



11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Struktura warstwy węglowej na podłożu stali austenitycznej przeznaczonych na stenty wieńcowe*

J. Szewczenko, Z. Paszenda, M. Kaczmarek, J. Marciniak

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland

W pracy przedstawiono wyniki badań struktury warstwy węglowej wytworzonej na podłożu austenitycznej stali Cr-Ni-Mo przeznaczonych na implanty stosowane w kardiologii zabiegowej. W szczególności do oceny składu fazowego wytworzonej w procesie rf PCVD warstwy zastosowano transmisyjny, wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy. Badania topografii warstwy przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM). Wyniki badań wskazują, że wytworzona warstwa węglowa posiada strukturę amorficzną, a jej powierzchnia charakteryzuje się dużą gładkością co jest istotne dla procesu wykrzepiania krwi.

1. WPROWADZENIE

W ostatnim okresie w literaturze światowej pojawiły się doniesienia o korzystnym wpływie warstw węglowych na biotolerancję implantów z biomateriałów metalicznych. Tej problematyce poświęcone były także wieloletnie badania interdyscyplinarne prowadzone w Politechnice Śląskiej pod kierunkiem prof. J. Marciniaka [1]. Badania skoncentrowane były na opracowaniu techniki wytwarzania warstwy diamentowej na podłożu stali Cr-Ni-Mo, stopów kobaltowych i tytanowych.

Początkowo, badania skupiono na zagadnieniach wytwarzania warstwy pasywno-diamantowej na powierzchni implantów ze stali AISI 316L. Stal ta powszechnie stosowana jest do wytwarzania różnych postaci użytkowych implantów dla chirurgii urazowo-ortopedycznej, szczękowo-twarzowej i kardiologii zabiegowej. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono warunki techniki wytwarzania powłoki kompozytowej o optymalnych własnościach fizykochemicznych. W badaniach przeprowadzonych w warunkach *in vitro* stwierdzono, że powłoka ta gwarantuje implantom bardzo dobrą odporność na korozję wżerową, szczelinową i naprężeniową. Ponadto w badaniach przeprowadzonych w tkankach zwierząt doświadczalnych wykazano bardzo dobrą ich biotolerancję. Wprowadzone do środowiska tkankowego implanty nie wywołały zmian histopatologicznych w otaczających tkankach (podskórnej tkance tłuszczowej, mięśniowej

* Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego nr 7 T08C 057 17 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

i kostnej) oraz nie wywarły wpływu toksycznego na narządy mięszone (wątrobę, nerki, śledzionę i płuca) [2-7].

Korzystne wyniki badań przeprowadzone w warunkach *in vitro* oraz *in vivo* skłoniły autorów do podjęcia badań przydatności warstwy węglowej dla implantów stosowanych w kardiologii zabiegowej. Z uwagi na specyficzną postać stentów, ich cechy geometryczne oraz stosowaną technikę implantacji (wysokociśnieniowa metoda rozprężania) wystąpiła konieczność opracowania nowych warunków wytwarzania warstwy dla tego rodzaju implantów. Dlatego też w pracy skoncentrowano się na badaniach składu fazowego oraz topografii warstwy wytworzonej w warunkach zapewniających jej przydatność dla potrzeb kardiologii zabiegowej.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Badania w transmisyjnym mikroskopie elektronowym

Do określenia składu fazowego warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni stali Cr-Ni-Mo przeprowadzono badania w transmisyjnym, wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym JEM 3010, firmy JEOL. Nanoszenie warstwy węglowej realizowano w procesie rf PCVD w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej w Łodzi. Badania przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Przygotowanie cienkich folii z próbek w przekroju poprzecznym warstwy węglowej obejmowało:

- inkludowanie dwóch próbek, zwróconych do siebie powierzchniami z naniesioną warstwą węglową w rurkach miedzianych z wykorzystaniem kleju firmy GATAN,
- wycięcie plastrów o grubości 0,1 mm,
- ścienianie próbek wzdłuż krawędzi z warstwą węglową za pomocą grindera,
- polerowanie jonowe próbek z wykorzystaniem polerki PIPS, model 691 firmy GATAN.

2.2. Badania topografii warstwy węglowej

Badania topografii powierzchni warstwy węglowej prowadzono z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM – Atomic Force Microscope) typu Nanscope E, firmy Digital Instruments. W trakcie pojedynczego pomiaru umożliwia on uzyskanie obrazu o wysokiej rozdzielczości powierzchni próbki, z obszaru o maksymalnych wymiarach 16 x 16 μm .

