72, 44-800 ZABRZE, POLAND

<sup>2</sup> INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,  
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
UL. KONARSKIEGO 18, 44-100 GLIWICE, POLAND

\* E-MAIL: MARCIN.BASIAGA@POLSL.PL

### Abstract

The aim of this study was to evaluate the usefulness of SiO<sub>2</sub> layers deposited by two methods - atomic layer deposition (ALD) and sol-gel, on the surface of stainless steel 316LVM used in application of cardiovascular implants. In assessing the suitability of the proposed methods to modify surfaces of the analysed steel, authors carried out tests of mechanical, electrochemical and physical properties. The austenitic steel 316LVM was chosen and subjected to the following surface modifications: electrochemical polishing, chemical passivation and application of the SiO<sub>2</sub> layer using both methods - ALD and sol-gel. These methods were proposed for research, because they are most commonly used in the case of applying surface layers to implants. Based on the obtained results, it was observed that regardless of the method of application, the SiO<sub>2</sub> layer has beneficial effect on examined properties compared to control. Moreover, it was found that the SiO<sub>2</sub> layer deposited by ALD is characterized by the most preferred combination of mechanical, physical and electrochemical properties. The layer obtained by this method is characterized by a higher critical force, which causes delamination of the layers, higher resistance to pitting corrosion and higher water contact angle (hydrophobic character), which is a desirable phenomenon in the case of implants used in the circulatory system, resulting in lower adsorption of proteins and blood clotting. Proposing of suitable variants of surface treatment using the ALD and sol-gel methods is of perspective importance. It will contribute to the development of technological conditions with specified parameters for the production of oxide coatings on implants used in the cardiovascular system.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub>, ALD, sol-gel, 316LVM, mechanical and electrochemical properties

[Engineering of Biomaterials 141 (2017) 13-19]

W dzisiejszych czasach, w których świadomość istoty krążenia krwi w organizmie dla utrzymania stanu zdrowia jest ogromna, dąży się do opracowywania nowych oraz rozwijania już istniejących metod profilaktyki zdrowotnej, jak również leczenia patologii w obrębie tego układu. Wieleletnie obserwacje mechanizmów pracy układu krążenia, a także liczne badania prowadzone przez lekarzy przy ścisłej współpracy inżynierów pozwoliły na modelowanie struktur i procesów biologicznych związanych z krążeniem. Dzięki temu uzyskano szerokie możliwości prowadzenia testów pracy całego układu i symulowania sytuacji patologicznych, na podstawie których opracowano szereg implantów oraz metod zabiegowych przywracających stan normalny w organizmie lub maksymalnie do niego zbliżony. Obecnie stosuje się różnorodne metody leczenia dysfunkcji układu sercowo-naczyniowego, m.in. leczenie implantologiczne. Popularną, jeśli chodzi o zastosowanie, grupę wyrobów implantowanych stanowią stenty naczyniowe [1-3]. Ich użycie pociąga jednak za sobą dwa zasadnicze problemy związane z wykrzepianiem i restenozą. W celu ograniczenia tych niekorzystnych procesów wskazuje się kształtowanie własności fizykochemicznych warstwy powierzchniowej implantów. Do tej pory nie osiągnięto jednak w tej dziedzinie w pełni zadowalających efektów [3]. W literaturze niewiele miejsca poświęca się roli procesu obróbki powierzchniowej biomateriału metalowego. W ramach pracy zaproponowano nanoszenie warstw krzemionkowych, ponieważ w zależności od metody nanoszenia, jak również parametrów, cechują się m.in.: dobrą przyczepnością do metalicznego podłoża, bardzo wysoką biotolerancją oraz zwiększoną odpornością korozyjną w porównaniu do materiału niepokrytego [4,5]. Dane literaturowe wskazują na szereg niezdefiniowanych zjawisk towarzyszących wytwarzaniu powłok tlenkowych z udziałem krzemu na powierzchniach biomateriałów metalowych [6]. Wciąż nierozwiązanym problemem pozostaje dobór odpowiednich parametrów wytwarzania powłok, jak i kompleksowych badań pokazujących pełną charakterystykę ich zachowania w warunkach implantacji oraz długotrwałego kontaktu ze środowiskiem tkankowym podczas użytkowania implantu. W ostatnich latach coraz częstszym obiektem zainteresowania badaczy zajmujących się modyfikacją biomateriałów metalowych stały się warstwy tlenkowe nanoszone w procesach zol-żel czy Atomic Layer Deposition (ALD) [7-9]. Podstawową zaletą tych metod jest możliwość otrzymania powłok w niskich temperaturach. Dlatego też autorzy pracy zaproponowali porównanie wybranych własności użytkowych zmodyfikowanej powierzchniowo stali 316LVM poprzez naniesienie warstwy SiO<sub>2</sub> dwiema metodami ALD i zol-żel.

## Materiały i metody

Do badań wytypowano stal Cr-Ni-Mo (typu 316LVM) w postaci krążków o średnicy  $d = 14$  mm. Próbkę poddano obróbce powierzchniowej obejmującej następujące procesy: polerowania elektrochemicznego oraz pasywacji chemicznej. Polerowanie elektrochemiczne prowadzono w kąpeli na w mieszaninie kwasu siarkowego i fosforowego aż do momentu uzyskania chropowatości powierzchni  $Ra < 0,16 \mu\text{m}$  zalecanej dla implantów. Następnie próbki poddano procesowi pasywacji chemicznej w 40% kwasie azotowym. Są to podstawowe etapy kształtowania własności użytkowych biomateriałów metalowych stosowanych na implanty o zminiaturyzowanych cechach geometrycznych. Następnie na tak przygotowane próbki nanoszono warstwę SiO<sub>2</sub> dwiema metodami: ALD i zol-żel. Warstwę SiO<sub>2</sub> metodą zol-żel naniesiono przy następujących parametrach procesu:  $T = 430^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  min,  $v = 2,5$  cm/min.

