

BADANIA STRUKTURY WARSTWY PASYWNO-WĘGLOWEJ NA STENTACH WIĘNCOWYCH ZE STALI Cr-Ni-Mo

ZBIGNIEW PASZENDA*, JADWIGA TYRLIK-HELD*, WOJCIECH CHRZANOWSKI*, JÓZEF LELAŃKO**

*CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE
**INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE

[*Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),6-8*]

Wprowadzenie

Innowacyjny postęp w metodach leczenia choroby niedokrwiennej serca z zastosowaniem technik małoinwazyjnych doprowadził do opracowania nowych postaci implantów, tzw. stentów wieńcowych. Implanty te, wszczepiane w miejsce zwężonego odcinka naczynia wieńcowego, zwiększają jego przekrój czynny [1].

Podstawowym kryterium przydatności biomateriału metalowego na stenty wieńcowe jest biotolerancja. W głównej mierze jest ona związana z własnościami fizykochemicznymi powierzchni stentu, które powinny być kompatybilne z cechami środowiska tkanek układu krwionośnego. Biomateriał wprowadzony do układu krwionośnego nie może powodować zmian składu elektrolitu, nieodwracalnych uszkodzeń struktury białek, jak też nie powinien inicjować procesu wykrzepiania, reakcji toksycznych i immunologicznych [1,2]. Z tego też względu badania prowadzone w wielu ośrodkach inżynierii biomedycznej koncentrują się głównie na zagadnieniach technologicznych, związanych z wytwarzaniem warstw powierzchniowych ograniczających rozwój tych niekorzystnych zjawisk.

W niniejszej pracy zaproponowano wytworzenie warstwy pasywno-węglovej na powierzchni stentu wieńcowego typu "coil" ze stali Cr-Ni-Mo [1]. Warunki nanoszenia tego typu warstw kształtują ich strukturę, a zatem mają także wpływ na własności fizykochemiczne powierzchni implantu. Prezentowana praca stanowi fragment badań mających na celu określenie struktury chemicznej i fazowej oraz topografii powierzchni warstwy pasywno-węglovej stosowanej do uszlachetniania powierzchni implantów dla kardiologii zabiegowej.

Materiał i metodyka badań

Do przeprowadzenia badań struktury warstwy pasywno-węglovej wytworzonej na powierzchni stali Cr-Ni-Mo przygotowano próbki, które poddano procesowi polerowania elektrolitycznego, pasywacji chemicznej i nanoszenia warstwy węglowej w procesie RF PACVD [1, 2]. Badania struktury warstwy przeprowadzono z wykorzystaniem transmisyjnego, wysokorozdzielczego mikroskopu elek-tronowego JEM 3010 firmy JEOL przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Badania prowadzono na cienkich foliach przygotowanych metodą przekrojów poprzecznych, stosując proces polerowania jonowego. Dodatkowo wykonano również cienką folię w płaszczyźnie warstwy poprzez jej polerowanie jednostronne od strony podłoża. Taki sposób przygotowania próbki umożliwił obserwację struktury warstwy na jej grubości pomiędzy kolejnymi etapami ścieniania.

STRUCTURE INVESTIGATIONS OF PASSIVE-CARBON LAYER ON THE CORONARY STENTS OF Cr-Ni-Mo STEEL

ZBIGNIEW PASZENDA*, JADWIGA TYRLIK-HELD*, WOJCIECH CHRZANOWSKI*, JÓZEF LELAŃKO**

*CENTRE OF BIOMEDICAL ENGINEERING,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE, POLAND
**INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 46,(2005),6-8*]

Introduction

Innovative progress in treatment methods of ischemic heart disease with the use of small-invasive techniques (interventional cardiology) leads to working out new shape of implants - coronary stents. These implants, inputted in the narrowed segment of coronary vessel, enlarge its active cross-section [1].

The fundamental criterion of usefulness of metallic biomaterial for coronary stents is its biotolerance. It is mainly connected with physicochemical properties of stent's surface, which should be compatible with the features of cardiovascular system tissues. Biomaterial implanted to cardiovascular system should not cause changes of electrolyte's composition, irreversible damages of proteins' structure, as well as should not initiate blood clotting, toxic and immunological reactions [1,2]. For this reason the research works in biomedical engineering centers are mainly concentrated on the technological problems connected with forming of the surface layers which could restrict these disadvantageous phenomena.