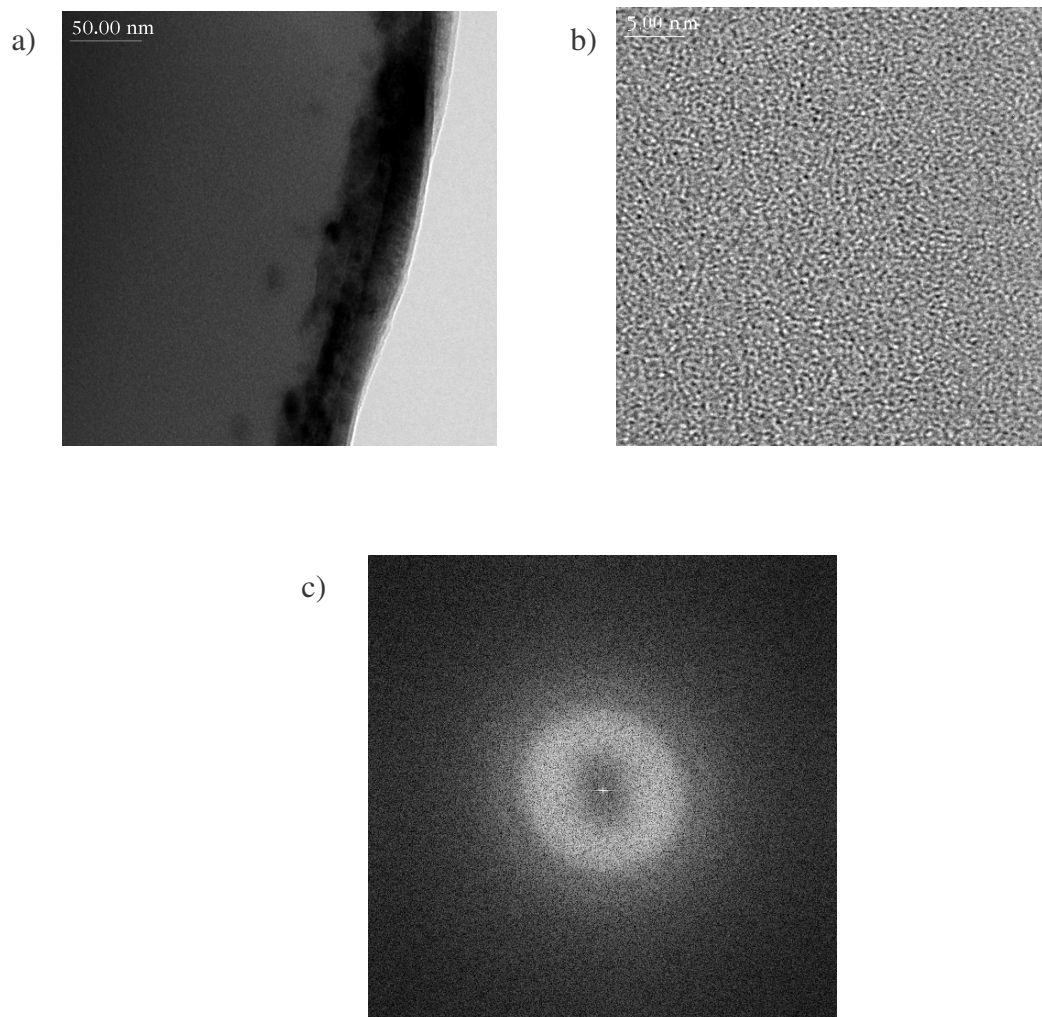
Obserwacjom poddano próbki w postaci odcinków drutu ze stali Cr-Ni-Mo o średnicy 0,12 mm (przeznaczonego na stenty wieńcowe) z naniesioną warstwą węglową. Do badań wykorzystano ostrze wykonane z azotku krzemu (SiN), natomiast stała sprężyny dla dźwigienki z ostrzem wynosiła 0,58 N/m. Obserwacje prowadzono w dziesięciu różnych miejscach każdej próbki.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wyniki badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż wytworzona w procesie rf PCVD na powierzchni polerowanej elektrochemicznie i spasywowanej warstwa węglowa posiada strukturę amorficzną - rys. 1. Ponadto przeprowadzone obserwacje na przekroju poprzecznym

warstwy wykazały obecność w obszarze przypowierzchniowym pojedynczych obszarów o rozmiarach kilku nanometrów wykazujących usieciwienie - rys. 2.