## Introduction

Nowadays, the aim is to develop new and improve existing methods of preventive health care as well as the treatment of cardiovascular pathologies. Most likely it is caused by increasing awareness of the importance of blood circulation to remain in good health. Long term observation of the operating circulatory system phenomena, as well as the research cooperation of doctors and engineers allowed for modelling of structures and biological processes associated with blood circulation. There are various methods of treatment of cardiovascular system disorders currently used, including surgical implantation. The coronary stents are the most common group of implants in terms of application [1-3]. However, their use entails two fundamental problems associated with clotting and restenosis. The designing of physical and chemical properties of the surface layer of the implants is indicated in order to reduce these negative processes. In this field the completely satisfactory results still have not been achieved. In the literature, little space is devoted to the role of the surface modification process of metallic biomaterials [3]. As part of this work the application of silica layer was proposed due to the fact that depending on the methods and parameters, it is characterized by: good adhesion to the metallic substrates, very high biotolerance and increased corrosion resistance in comparison to uncoated materials [4-5]. The literature indicated a number of not defined phenomena during producing oxide coatings containing silicon on the surface of metallic biomaterials [6]. There are still many unresolved issues such as selection of appropriate parameters of coating technology and comprehensive study demonstrating full characterization of their behaviour under conditions of implantation and prolonged contact with the tissue environment during use of the implant. In recent years, the oxide layers deposited in sol-gel processes or Atomic Layer Deposition (ALD) are more frequent as an object of interest by many researchers developing the modification of metallic biomaterials [7-9]. The main advantage of these methods is the possibility of obtaining coatings at low temperatures. Therefore, the authors propose a comparison of selected functional properties of the modified surface of steel 316LVM by applying a layer of SiO<sub>2</sub> by two methods: sol-gel and ALD.

## Materials and Methods

Samples of stainless steel Cr-Ni-Mo (LVM 316) in the form of discs with a diameter  $d = 14$  mm were chosen for studies. Then the surface treatment was conducted, which consisted of the following processes: electrochemical polishing and chemical passivation. Electrochemical polishing was carried out in phosphoric and sulfuric acids bath until obtaining a surface roughness of  $Ra < 0.16 \mu\text{m}$  recommended for implants. Then the samples were subjected to chemical passivation in 40% nitric acid. These are the basic stages of development of functional properties of metallic biomaterials used for miniaturized implants. Then so-prepared samples were subjected to SiO<sub>2</sub> layer application using two methods: ALD and sol-gel. A layer of SiO<sub>2</sub> using sol-gel method was applied with the following process parameters:  $T = 430^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  min,  $v = 2.5$  cm/min.

Stosowanym w badaniach prekursorem krzemionki był tetraetoksylan  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tzw. TEOS i tetrametoksylan  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , tzw. TMOS. Pozostałe składniki wyjściowe zawierały alkohol etylowy (EtOH) i wodę. Jako katalizator zastosowano kwas solny [10]. Z kolei warstwę  $\text{SiO}_2$  metodą ALD naniesiono przy parametrach: 2000 cykli i  $T = 300^\circ\text{C}$ . Stosowanym prekursorem w tym przypadku był Tris(dimethylamino)silan  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SiH}$  (TDMAS) i  $\text{O}_3$ . Parametry procesu nanoszenia warstwy  $\text{SiO}_2$  zarówno metodą zol-żel, jak i ALD wytypowano na podstawie wcześniejszych badań autorów pracy [10], które wykazały zbliżoną grubość warstwy  $\text{SiO}_2$  (ok. 200 nm). W końcowym etapie tak przygotowane próbki poddano procesowi sterylizacji parowej w autoklawie w temperaturze  $T = 134^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu  $p = 2,1$  bar przez czas  $t = 12$  min.

W celu oceny przydatności stosowania analizowanych warstw w ramach pracy przeprowadzono badania własności mechanicznych, elektrochemicznych oraz fizycznych zmodyfikowanej powierzchniowo stali 316LVM.

W ramach oceny własności mechanicznych przeprowadzono badania przyczepności analizowanych warstw do podłoża z wykorzystaniem metody zarysowania (scratch test) [11]. Test polegał na wykonaniu rysy z wykorzystaniem penetratora – stożka diamentowego Rockwella – przy stopniowym wzroście siły normalnej obciążającej ten penetrator. Siła krytyczna, będąca miarą adhezji, to najmniejsza siła normalna powodująca utratę adhezji powłoki z podłożem. Do oceny wartości siły krytycznej  $L_c$  posłużył zapis zmian sygnałów emisji akustycznej, siły tarcia i współczynnika tarcia oraz obserwacje mikroskopowe wykonane na mikroskopie świetlnym stanowiącym integralną część platformy. Badania wykonano przy narastającej sile obciążającej  $F_c = 0,03\div 30$  N i przy następujących parametrach pracy: szybkość obciążania  $v_s = 10$  N/min, prędkość przesuwu stolika  $v_t = 10$  mm/min, długość rysy  $l = 3$  mm.