In the work the deposition of passive-carbon layer on the surface of the coil type coronary stent made of Cr-Ni-Mo steel has been proposed [1]. The deposition conditions of this kind of layers form their structure and influence the physicochemical properties of the implants surface. The present work is the part of research on chemical and phase structure as well as surface topography of passive-carbon layer used for surface enhancement of the implants for interventional cardiology.

Material and methods

In order to investigate the structure of the passive-carbon layer deposited on the Cr-Ni-Mo steel surface there were prepared the samples which were electropolished, chemically passivated and next coated with carbon in RF PACVD process [1, 2].

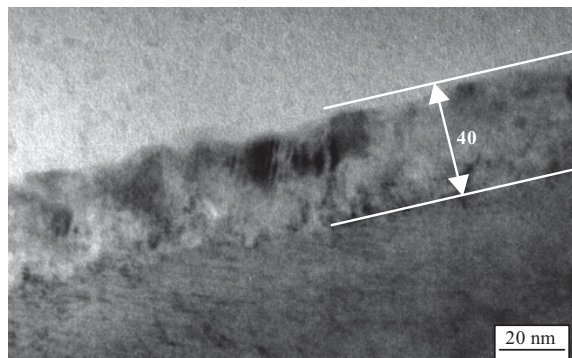
To determine the structure of the layer the high resolution transmission electron microscope JEM 3010 (JEOL) at accelerating voltage of 300 kV was used. The examinations were carried out using the thin foils prepared by the cross-section method in the ionic polishing process. Additionally, the thin foil in the plane of layer has been prepared in the way of its one-sided polishing from the substrate. The way of the sample preparation enabled to observe the layer structure on its thickness in the subsequent stages of the thinning process.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method was

Badania składu chemicznego warstwy pasywno-węglowej przeprowadzono przy użyciu wielofunkcyjnego spektrometru elektronów firmy Physical Electronics PHI 5700/660. Zastosowano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), przy użyciu monochromatycznego promieniowania AlK_{α} o energii 1486,6 eV.

Obserwacje topografii powierzchni warstwy pasywno-węglowej prowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) typu Nanoscope E, firmy Digital Instruments (USA). Badania umożliwiły również określenie chropowatości powierzchni warstwy.

Wyniki badań



RYS. 1. Mikrostruktura warstwy pasywno-węglowej - przekrój poprzeczny.
FIG.1. Microstructure of passive-carbon layer - cross-section.

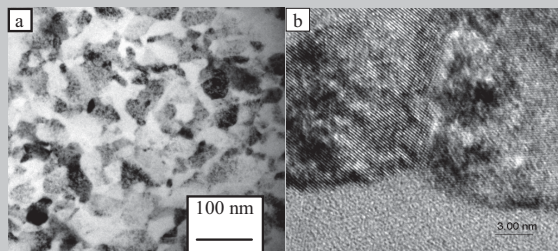
Strukturę warstwy pasywno-węglowej na przekroju poprzecznym przedstawiono na RYS. 1. Grubość tej warstwy wynosiła od 40 do 60 nm. Warstwa ta charakteryzuje się zróżnicowanym stopniem krystaliczności. W jej strukturze obserwowano występowanie krystalitów o rozmiarach 20÷40 nm.

Strukturę warstwy pasywno-węglowej badano również w jej płaszczyźnie poprzez jednostronne polerowanie. Wierzchnia część tej warstwy zbudowana była z jednorodnych, pod względem rozmiarów, obszarów koherentnego rozpraszania - RYS. 2a. Obserwacje struktury z wykorzy-

used to examine the chemical composition of the layer. The examination was carried out with the use of the multifunction spectrometer Physical Electronics PHI 5700/660. The X-ray photoelectron spectroscopy with monochromatic radiation AlK_{α} of 1486,6 eV was applied.

The surface topography observations were carried out using the atomic force microscope (AFM) Nanoscope E type, of Digital Instruments firm. The investigations enable to determine the roughness of surface layer.

