

# ZASTOSOWANIE ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ DO OCENY PASYWOWANYCH POWIERZCHNI DRUTÓW STALOWYCH WYKORZYSTYWANYCH NA PROWADNIKI KARDIOLOGICZNE

WITOLD WALKE<sup>1\*</sup>, JOANNA PRZONDZIOŃ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH, POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH, UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE

<sup>2</sup> KATEDRA TECHNOLOGII MATERIAŁÓW, POLITECHNIKA ŚLĄSKA W KATOWICACH, UL. KRASIŃSKIEGO 8, 40-019 KATOWICE

\* E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 145-148*]

## Wstęp

Choroba wieńcowa spowodowana zmianami miażdżycowymi i jej powikłania prowadzące do niewydolności krążenia, jest jedną z głównych przyczyn umieralności. Zastosowanie nowoczesnych metod wielokierunkowej farmakoterapii i leczenia inwazyjnego – zarówno chirurgicznego, jak i przeszczepnego przyczynia się do wydłużenia życia. O ogromne znaczenie ma dynamiczny rozwój kardiologii małoinwazyjnej zarówno w zakresie realizacji angioplastyki wieńcowej połączonej z wprowadzaniem stentów, jak i elektroterapii. Istotne znaczenie w prawidłowej realizacji angioplastyki, wprowadzania stentów, czy też implantowania kardiostymulatora mają różnego typu przewodniki [1-3].

Podstawowym kryterium przydatności materiału metalowego dla kardiologii jest jego biokompatybilność. Jest ona w głównej mierze związana z właściwościami fizykochemicznymi powierzchni, które powinny być dostosowane do cech środowiska układu krążenia człowieka [4]. Dla poprawy biokompatybilności drutów stalowych na ich powierzchni często wytwarzane są warstwy pasywne. Z kolei w celu weryfikacji przydatności wytworzonych warstw pasywnych na drutach ze stali nierdzewnej X10CrNi18-8 wykonano badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ESI). Badania te pozwoliły na ocenę właściwości fizykochemicznych powierzchni drutów przeznaczonych do wyrobu przewodników kardiologicznych.

## Materiał i metodyka badań

Do badań przygotowano 10 próbek drutu o długości  $l = 25$  mm i średnicy  $d = 0,5$  mm wykonanego ze stali X10CrNi18-8 powszechnie stosowanej na przewodniki kardiologiczne. Proces szlifowania realizowano przy użyciu wodnego papieru ściernego o ziarnistości 800 ziaren/mm<sup>2</sup>, co pozwoliło na uzyskanie chropowatości powierzchni  $R_a = 0,38$  μm. Z kolei polerowanie mechaniczne prowadzono na podłożu filcowym przy udziale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co zapewniło chropowatość powierzchni  $R_a = 0,14$  μm. Badania chropowatości powierzchni zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody liniowego mechanicznego pomiaru stykowego przy użyciu profilometru SURTRONIC 3+ firmy Taylor/Hobson. Pomiar przeprowadzono na odcinkach o długości  $l = 0,8$  mm z dokładnością  $\pm 0,02$  μm. Tak przygotowane próbki podzielono na dwie grupy.

# APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN ANALYSIS OF SURFACE PASSIVATION OF STEEL WIRES USED FOR CARDIOLOGICAL LEADERS

WITOLD WALKE<sup>1\*</sup>, JOANNA PRZONDZIOŃ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLAND

<sup>2</sup> DEPARTMENT OF TECHNOLOGY MATERIALS, SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. KRASIŃSKIEGO 8, 40-019 KATOWICE, POLAND

\* E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 145-148*]

## Introduction

Coronary disease caused by atherosclerotic changes and its complications leading to circulatory failure is one of the main causes of deaths. Application of modern methods of multidirectional medicinal treatment and invasive treatment – both surgical and percutaneous - contributes to extension of life span in a society. Dynamic development of invasive cardiology, both within the range of coronary angioplasty in connection with stent implantation and for example electrotherapy, is of great importance. What is crucial for proper realisation of angioplasty, stent insertion or pacemaker implantation, are guide wires of various types [1-3].