Dodatkowo w ramach oceny własności elektrochemicznych przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną rejestrując krzywe polaryzacji. Badanie przeprowadzono zgodnie z zaleceniami normy ASTM F2129 [12]. Stanowisko pomiarowe składało się z potencjostatu VoltaLab PGP201, elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa SCE typu KP-113), elektrody pomocniczej (elektroda platynowa typu PtP-201), anody (badana próbka) oraz komputera PC wraz z oprogramowaniem VoltaMaster 4. Badania korozyjne rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia  $E_{\text{OCP}}$  w warunkach bezprądowych. Krzywe polaryzacji rejestrowano od wartości potencjału początkowego  $E_{\text{pocz}} = E_{\text{OCP}} - 100$  mV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością  $0,167$  mV/s. Na podstawie uzyskanych krzywych wyznaczono potencjał korozyjny  $E_{\text{kor}}$  oraz korzystając z metody Sterna wartość oporu polaryzacyjnego  $R_p$ . Dodatkowo wyznaczono również gęstość prądu korozyjnego  $i_{\text{kor}}$ , którą wyznaczono ze wzoru (1). Badanie to zrealizowano w próbce roztworu (250 ml) - sztucznego osocza w temperaturze  $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ .

$$i_{\text{kor}} = 0,026/R_p \quad (1)$$

Ostatnim etapem badań była ocena własności fizycznych, w ramach których przeprowadzono badania zwilżalności powierzchni. W ramach określenia zwilżalności powierzchni przeprowadzono analizę kątów zwilżania  $\theta$  i swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_s$  (SEP) metodą Owensa-Wendta. Pomiary kąta zwilżania wykonano z użyciem dwóch cieczy: wody destylowanej ( $\theta_w$ ) (prod. Poch S.A.) oraz diiodometanu ( $\theta_d$ ) (prod. Merck sp.z o.o.), każda o objętości  $1,5$   $\mu\text{l}$ , w temperaturze pokojowej na stanowisku badawczym składającym się z goniometru SURFTENS UNIVERSAL firmy OEG oraz komputera z oprogramowaniem SurfTens 4.5 do analizy zarejestrowanego obrazu kropli.

As the silica precursor the tetraethoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - TEOS and tetramethoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  - TMOS were used during the process. The other components included ethyl alcohol (EtOH) and water. Hydrochloric acid was used as a catalyst. In contrast, the  $\text{SiO}_2$  layer using ALD was applied with the parameters: 2000 cycles at  $T = 300^\circ\text{C}$ . In this case a Tris(dimethylamino)silane  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SiH}$  TDMAS and  $\text{O}_3$  were used as precursors. The parameters of the application process of  $\text{SiO}_2$  layer for both methods, ALD and sol-gel, were selected based on previous studies of the authors [10], which showed a similar thickness of the  $\text{SiO}_2$  layer (about 200 nm). In the final stage so-prepared samples were subjected to steam sterilization in an autoclave at a temperature  $T = 134^\circ\text{C}$ , pressure  $p = 2.1$  bar and during time  $t = 12$  min.

In order to assess the suitability of the use of analysed layers, as part of the work the mechanical, physical, and electrochemical properties of the surface-modified steel 316LVM were studied.

The study of the layer adhesion was carried out using scratch test in order to evaluate the mechanical properties of the  $\text{SiO}_2$  layer [11]. The test involved the performance of the scratch on samples surfaces using penetrator – Rockwell diamond cone – with gradually increasing load. The critical force, which is a measure of layer adhesion, is the smallest normal force resulting in the loss of adhesion of the coating to the substrate. The value of the critical force  $L_c$  was determined based on: the record of the changes in acoustic emission signals, the friction force, friction coefficient and microscopic observations performed on light microscopy. The study was performed for increasing load  $F_c = 0.03\text{-}30$  N and the following operational parameters: speed load  $v_s = 10$  N/min, feed rate of the table  $V_t = 10$  mm/min and the length of scratch  $l = 3$  mm.