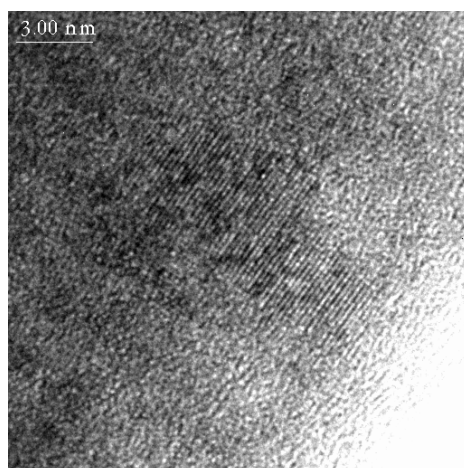


Rys. 1. Amorficzna struktura warstwy węglowej, cienka folia ścieniana jonowo, wysokorozdzielczy TEM: a - przekrój poprzeczny warstwy, b - fragment struktury z a, c - dyfraktogram z obszaru warstwy węglowej

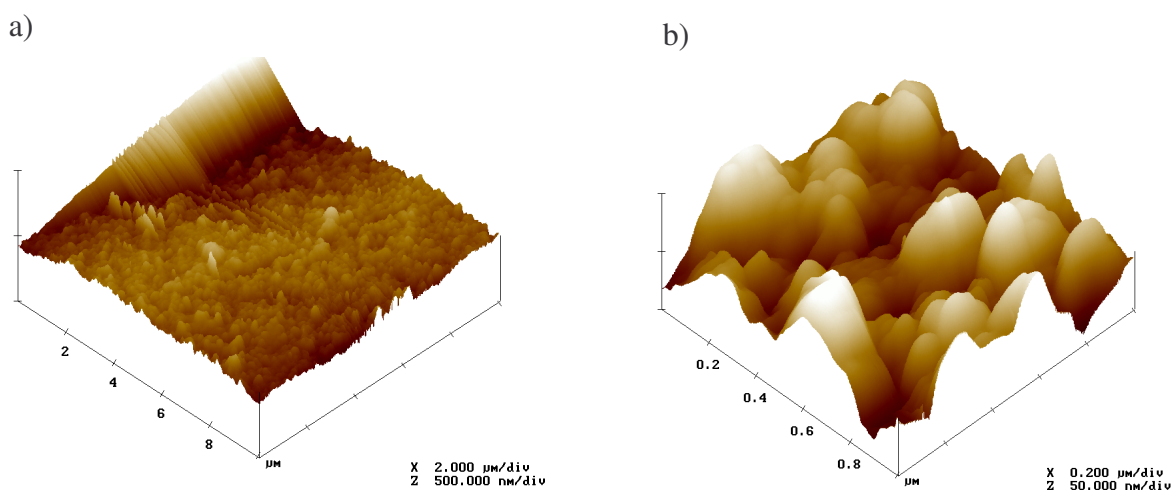
3.2. Wyniki badań topografii warstwy węglowej

Przeprowadzone obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) umożliwiły ocenę topografii powierzchni drutu o średnicy $d = 0,12$ mm z naniesioną warstwą węglową. Badania wykazały obecność na powierzchni próbek warstwy składającej się z ściśle przylegających do siebie kryształów – rys. 3a. Ponadto obserwacje wykazały ciągłość wytworzonej warstwy węglowej – rys. 3b. Przeprowadzone badania umożliwiły również ocenę chropowatości warstwy. Mieściła się ona w zakresie $16,500 \text{ nm} \div 20,350 \text{ nm}$ – rys. 4.

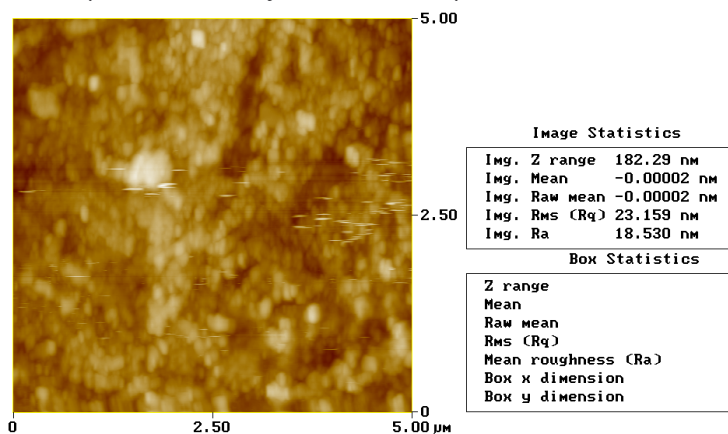
W dalszej kolejności przeprowadzono badania topografii powierzchni wzdłuż wybranej linii. Wykazano, że maksymalne nierówności mieszczą się w zakresie $75 \div 93 \text{ nm}$ – rys.5.