Basic criterion for applicability of metallic material for cardiology is its biocompatibility. It is mainly connected with physical and chemical characteristics of its surfaces, which should be accommodated to characteristics of human blood vascular system environment [4]. In order to improve biocompatibility of steel wires, passive layers are often created on their surface. In order to verify the application fitness of passive layers created on stainless steel X10CrNi18-8 wires, tests that employed electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were made. Those tests enabled to assess physical and chemical characteristics of the surface of wires used for production of cardiological guide wires.

## Material and method

Samples prepared for tests were made of X10CrNi18-8 steel wire (10 samples:  $l = 25$  mm and  $d = 0.5$  mm every one of them) a popular material used for production of cardiological guide wires. Grinding process was realised by means of water-paper with granularity of 800 grains/mm<sup>2</sup>, which enabled to obtain surface roughness  $R_a = 0.38$  μm. Next, mechanical polishing was made on felt base in the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which gave surface roughness of  $R_a = 0.14$  μm. Tests of surface roughness were carried out with application of linear mechanical contact measurement method by means of profilometer SURTRONIC 3+ by Taylor/Hobson. The measurement was made on the sections with  $l = 0.8$  mm and precision  $\pm 0.02$  μm. Samples prepared in such a way were divided into two groups. The first group (5 samples) was also subject to chemical passivation, realised in 40% HNO<sub>3</sub> in the temperature  $T = 65^\circ\text{C}$ , and time  $t = 60$  min [5].

Pierwszą grupę (5 próbek) poddano dodatkowo procesowi pasywacji chemicznej, którą realizowano w 40% HNO<sub>3</sub> w temperaturze T = 65°C, i czasie t = 60 min [5]. Następnie obydwie grupy próbek poddano sterylizacji parowej w autoklawie Basic Plus firmy Mocom w temperaturze T = 134°C, ciśnieniu p = 1,1 bar i w czasie t = 20 min [6]. W celu zasymulowania warunków występujących w środowisku krwi, wszystkie próbki poddawano ekspozycji w sztucznym osoczu w temperaturze T = 37±1°C przez okres 60 min.

W celu uzyskania informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni próbek przeprowadzono badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego Auto Lab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) typu KP-113. Elektrodę pomocniczą stanowiła elektroda platynowa PtP-201. Zastosowany układ pomiarowy umożliwił prowadzenie badań w zakresie częstotliwości 10<sup>4</sup> ÷ 10<sup>-3</sup> Hz. Badania realizowano w roztworze Ringera o temperaturze T = 37±1°C i pH = 7,2±0,2. W badaniach wyznaczono impedancyjne widma układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Na tej podstawie wyznaczono wartości liczbowe oporności i pojemności analizowanych układów. Widma impedancyjne badanego układu przedstawiono w postaci wykresów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci wykresów Bode.

## Wyniki badań

Widmo impedancyjne zarejestrowane dla próbki ze stali X10CrNi18-8 o powierzchni szlifowanej oraz polerowanej mechanicznie poddanej procesowi sterylizacji parowej przedstawiono na RYS. 1, natomiast dla próbki ze stali dodatkowo poddanej procesowi pasywacji chemicznej po procesie polerowania mechanicznego na RYS. 2. Diagramy Nyquista wyznaczone dla tak przygotowanych powierzchni próbek przedstawiają fragmenty dużych niepełnych półokręgów, które są typową odpowiedzią impedancyjną dla cienkich warstw tlenkowych (pasywnych) – RYS. 1a, 2a.