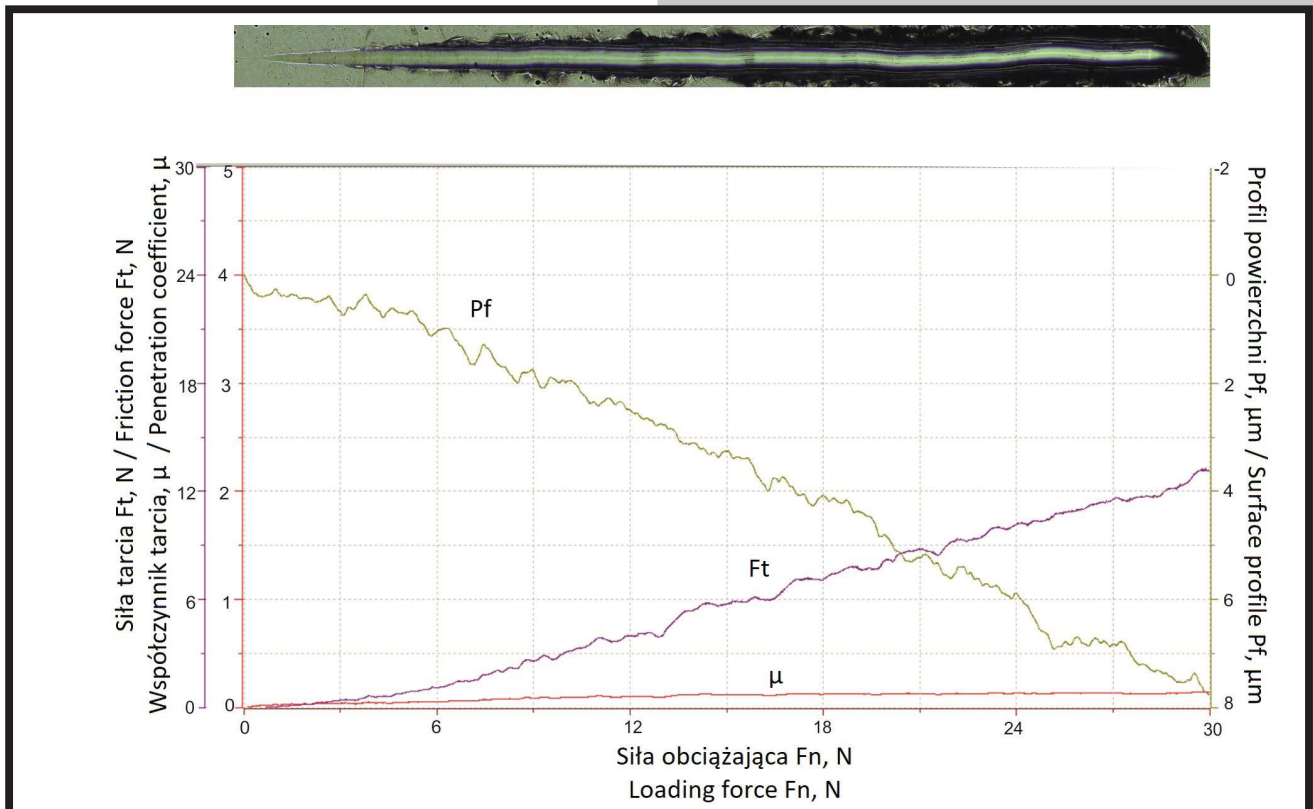
Additionally, the evaluation of the electrochemical properties was carried out, which involved the performance of the research of resistance to pitting corrosion using potentiodynamic method and recording polarization curves. The study was conducted according to the recommendations of ASTM F2129 standard [12]. The test stand consisted of VoltaLab PGP201 potentiostat, reference electrode (saturated calomel electrode SCE type KP-113), the auxiliary electrode (platinum electrode type PtP-201), the anode (the test sample) and a PC with VoltaMaster 4 software. Corrosion tests were initiated from indicating the opening potential  $E_{\text{OCP}}$  with electroless conditions. Polarization curves were recorded beginning from the starting potential  $E_{\text{pocz}} = E_{\text{OCP}} - 100$  mV. The potential change was followed in the direction of the anode at a rate of  $0.167$  mV/s. The corrosion potential  $E_{\text{kor}}$  was determined based on the obtained curves and the resistance polarization  $R_p$  from Stern method. Additionally, the corrosion current density  $i_{\text{kor}}$  was determined from the formula (1) This study was carried out in the sample solution of artificial plasma (250 ml) at a temperature of  $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH} = 7 \pm 0.2$ .

$$i_{\text{kor}} = 0.026/R_p \quad (1)$$

The final stage of the research was to evaluate the physical properties, which contained the surface wettability tests. As a part of this stage the studies of contact angles  $\theta$  and surface free energy  $\gamma_s$  (SEP) were performed with the use of Owens-Wendt method. The contact angle measurements were performed using two liquids: distilled water ( $\theta_w$ ) (prod. Poch S.A.) and diiodomethane ( $\theta_d$ ) (prod. Merck Sp. z o.o.) in drop volume of  $1.5$   $\mu\text{l}$  at room temperature. The tests were made on OEG SURFTENS UNIVERSAL goniometer and SurfTens 4.5 computer software was used to analyse the recorded drop images.

Warstwa musi charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi m.in. wymaganą przyczepnością do materiału podłoża, aby mogła należycie spełniać swoje zadanie. Dlatego też w pierwszej kolejności przeprowadzono badania metodą zarysowania scratch test. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że większą przyczepnością do podłoża ze stali 316LVM charakteryzuje się warstwa  $\text{SiO}_2$  naniesiona metodą ALD. Dla tego przypadku zaobserwowano większą wartość siły krytycznej  $L_{C_2}$  powodującej delaminację warstw, gdzie  $L_{C_2} = 7,8 \text{ N}$ . Z kolei wartość siły dla warstwy naniesionej metodą zol-żel była zdecydowanie mniejsza i wynosiła  $L_{C_2} = 3,5 \text{ N}$  (FIG. 1). Dodatkowo niezależnie od metody nanoszenia warstwy  $\text{SiO}_2$  nie wystąpił sygnał emisji akustycznej, co świadczy o tym, że energia wiązania między powłoką a podłożem była zbyt niska. Ponadto w każdym przypadku zaobserwowano ciągłą plastyczną perforację warstwy.

The layer must be characterized by the appropriate mechanical properties, i.e. the required adhesion to the substrate, in order to properly fulfil its specified task. Therefore, scratch test was performed as the first stage, which allowed to observe that  $\text{SiO}_2$  layer applied by ALD method is characterized by the higher adhesion to 316LVM substrate. In this case, a higher value of the critical force  $L_{C_2}$  was observed, which is responsible for causing delamination of layers and equals  $L_{C_2} = 7.8 \text{ N}$ . Whereas the value of the critical force of the layer applied by sol-gel method was much lower and equals  $L_{C_2} = 3.5 \text{ N}$  (FIG. 1). Additionally, regardless of the applying method of the  $\text{SiO}_2$  layer, there was no acoustic emission signal, which indicates that the binding energy between the layer and the substrate is too low. Furthermore, in any case, the continuous plastic perforation of the layer was observed.