Results



RYS. 2. Struktura warstwy pasywno-węglowej w obszarze przypowierzchniowym: a-obraz w płaszczyźnie warstwy, b-obraz nanokrystalicznej struktury warstwy.

FIG. 2. Structure of the passive-carbon layer in the area close to the surface: a - image in the plane of the layer, b - image of nanocrystalline structure of the layer.

The structure of the passive-carbon layer on its cross-section has been presented in FIG. 1. Thickness of this layer was from 40 to 60 nm. In the layer different degree of the crystallinity was observed. The size of crystallites was in the range of 20÷40 nm.

The structure of the passive-carbon layer has been also investigated in its plane using one-sided polishing method. Outer part of the layer consisted of the areas of coherent scattering which were uniform in the size - FIG. 2a. The structure observations with the use of high resolution electron microscopy showed that these areas were the conglomerates of nanocrystalline phase in amorphous matrix - FIG. 2b. The structure observations on the cross-section of the passive-carbon layer (after different time of polishing)

Warunki procesu trawienia jonowego Ion etching conditions		Stężenie pierwiastków, % at. Element concentration, % at.								
napięcie przyspieszające accelerating voltage	Czas Time [min]	C	N ₂	O ₂	Mg	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
-	-	72,54	2,67	19,15	-	0,47	0,71	1,73	-	-
0,4 kV	3	60,35	5,54	18,97	0,48	0,95	2,50	5,89	0,30	0,20
1 kV	3	53,37	3,61	15,51	0,89	1,30	8,02	13,48	-	0,77
	3	52,40	-	12,62	1,31	0,95	11,82	17,28	1,15	1,14
2 kV	3	49,05	-	11,13	0,56	0,74	14,72	19,37	1,22	1,54
	3	37,82	-	6,05	0,49	0,68	21,36	28,20	2,21	4,53
4 kV	3	29,79	-	4,87	-	0,24	21,38	37,31	3,08	3,33
	3	17,44	-	1,06	-	-	14,51	56,83	7,61	2,55

TABELA 1. Skład chemiczny warstwy pasywno-węglowej.
TABLE 1. Chemical composition of the passive-carbon layer.

revealed increase of its crystallinity degree. The layer was almost fully crystalline in the area near of the metallic substrate. The crystallites of carbon phase formed the clusters which were separated by areas of amorphous structure.

staniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego wykazały, że obszary te stanowiły konglomeraty fazy nanokrystalicznej w amorficznej osnowie - RYS. 2b. Obserwacje struktury na przekroju warstwy pasywno-węglowej (po różnym czasie polerowania) wykazały wzrost jej stopnia krystaliczności. W obszarze przypowierzchniowym podłoża metalicznego warstwa była prawie w pełni krystaliczna. Krystality fazy węglowej tworzyły skupiska, rozdzielone obszarami o strukturze amorficznej.

Na powierzchni próbki z warstwą pasywno-węglową w wyniku zarejestrowanego widma przeglądowego stwierdzono obecność: C, N, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Fe - TABELA 1. Następnie powierzchnię próbki poddano procesowi bombardowania jonami Ar, stosując napięcie 0,4 kV przez okres 3 min. W dalszej kolejności zarejestrowano widmo przeglądowe powierzchni próbki i wykonano dokładny pomiar linii poszczególnych pierwiastków oraz wyznaczono ich stężenia atomowe. Zmiany składu chemicznego na grubości warstwy określano po kilkukrotnym trawieniu jonowym próbki przez okres 3 min. Po każdym cyklu trawienia rejestrowano widmo przeglądowe oraz widma szczegółowe dla głównych pierwiastków warstwy powierzchniowej - TABELA 1.

Obserwacje topografii warstwy pasywno-węglowej wykazały obecność na powierzchni próbek ciągłej warstwy składającej się z ściśle przylegających do siebie kryształów. Analiza rozwinięcia powierzchni warstwy wykazała, że maksymalne wartości nierówności wzdłuż analizowanych linii mieściły się w zakresie 75+93 nm. Chropowatość powierzchni warstwy przyjmowała wartości z zakresu $R_a=16,5 \text{ nm} \pm 20,3 \text{ nm}$.