Przedstawiona na diagramach Bode maksymalna wartość kąta przesunięcia fazowego w szerokim zakresie częstotliwości wynosiła odpowiednio dla próbek o powierzchni niespasywowanej θ ≈ 75°, spasywowanej - θ ≈ 67°. Nachylenia log |Z| w całym zakresie zmian częstotliwości są bliskie -1, co świadczy o pojemnościowym charakterze warstwy tlenkowej – RYS. 1b. Z kolei duże wartości impedancji |Z| > 10<sup>6</sup> Ωcm<sup>2</sup> w zakresie najmniejszych częstotliwości wskazują na dobre właściwości dielektryczne i ochronne warstwy tlenkowej powstałej na powierzchni próbki spasywowanej i sterylizowanej parą wodną pod ciśnieniem.

Charakterystykę impedancji granicy faz elektroda – warstwa tlenkowa – roztwór dla próbek po procesie polerowania elektrochemicznego i sterylizacji parowej oraz procesie pasywacji chemicznej i sterylizacji parowej dokonano poprzez aproksymację danych eksperymentalnych za pomocą modelu elektrycznego obwodu zastępczego - RYS. 3.

Matematyczny model impedancji układu stal X10CrNi18-8 – warstwa tlenkowa – roztwór przedstawia równanie [7]:

$$Z = R_s + \frac{1}{1/R_{ct} + Y_0(j\omega)^n}$$

gdzie:

Z – impedancja, Ω·cm<sup>2</sup>

R<sub>s</sub> – opór roztworu Ringera, Ω·cm<sup>2</sup>

R<sub>ct</sub> – opór przejścia jonów przez granicę faz elektroda – roztwór, Ω·cm<sup>2</sup>

CPE (Y<sub>0</sub>(jω)<sup>n</sup>) – element stałofazowy (n – współczynnik niedoskonałości elementu), F·s<sup>n-1</sup>/cm<sup>2</sup>

Then, both sample groups went through steam sterilisation in autoclave steriliser Basic Plus by Mocom in the temperature T = 134°C, pressure p = 1.1 bar and time t = 20 min [6]. To simulate conditions of blood environment, all samples were subject to exposure to artificial plasma in the temperature T = 37±1°C for 60 min.

In order to obtain information concerning physical and chemical characteristics of sample surface, tests that employed electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were carried out. Measurements were made by means of Auto Lab PGSTAT 302N measurement system equipped with module FRA2 (Frequency Response Analyser). Saturated calomel electrode (NEK) of KP-113 type served as the reference electrode. Platinum electrode served as an auxiliary electrode PtP-201. The employed measurement system enabled to carry out tests within frequency range of 10<sup>4</sup> ÷ 10<sup>-3</sup> Hz. The test was made in a Ringer's solution at a temperature of T = 37±1°C and pH = 7.2±0.2. The tests enabled to determine impedance spectra of the system and match obtained measurement data to the equivalent circuit. It created the ground for determination of numerical values of analysed systems resistance and capacity. Impedance spectra of tested system were shown as Nyquist diagrams for various frequencies and as Bode diagrams.

## Test results

Impedance spectrum registered for the sample of X10CrNi18-8 steel with ground and mechanically polished surface after steam sterilisation process is presented in FIG. 1, whereas the same for the sample made of steel that was also subject to chemical passivation after mechanical polishing – in FIG. 2. Nyquist diagrams made for such prepared sample surfaces show fragments of large, incomplete semicircles, which are a typical impedance response for thin (passive) oxide layers – FIG. 1a, 2a.

Maximum value of phase angle in a wide range of frequencies, presented in Bode diagrams, was: for samples with non-passivated surface θ ≈ 75°, passivated - θ ≈ 67°, respectively. Inclination log |Z| within the whole range of frequency changes are close to -1, which proves capacitive character of oxide layer – FIG. 1b. Next, big values of impedance |Z| > 10<sup>6</sup> Ωcm<sup>2</sup> within the range of the smallest frequencies show good dielectric and protective properties of the oxide layer created on the surface of passivated and pressure steam sterilised sample.