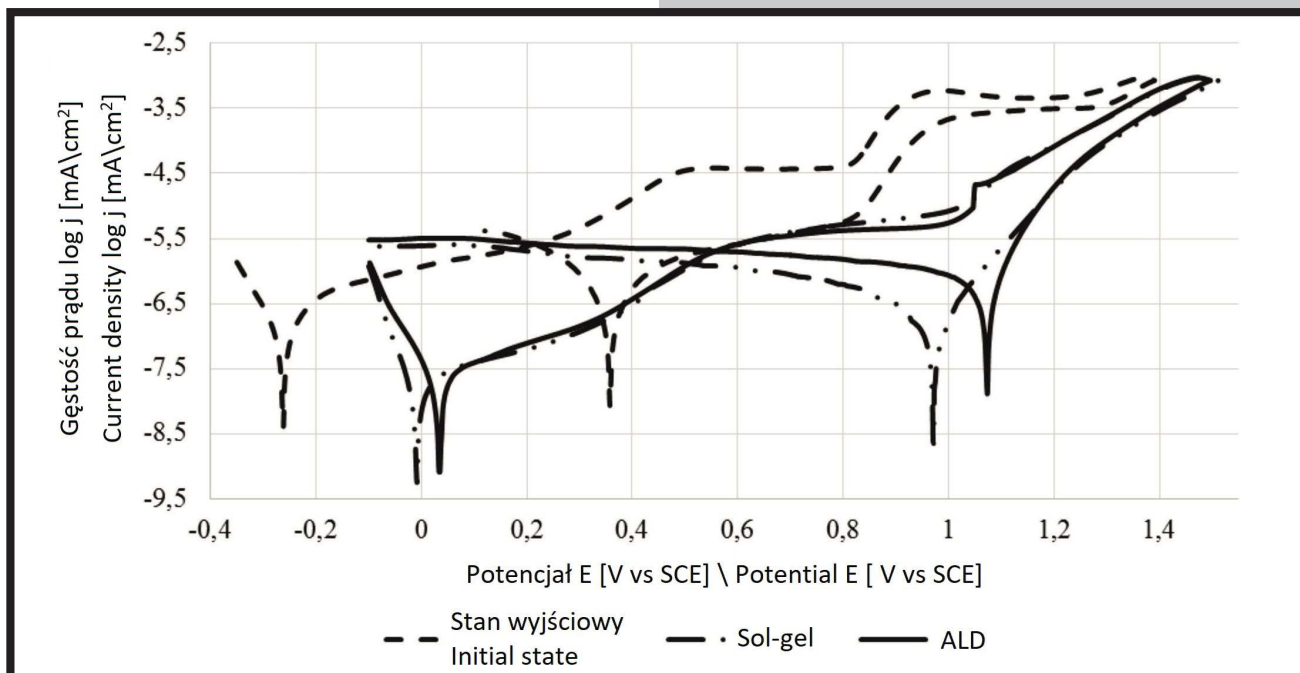
RYS. 1. Przykładowe wyniki adhezji dla próbek z warstwą  $\text{SiO}_2$  naniesioną metodą ALD.  
FIG. 1. Exemplary results for the samples from the adhesion layer of  $\text{SiO}_2$  deposited by ALD.

Wyniki uzyskanych badań potencjodynamicznych przedstawiono w TABELI 1 i na RYS. 2. Analiza uzyskanych w pracy przebiegów krzywych polaryzacji dla próbek w stanie wyjściowym jak i po procesie ALD i zol-żel wykazała brak pętli histerezy oraz występowanie korzystnego, w porównaniu do potencjału przebicia, potencjału transpasywacji (RYS. 2 i TABELA 1) świadczącego o dobrej odporności korozyjnej badanej stali w środowisku sztucznego osocza. Zarówno proces nanoszenia warstwy  $\text{SiO}_2$  metodą ALD, jak i zol-żel w odniesieniu do powierzchni w stanie wyjściowym przyczynił się do korzystnej poprawy odporności korozyjnej i zmniejszenia aktywności badanej powierzchni w środowisku korozyjnym. W szczególności zaobserwowano wzrost wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  oraz oporu polaryzacyjnego  $R_p$ , przy jednoczesnym obniżeniu wartości prądu korozyjnego  $i_{kor}$  (TABELA 1).

The obtained results of potentiodynamic tests are shown in TABLE 1 and FIG. 2. The analysis of the obtained polarization curves for baseline samples and after the application process of  $\text{SiO}_2$  layer using ALD and sol-gel method, showed no hysteresis loop and the presence of favourable transpassivation potential (FIG. 2 and TABLE 1) in comparison to the breakthrough potential, providing good corrosion resistance of this material in artificial plasma. Either, the process of applying the layer of  $\text{SiO}_2$  using ALD and sol-gel method in relation to the surface in the initial state contributed to a preferred improvement of the corrosion resistance and reduction of the activity of tested layers in a corrosive environment. There was observed an increase in corrosion potential  $E_{kor}$  and polarization resistance  $R_p$ , while reducing the corrosion current  $i_{kor}$  (TABLE 1).

TABELA 1. Wyniki badań potencjodynamicznych - wartości średnie.  
TABLE 1. The potentiodynamic test results - average values.