Podsumowanie

Przedstawiona praca stanowi fragment badań dotyczących przydatności warstwy pasywno-węglowej do uszlachetniania powierzchni stentów wieńcowych typu "coil" ze stali Cr-Ni-Mo. W dotychczasowych badaniach wykazano między innymi dobrą odporność korozyjną tych implantów w warunkach odzwierciedlających technikę implantacji oraz użytkowania [1-5].

Przydatność warstwy pasywno-węglowej potwierdzona została w przeprowadzonych badaniach jej składu chemicznego oraz struktury. Ukształtowana odpowiednio dobranymi parametrami procesu obróbki powierzchniowej struktura nanokrystaliczna warstwy gwarantuje jej wymaganą podatność do odkształceń plastycznych w trakcie rozprężania stentów na baloniku. Z tego też względu nie inicjuje ona procesów dekohezji stentów, co korzystnie wpływa na ich trwałość użytkową. Wytworzona warstwa pasywno-węglowa zapewnia ponadto dużą gładkość powierzchni stentów wieńcowych ($R_a=16,5 \text{ nm} \pm 20,3 \text{ nm}$), co w znaczący sposób wpływa na ograniczenie rozwoju procesu wykrzepiania krwi.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego PBZ - KBN-082/T08/2002 finansowanego przez Ministra Nauki i Informatyzacji.

In the surface of the passive-carbon layer the presence of: C, N, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Fe has been stated - TABLE 1. Next the surface of sample has been sputtered for 3 min by Ar ions, using voltage of 0,4 kV. Next the survey spectrum was recorded and precise measurements of chemical elements lines were carried out as well as atomic concentrations were determined. Changes of the chemical composition along the layer thickness were determined after several ionic etching in time of 3 min. After each cycle of etching the survey spectrum and detailed spectrums for main elements of the surface layer were recorded - TABLE 1.

The topography observations of the passive-carbon layer showed the presence of continuous layer consisted of close-packed crystallites. The analysis of the layer surface development showed that maximum irregularities of surface were in the range of 75+93 nm. Roughness of the layer was in the range of $R_a= 16,5 \pm 20,3 \text{ nm}$.

Summary

The presented work is a fragment of research concerning the usefulness of the passive-carbon layer used for surface enhancement of the coil coronary stents of Cr-Ni-Mo steel. The previous research showed good corrosion resistance of these implants taking into account the implantation technique and usage conditions [1-5].

The usefulness of the passive-carbon layer has been confirmed in the carried out investigations of its chemical composition and structure. Nanocrystalline structure of the layer formed in specific conditions and surface treatment process guarantees its good deformability required during expanding the stents on balloon. For that reason, it doesn't initiate the process of decohesion of stents and influences advantageously their durability. Additionally additionally the passive-carbon layer ensures high surface smoothness of coronary stents ($R_a = 16,5 \pm 20,3 \text{ nm}$) which significantly inhibits the process of blood clotting.

Acknowledgements

The work was supported by the research grant PBZ-KBN-082/T08/2002 from the State Committee for Scientific Research.

Piśmiennictwo

- [1] Paszenda Z.: Kształtowanie własności fizykochemicznych stentów wieńcowych ze stali Cr-Ni-Mo do zastosowań w kardiologii zabiegowej. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005, z. 1667.
- [2] Paszenda Z., Tyrlik-Held J., Lelaćko J.: Badania struktury warstwy pasywnej na implantach ze stali Cr-Ni-Mo. Proc. of the 3rd Scientific Conference Materials, Mechanical and Manufacturing Engineering M3E 2005, Gliwice, s. 335-340.
- [3] Paszenda Z.: Odporność korozyjna stentów wieńcowych w warunkach angioplastyki wieńcowej. Ochrona przed Korozją, 2004, 11s/A, s. 195-198.
- [4] Paszenda Z., Tyrlik-Held J., Nawrat Z., Żak J., Wilczek J.: Usefulness of passive-carbon layer for implants applied in interventional cardiology. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 157-158C, pp. 399-404.
- [5] Paszenda Z., Tyrlik-Held J., Nawrat Z., Żak J., Wilczek J.: Badania odporności korozyjnej stentów wieńcowych z uwzględnieniem specyfiki układu naczyń wieńcowych. Inżynieria Biomateriałów, 2004, 34, s. 26-33.