Characteristics of impedance of phase boundary: electrode – oxide layer – solution for samples after electrochemical polishing and steam sterilisation and after the process of chemical passivation and steam sterilisation, was made by means of experimental data approximation on a model of electrical equivalent circuit - FIG. 3.

Mathematical model of impedance of the system X10CrNi18-8 steel – oxide layer – solution is also presented in the equation [7]:

$$Z = R_s + \frac{1}{1/R_{ct} + Y_0(j\omega)^n}$$

where:

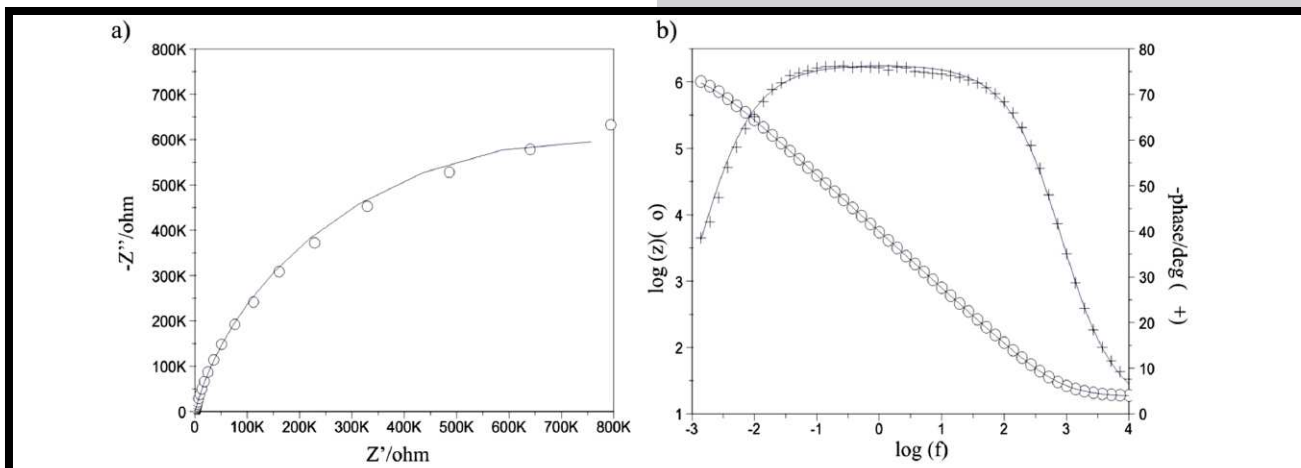
Z – impedance, Ω·cm<sup>2</sup>

R<sub>s</sub> – resistance of the Ringer's solution, Ω·cm<sup>2</sup>

R<sub>ct</sub> – resistance of ion transition through phase boundary:

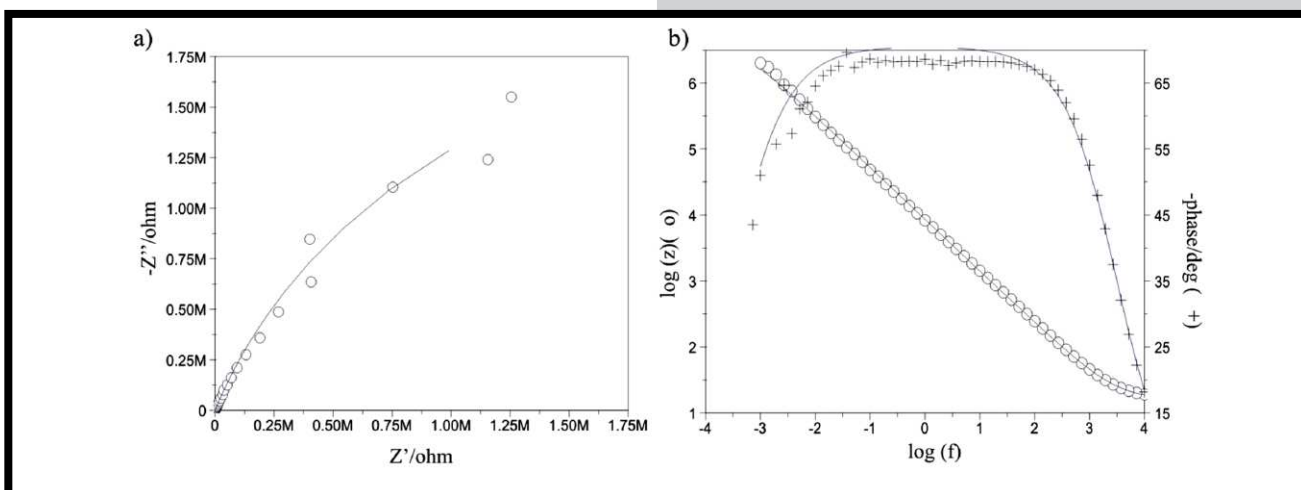
electrode – solution, Ω·cm<sup>2</sup>

CPE (Y<sub>0</sub>(jω)<sup>n</sup>) – Constant Phase Element (n – imperfection rate of element), F·s<sup>n-1</sup>/cm<sup>2</sup>



**RYS. 1.** Widma impedancyjne dla próbek ze stali X10CrNi18-8 po procesach szlifowania, polerowania mechanicznego i sterylizacji parowej: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode.

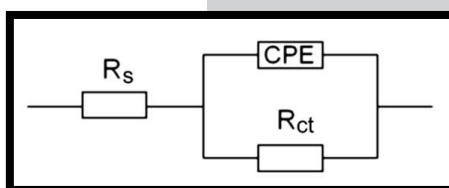
**FIG. 1.** Impedance spectra for samples made of X10CrNi18-8 steel after grinding, mechanical polishing and steam sterilisation: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram.



**RYS. 2.** Widma impedancyjne dla próbek ze stali X10CrNi18-8 po procesach szlifowania, polerowania mechanicznego, pasywacji chemicznej i sterylizacji parowej: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode.

**FIG. 2.** Impedance spectra for samples made of X10CrNi18-8 steel after grinding, mechanical polishing, chemical passivation and steam sterilisation: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram.

Wyniki pomiarów dla próbek po procesie polerowania elektrochemicznego i sterylizacji parowej oraz poddanych procesowi pasywacji chemicznej i sterylizacji parowej dopasowano do najprostszego modelu warstwy tlenkowej, tzn. złożonego z równoległego układu elementu stałofazowego (Constant Phase Element – CPE) połączonego z oporem przejścia jonów przez granicę faz elektroda – roztwór  $R_{ct}$  i oporu przy wysokich częstotliwościach, który może być przypisany oporowi elektrolitu  $R_s$  [7]. W elektrycznym układzie zastępczym rezystor  $R_{ct}$  i element stałofazowy CPE reprezentują odpowiednio opór przejścia jonów oraz pojemność pasywnej warstwy tlenkowej wytworzonej na powierzchni stali. Proces pasywacji chemicznej w sposób zasadniczy wpłynął na wartości charakterystycznych parametrów opisujących własności elektryczne analizowanego układu. Pasywacja chemiczna spowodowała 3-krotny wzrost wartości oporu przejścia jonów metalicznych do roztworu, co należy uznać za zjawisko korzystne – TABELA 1.



**RYS. 3.** Model elektrycznego obwodu zastępczego dla układu: stal X10CrNi18-8 – warstwa tlenkowa – sztuczne osocze.

**FIG. 3.** Model of electrical equivalent circuit for the system: X10CrNi18-8 steel – oxide layer – artificial plasma.

The results of measurement for samples after electrochemical polishing and steam sterilisation and for those subject to chemical passivation and steam sterilisation were matched to the simplest model of oxide layer, i.e. that consists of a parallel system of CPE (Constant Phase Element) connected with resistance of ion transition through phase boundary: electrode – solution  $R_{ct}$  and resistance at high frequencies, that can be attributed to the resistance of electrolyte  $R_s$  [7]. In the electrical equivalent circuit resistor  $R_{ct}$  and CPE represent the resistance of ion transition and capacitance

of passive oxide layer, created on steel surface, respectively. Process of chemical passivation influenced in substance values of distinctive parameters describing electrical properties of the analysed system. Chemical passivation brought about triple increase of the value of metallic ion transition to solution resistance, which should be found as a favourable phenomenon – TABLE 1.