Próbka Sample	$E_{kor}$ , mV	$E_{tr}$ , mV	$R_p$ , $k\Omega \cdot cm^2$	$i_{kor}$ , $\mu A/cm^2$
stan wyjściowy initial state	$-211.7 \pm 63.5$	$1198.5 \pm 12.0$	$221.4 \pm 79.4$	$0.094 \pm 0.011$
ALD	$+15.8 \pm 32.0$	$1262.5 \pm 0.7$	$1075.0 \pm 21.2$	$0.017 \pm 0.005$
zol-żel sol-gel	$-13.7 \pm 22.0$	$1223 \pm 0.6$	$479 \pm 52.4$	$0.054 \pm 0.008$



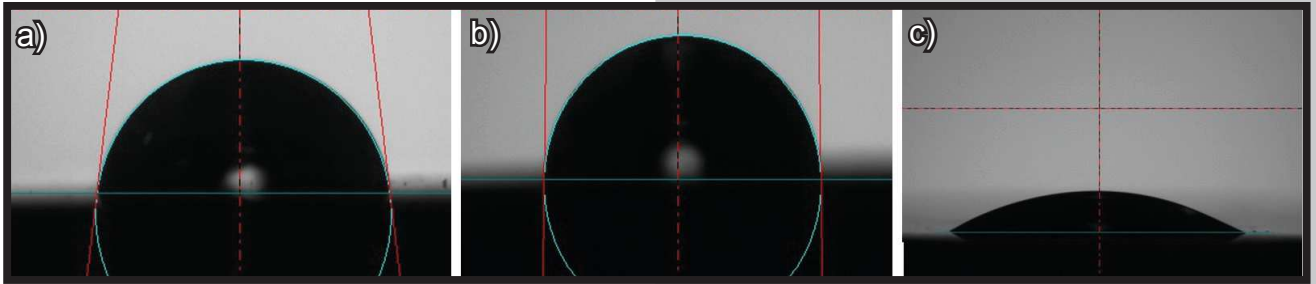
RYS. 2. Krzywe polaryzacji dla zmodyfikowanej powierzchniowo stali 316LVM.  
FIG. 2. Polarization curves for the surface-modified steel 316LVM.

Z kolei autorzy pracy [13] donoszą, że badania implantów ze stali 316LVM zarówno przed jak i po implantacji, których powierzchnia została poddana polerowaniu elektrolitycznemu i pasywacji chemicznej, przeprowadzone w SBF wykazały występowanie pętli histerezy pomiędzy potencjałami przebicia o wartości około  $E_b = 1285$  mV oraz potencjałami repasywacji wynoszącymi około  $E_{cp} = -41$  mV. Z kolei autorzy pracy [10] donoszą, że na odporność korozyjną stali 316LVM z warstwą  $SiO_2$  niekorzystnie wpływa proces sterylizacji zarówno parowej, jak i tlenkiem etylenu przyczyniając się do obniżenia wartości potencjału korozyjnego, oporu polaryzacyjnego i wzrostu gęstości prądu korozyjnego.

Wyniki zwilżalności powierzchni przedstawiono na RYS. 3 i 4. Jedną z ważniejszych właściwości materiału jest jego hydrofilowość, którą określa się poprzez pomiar kąta zwilżania. Wpływa ona między innymi na poziom adsorpcji na powierzchni różnych molekuł, co związane jest z energią powierzchniową. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że próbki o powierzchni polerowanej elektrochemicznie i pasywowanej są hydrofilowe o dużej zwilżalności powierzchni ( $\theta_{av} = 81,63^\circ$ ). Badania implantów ze stali 316 LVM prowadzili również autorzy pracy [14]. Analizowali oni wpływ środowiska tkankowego na zmianę wartości kąta zwilżania implantów o powierzchni polerowanej elektrochemicznie oraz pasywowanej. Stwierdzili oni zwiększenie zwilżalności po określonym czasie przebywania implantu w organizmie. Wartości kąta zwilżania zmieniały się od  $59,6^\circ$  do  $64,2^\circ$ .

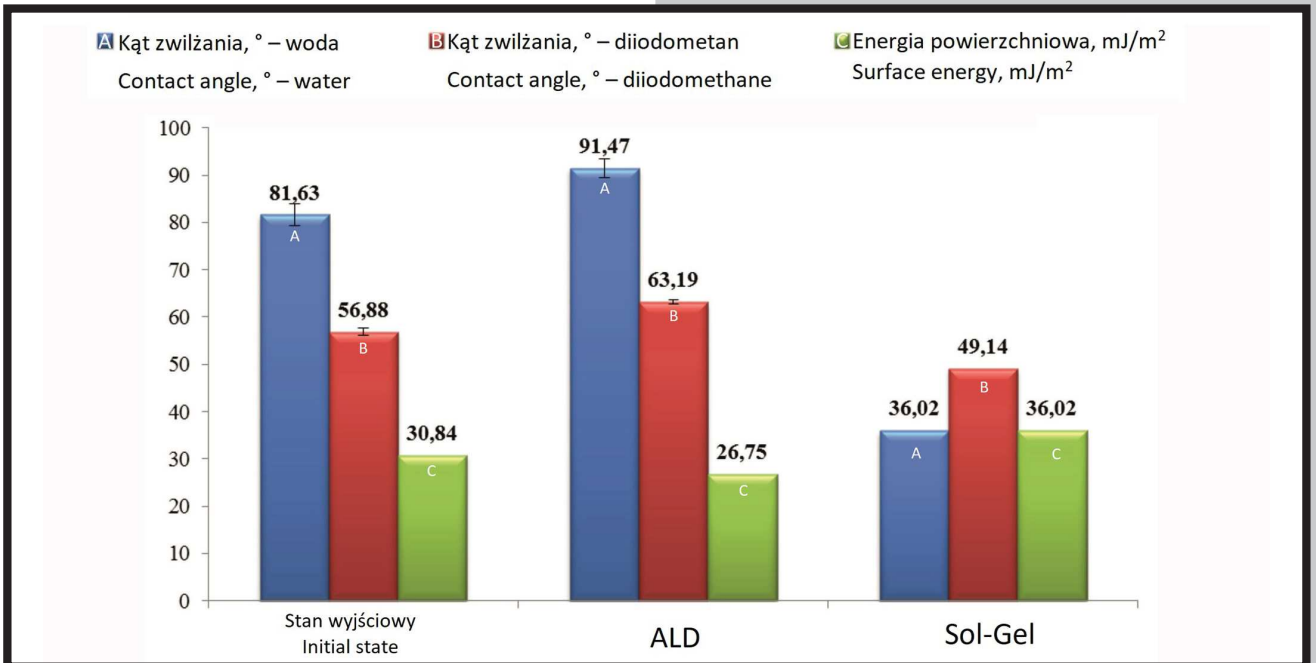
However, the authors [13] reported that studies of the implants made of steel 316LVM both before and after implantation, which surface has been subjected to electropolishing and chemical passivation performed in SBF, showed the presence of a hysteresis loop between the breakthrough potentials of about  $E_b = 1285$  mV, and the repassivation potentials amounting to about  $E_{cp} = -41$  mV. On the other hand, the authors [10] reported that the corrosion resistance of steel 316LVM with a layer of  $SiO_2$  is adversely affected by the sterilization process, both steam and ethylene oxide (EO) contributing to the reduction of the corrosion potential and polarization resistance and increase of the corrosion current density.