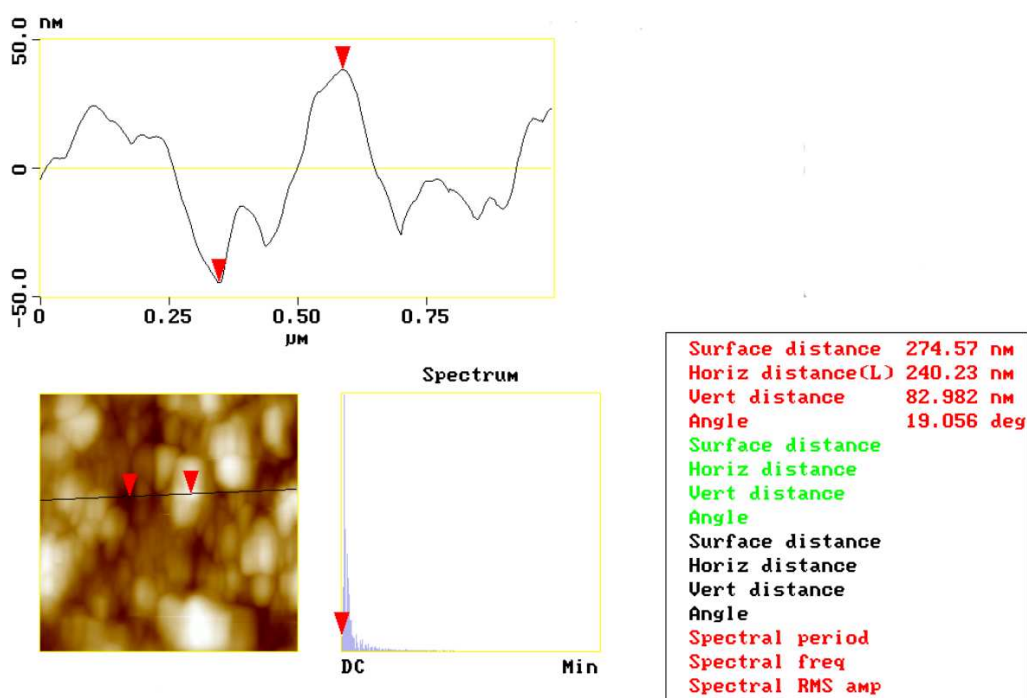
Rys. 2. Struktura warstwy węglowej w obszarze przypowierzchniowym, lokalnie obszary wykazujące usieciowanie o strukturze krystalicznej, cienka folia ścieniana jonowo, wysokorozdzielczy TEM



Rys. 3. Topografia warstwy węglowej naniesiona metodą rf PCVD: a - badany obszar 10 x 10 μm , b - badany obszar 1 x 1 μm



Rys. 4. Analiza chropowości warstwy węglowej



Rys. 5. Profil warstwy węglowej wzdłuż wybranej linii

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania stanowią fragment prac realizowanych w ostatnim okresie w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach we współpracy ze Śląskim Centrum Chorób Serca w Zabrzu. Dotyczą one oceny wytworzonej w warstwy węglowej w warunkach zapewniających jej przydatność dla potrzeb kardiologii zabiegowej. Przeprowadzone badania odporności korozyjnej stentów z naniesioną warstwą węglową wykazały jej przydatność do uszlachetniania powierzchni stentów z uwagi na stosowaną technikę implantacji [8]. Dobra jakość wytworzonej warstwy węglowej jest wynikiem ukształtowania jej struktury odpowiednio dobranymi warunkami technologicznymi. Przeprowadzone badania w transmisyjnym wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym wykazały, iż warstwa wytworzona w warunkach opracowanych w pracy charakteryzuje się strukturą amorficzną – rys. 1. Przeprowadzone obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) wykazały, iż jej powierzchnia jest gładka, a chropowatość mieści się w granicach 16,5 do 20,3 nm, co jest istotne dla procesu wykrzepiania krwi – rys. 4.

LITERATURA

1. Paszenda Z.: Wpływ struktury podłoża odlewniczego stopu Co-Cr-Mo na własności fizykochemiczne warstwy węglowej. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
2. Marciniak J., Boba J., Paszenda Z., Mitura S.: Werkstoffe und Korrosion, 44, 1993, 379.

3. Boba J.: Wpływ wytypowanych powłok ochronnych na odporność korozyjną implantów ze stali 00H17N14M2A. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1992.
4. Marciniak J., Kaczmarek M.: Korozja naprężeniowa implantów ze stali Cr-Ni-Mo pokrytych warstwą diamentową. Międzynarodni konferencje „Materialove Inzenyrstvi – Nove Matrialy a Technologie”, Liberci 2000, 105.
5. Niedzielski P., Mitura S., Paszenda Z., Marciniak J.: Diamond cpated implants for medicine. 8th Int. Sci. Conf. „Achievements in Mechanical and Materials Engineering”, Rydzyna 1999, s. 569.
6. Koczy B., Marciniak J.: Inżynieria Biomateriałów, 2000, 11, s. 23.
7. Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
8. Paszenda Z., Tyrlik-Held J.: Coronary stents with passive and carbon layers. Proceedings of the 17th European Conference on Biomaterials ESB2002, 11-14.09.2002, Barcelona, P89.