TABELA 1. Wyniki EIS. / TABLE 1. EIS results.

Sposób przygotowania powierzchni / Method of surface preparation	Parametr elektrochemiczny / Electrochemical parameter		CPE	
	$R_s$ , $\Omega\text{cm}^2$	$R_{ct}$ , $k\Omega\text{cm}^2$	$Y_0$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	$n$
Szlifowanie, polerowanie mechaniczne i sterylizacja parowa Grinding, mechanical polishing and steam sterilisation	18	1506	0,3743e-4	0,85
Szlifowanie, polerowanie mechaniczne, pasywacja chemiczna i sterylizacja parowa Grinding, mechanical polishing, chemical passivation and steam sterilisation	16	4900	0,2755e-4	0,78

## Podsumowanie

W pracy przeprowadzono badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, które są liniowym pomiarem elektrycznej odpowiedzi badanego materiału metalowego na pobudzenie elektromagnetycznym sygnałem w szerokim paśmie częstotliwości. EIS jest powszechnie stosowanym testem do prób korozyjnych i elektrochemicznych. Na podstawie otrzymanych wyników uzyskujemy istotną informację o właściwościach fizykochemicznych badanego stopu. W ramach tego badania dla każdej próbki zarejestrowano dwa wykresy: wykres Nyquista ( $|Z|=f_1(\omega)$  i  $\Phi=f_2(\omega)$ , gdzie  $Z(\omega)=Z^{\circ}$ ) oraz wykres Bode'go ( $Z'=f(Z'')$ , gdzie  $Z(\omega)=Z'+jZ''$ ), które pozwoliły na właściwą interpretację wyników. Przeprowadzone badania umożliwiły bezpośrednie porównanie zachowania się rzeczywistego obiektu z jego układem zastępczym, który jest modelem odnoszącym się do fizycznie realizowanej impedancji.

Przeprowadzona analiza EIS warstw pasywnych powstałych na stali X10CrNi18-8 pozwoliła na wyznaczenie widm impedancyjnych badanego układu i dopasowanie danych do układu zastępczego zbudowanego z równoległego układu elementu stałofazowego CPE połączonego z oporem przejścia  $R_{ct}$  i resztkowego oporu  $R_s$  przy wysokich częstotliwościach przypisanego omowemu oporowi roztworu Ringera. Zatem, można stwierdzić, że proces pasywacji chemicznej oraz sterylizacji parowej stali X10CrNi18-8 prowadzony w celu zapewnienia odpowiednich procedur dotyczących jakości wytwarzanych z niej drutów prowadzących i bezpiecznego ich użytkowania w zabiegach kardiologicznych przyczynia się do korzystnych zmian, wpływając na poprawę odporności korozyjnej tego typu materiału metalowego. Wyznaczone wartości admittancji ( $Z^{-1}$ ) oraz współczynnika  $n$  dla próbek po ekspozycji w sztucznym osoczu w temperaturze  $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$  przez okres 60 min. wykazały, że warstwa pasywna nie uległa zniszczeniu. Zaobserwowano jedynie zmiany własności elektrycznych warstw pasywnych (zmniejszenie wartości oporu przejścia  $R_{ct}$ ).

Na podstawie przeprowadzonych badań impedancyjnych jednoznacznie wykazano, że zastosowanie procesu pasywacji chemicznej stali X10CrNi18-8 stosowanej na prowadniki kardiologiczne jest uzasadnione.