The results of the surface wettability are shown in FIGs. 3 and 4. One of the most important properties of the material is its hydrophilicity, which is determined by contact angle measurement. This material property affects the adsorption of different molecules on the surface, which is related to the surface energy. It was found, based on the obtained results, that the samples with surfaces after electrochemical polishing and passivation are hydrophilic with high surface wettability ( $\theta_{av} = 81.63^\circ$ ). The authors [14] have also performed studies concerning implants made of steel 316 LVM. They analysed the influence of the tissue environment on the value of contact angle of the implants after electrochemical polishing and passivation. They found an increase in the wettability after a certain residence time of the implant in the body. The contact angle varied from  $59.6^\circ$  to  $64.2^\circ$ .



RYS. 3. Przykładowy pomiar kąta zwilżania: a) stan wyjściowy, b) warstwa SiO<sub>2</sub> naniesiona metodą ALD, c) warstwa SiO<sub>2</sub> naniesiona metodą zol-żel.

FIG. 3. Example of the measurement of contact angles: a) the initial state, b) SiO<sub>2</sub> layer deposited by ALD, c) SiO<sub>2</sub> layer deposited by sol-gel.



RYS. 4. Ocena zwilżalności i energii powierzchniowej na podstawie pomiarów kąta zwilżania.

FIG. 4. Summary of wettability and surface energy on the basis of contact angle measurements.

Wytworzenie warstwy SiO<sub>2</sub> metodą ALD w temperaturze 300°C przy liczbie cykli 2000 na powierzchni badanych próbek spowodowało zwiększenie wartości kąta zwilżania ( $\theta_{av} = 91,47^\circ$ ), czyli charakter powierzchni zmienił się na hydrofobowy, co jest zjawiskiem korzystnym dla implantów do kontaktu z krwią w przeciwieństwie do warstw SiO<sub>2</sub> nanoszonych metodą zol-żel. W tym przypadku stwierdzono zwiększenie się zwilżalności powierzchni, co w przypadku biomateriałów stosowanych do kontaktu z krwią jest niekorzystne (RYS. 4).

The application of the SiO<sub>2</sub> layer on the samples surface using ALD method at 300°C with the number of 2000 cycles resulted in an increase of the contact angle ( $\theta_{av} = 91.47^\circ$ ). This indicates for a change in the surface property into hydrophobic, which is quite advantageous for implants in contact with blood. In the case of SiO<sub>2</sub> layer applied using sol-gel method the increase in the surface wettability was found, which is disadvantageous for biomaterials used in contact with blood (FIG. 4).

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników, niezależnie od metody nanoszenia warstwy SiO<sub>2</sub> stwierdzono korzystny jej wpływ na wybrane własności użytkowe w porównaniu do stanu bez warstwy. Ponadto zaobserwowano, że najkorzystniejszym zespołem własności mechanicznych, elektrochemicznych i fizycznych charakteryzuje się warstwa SiO<sub>2</sub> naniesiona metodą ALD. W tym przypadku zaobserwowano większą przyczepność do badanego podłoża, co ma zasadniczy wpływ na zachowanie się materiału w warunkach implantacji oraz długotrwałego kontaktu ze środowiskiem tkankowym podczas jego użytkowania (RYS. 1).

## Conclusions

Basing on the obtained results, regardless of the SiO<sub>2</sub> application method, the beneficial impact on selected functional properties was found. Moreover, it was observed that the layer of SiO<sub>2</sub> deposited by ALD was characterized by the most preferred combination of mechanical, physical and electrochemical properties. In this case, the increased adhesion of the tested layer to the substrate was observed, which has a significant impact on the behaviour of the material under conditions of implantation and prolonged contact with the tissue environment during its use (FIG. 1).

Dodatkowo warstwa SiO<sub>2</sub> naniesiona metodą ALD charakteryzowała się dwukrotnie lepszą odpornością na korozję w porównaniu do warstwy naniesionej metoda zol-żel (RYS. 2, TABELA 1). Bardzo ważna jest również analiza charakteru warstwy powierzchniowej biomateriału pod względem zwilżalności, która pozwala na ocenę, między innymi zachowania się komórek organizmu. Uzyskane wartości kąta zwilżania w przypadku metody ALD są bardzo korzystne, ponieważ warstwy charakteryzują się powierzchnią hydrofobową, czyli mniejszą zwilżalnością, dla których pożądana jest mała adsorpcja białek, która ogranicza proces krzepnięcia krwi. Jednakże w przypadku metody zol-żel uzyskano powierzchnię hydrofilową, czyli o większej zwilżalności, co jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ sprzyja to adhezji komórek do powierzchni biomateriału. Zastosowane metody ALD dla analizowanego biomateriału jest uzasadnione i w pełni przydatne dla poprawy bezpieczeństwa użytkowania wszczepu. W celu pełniejszego scharakteryzowania powierzchni stali 316LVM z naniesioną warstwą SiO<sub>2</sub> metodą ALD w kolejnych etapach przeprowadzone zostaną badania m.in. stopnia hemolizy. Uzyskane wyniki będą stanowić podstawę do opracowania bardziej szczegółowych kryteriów oceny finalnej jakości wyrobów medycznych do kontaktu z krwią, co zapewni wymaganą hemokompatybilność implantów i przyczyni się do minimalizacji ryzyka powikłań pooperacyjnych. W efekcie przyczyni się to do wzrostu skuteczności leczenia schorzeń układu krwionośnego, zmniejszenia wskaźnika hospitalizacji i poprawy jakości życia pacjentów. Uzyskane wyniki badań mogą stanowić istotny wkład w wyjaśnienie procesów zachodzących na powierzchni implantów w kontakcie z krwią.

## Podziękowania

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr 2014/13/D/ST8/03230.*

Additionally, the SiO<sub>2</sub> layer deposited by ALD was characterized by twice better resistance to corrosion in comparison to the layer applied using sol-gel (FIG. 2, TABLE 1). It is very crucial to perform the analysis of the surface layer of the biomaterial in terms of wettability, which allows to evaluate the behaviour of blood cells. The results obtained from contact angle measurements are very favourable in the case of ALD, because the hydrophobic surface is related to low protein adsorption, which restricts the blood clotting process. However, in the case of sol-gel method, the hydrophilic surface was observed, which is disadvantageous due to the cellular adhesion to the surface of the biomaterial. The use of ALD method is fully reasonable and useful for improving the safety of the implant. In order to obtain more completed characterization of the surface of steel 316LVM with SiO<sub>2</sub> layer applied by ALD, it is necessary to carry out subsequent studies including hemolysis. The results will provide basis for the development of more specific criteria for assessing the quality of the final medical devices in contact with blood, which will determine the required hemocompatibility of implants and will help to minimize the risk of postoperative complications. As a result, this will help to increase the effectiveness of the treatment of cardiovascular system disorders, reduce the rate of hospitalization and improve the quality of patient's life. The research results can provide an important contribution to the explanation of processes occurring on the surface of the implant in contact with blood.

## Acknowledgements

*The project was funded by the National Science Centre granted under decision No 2014/13 /D/ST8/03230.*

## Piśmiennictwo

- [1] Yusuke F., Guilherme F.: A Difference in vascular response between sirolimus-eluting- and everolimus-eluting stents in ostial left circumflex artery after unprotected left main as observed by optical coherence tomography. *International Journal of Cardiology* 230(1) (2017) 284-292.
- [2] Fei W., Yan Z., Xiumian Ch., Bing L., Xin G., Tao Z.: ALD mediated heparin grafting on nitinol for self-expanded carotid stents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 143(1) (2016) 390-398.
- [3] Driver M.: Coatings for cardiovascular devices: coronary stents. *Coatings for Biomedical Applications* (2012) 223-250.
- [4] Walke W., et al.: Evaluation of physicochemical properties of SiO<sub>2</sub>-coated stainless steel after sterilization. *Materials Science and Engineering: C* 63(1) (2016) 155-163.
- [5] Raval A., Choubey A., Engineer Ch., Kothwala D.: Development and assessment of 316LVM cardiovascular stents. *Materials Science and Engineering: A* 386(1-2) (2004) 331-343.
- [6] Karasinski P.: Influence of technological parameters on the properties of sol-gel silica films. *Optica Applicata* 1 (2005) 253-63.
- [7] Dou W., Wang P., Zhang D., Yu J.: An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO<sub>2</sub> film by sol-gel method. *Materials Letters*, 167 (2016) 69-72.
- [8] Lee Y., Choi D., Shong B., Oh S., Park J.: Low temperature atomic layer deposition of SiO<sub>2</sub> thin films using di-isopropylaminosilane and ozone. *Ceramics International* 43(2) (2017) 2095-2099.

## References

- [9] Owens G., Singh R., Foroutan F., Alqaysi M., Han Ch., Mahapatra Ch., Kim H., Knowles J.: Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science* 77 (2016) 1-79.
- [10] Basiaga M., Walke W., Paszenda Z., Kajzer A.: The effect of EO and steam sterilization on mechanical and electrochemical properties of titanium grade 4. *Materiali in Tehnologije / Materials and Technology* 50(1) (2016) 153-158.
- [11] PN-EN 1071-3. Techniczna ceramika zaawansowana. Metody badan powłok ceramicznych.
- [12] ASTM F2129 - Electrochemical Corrosion Testing of Surgical Implants (Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices)
- [13] Xu. L.C.: Effect of surface wettability and contact time on protein adhesion to biomaterial surfaces. *Biomaterials* 28 (2007) 3273-3283.
- [14] Kajzer A., Kajzer W., Gołombek K., Knol M., Dzielicki J., Walke W.: Corrosion resistance, EIS and wettability of the implants made of 316 LVM steel used in chest deformation treatment. *Archives of Metallurgy and Materials* 61(2) (2016) 767-770.