W dalszej kolejności przewiduje się przeprowadzenie badań warstw tlenkowych wytworzonych na powierzchni, celem wyjaśnienia zmian składu chemicznego i stechiometrycznego utworzonych związków chemicznych.

## Summary

This study presents carried out tests of electrochemical impedance spectroscopy, that are linear measurement of electrical response of the tested metallic material to activation from electromagnetic signal in a wide frequency band. EIS is a test that is in common use for corrosion and electrochemical tests. Analysis of the obtained results enables to get crucial information on physical and chemical characteristics of the respective tested alloy. As a part of this test, for each sample two diagrams were registered: Nyquist diagram ( $|Z|=f_1(\omega)$  and  $\Phi=f_2(\omega)$ , where  $Z(\omega)=Z^{\circ}$ ) and Bode diagram ( $Z'=f(Z'')$ , where  $Z(\omega)=Z'+jZ''$ ), that enabled to analyse the results properly. Carried out tests enabled direct comparison of real object behaviour and its equivalent circuit, that is a model related to physically realised impedance.

The EIS analysis of the X10CrNi18-8 steel passive layers created as the result of made it possible to determine the impedance spectrums of the examined system and to adjust data to the substitute system. This substitute system consisted of the arrangement in parallel of the CPE combined with the transition resistance  $R_{ct}$  and a residuary resistance  $R_s$  for high frequencies, which is assigned to an ohm resistance of the Ringer's solution. Consequently, it can be ascertained that chemical passivation process and steam sterilization of X10CrNi18-8 steel, performed in order to assure proper procedures concerning the quality of manufactured guide wires and their safe application in cardiological treatment, contributes to beneficial changes, influencing the improvement of corrosion potential of this type of metal. The results of admittance ( $Z^{-1}$ ) and  $n$  coefficient for the samples exposed to artificial plasma in the temperature  $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$  for 60 min showed that passive layer was not damaged. Only changes of electrical properties of the passive layers were observed (decrease of charge transfer resistance  $R_{ct}$ ).

On the ground of impedance tests it was explicitly proved that application of chemical passivation process of X10CrNi18-8 steel used for cardiological guide wires is fully justified. Next, it is planned to perform tests of oxide layers made on the surface in order to explain changes in chemical and stoichiometrical composition of the formed chemical compounds.

## Piśmiennictwo

- [1] Dąbrowski M. i in.: Kardiologia interwencyjna, Instytut Kardiologii im. Prymasa Tysiąclecia Stefana Kardynała Wyszyńskiego, Warszawa, 2000.
- [2] Marchena E. Ferreira A.: Sekrety kardiologii interwencyjnej. Urban & Partner, Wrocław, 2006.
- [3] Kargul W., Młynarski R., Piłat E.: Implantowanie stymulatorów serca i kardiowerterów-defibrylatorów, Chirurgia Polska, 7, 2005, 4, 267-279.
- [4] Marciniak J., Paszenda Z., Walke W., Kaczmarek M., Tyrlík-Held J., Kajzer W.: Stenty w chirurgii małoinwazyjnej. Monografia. Wyd. Pol. Śl., Gliwice, 2006.

## References

- [5] Paszenda Z., Tyrlík-Held J., Marciniak J.: Badania odporności korozyjnej stentów wieńcowych ze stali Cr-Ni-Mo pokrytych warstwą pasywną. Acta of Bioengineering and Biomechanics, 3, 2001, 1, s. 169-178.
- [6] Marciniak J., Tyrlík-Held J., Walke W., Paszenda Z.: Influence of steam sterilization on the corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel. Inżynieria Biomateriałów, 10, 2007, 69-72, s. 90-93.
- [7] Łosiewicz B., Budniok A.: Zastosowanie techniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w badaniach pasywacji stopu międzymetalicznego Fe24Al w kwasie siarkowym. Ochrona przed Korozją, 2003, 11s/A, s. 49-54.