

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



## Πτυχιακή Εργασία

ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΔΟΣΤΕΦΑΝΙΑΙΑΣ  
ΠΡΟΘΕΣΗΣ

Μαρία Κύρκου

Λεμεσός 2016



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

## **Πτυχιακή Εργασία**

ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΔΟΣΤΕΦΑΝΙΑΙΑΣ  
ΠΡΟΘΕΣΗΣ

Μαρία Κύρκου

Σύμβουλος καθηγητής  
Δρ. Γιώργος Κωνσταντινίδης  
Δρ. Κωνσταντίνος Καπνίσης

Λεμεσός 2016

## **Πνευματικά δικαιώματα**

Copyright © Μαρία Κύρκου, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.



## Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή με τίτλο «Νανομηχανικός και νανοτριβολογικός χαρακτηρισμός υλικών για ενδοστεφανιαίας πρόθεσης» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016. Η πτυχιακή εργασία διεξήχθη υπό την επίβλεψη των Δρ. Γιώργου Κωνσταντινίδη και Δρ. Κωνσταντίνου Καπνίση. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν και την ευκαιρία που μου έδωσαν να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο. Επίσης, θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για τις πολύτιμες συμβουλές και την ευκαιρία που είχα να συνεργαστώ μαζί τους. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Πέτρο Νικολάου για τη σημαντική βοήθεια του στη διεκπεραίωση των πειραμάτων, εναπόθεσης άμορφου άνθρακα με τη συσκευή RF PECVD αλλά και το χαρακτηρισμό τους με την τεχνική ανάκλασης ακτινών X (XRR). Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Μάριο Κωνσταντίνου για την πολύ σημαντική βοήθεια του στην εκτέλεση των πειραμάτων νανομηχανικού, νανοτριβολογικού και μορφολογικού χαρακτηρισμού υλικών με τη χρήση της συσκευής νανοδιείσδυσης και του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης. Τον ευχαριστώ για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε μέχρι να ολοκληρωθούν τα πειράματα αλλά και την πολύ σημαντική του βοήθεια στη συγγραφή της πτυχιακής εργασίας.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή ασχολείται με τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα (stents) τα οποία τοποθετούνται σε αρτηρίες για αντιμετώπιση της στεφανιαίας νόσου. Η στεφανιαία νόσος δημιουργεί στενώσεις των αρτηριών, οι οποίες προκαλούνται κυρίως από τον τρόπο ζωής, από υψηλές συγκεντρώσεις χοληστερίνης, από υψηλή αρτηριακή πίεση και από κληρονομικούς παράγοντες. Η στεφανιαία νόσος οφείλεται στη δημιουργία αθηρωματικής πλάκας στο εσωτερικό των αρτηριών, προκαλώντας μείωση της ροής αίματος στο μυοκάρδιο και εμποδίζοντας την ομαλή λειτουργία της καρδιάς. Τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα αποτελούν τον πιο άμεσο και αποτελεσματικό τρόπο αντιμετώπισης της νόσου. Η διαδικασία τοποθέτησης της ενδοστεφανιαίας πρόθεσης ονομάζεται αγγειοπλαστική, κατά την οποία το stent οδηγείται στο σημείο στένωσης με τη χρήση ενός καθετήρα και με τη βοήθεια ενός μπαλονιού διαστέλλεται στο μέγεθος της αρτηρίας, αποκαθιστώντας την ομαλή ροή αίματος προς το μυοκάρδιο. Σκοπός της πτυχιακής είναι η μελέτη των νανομηχανικών και νανοτριβολογικών ιδιοτήτων των μεταλλικών υλικών, ανοξειδώτου χάλυβα, τιτανίου και νιόβιου που χρησιμοποιούνται για κατασκευή των stent. Τα υλικά μελετήθηκαν ως προς τις νανομηχανικές και νανοτριβολογικές τους ιδιότητες με τη χρήση της συσκευής νανοδιείσδυσης, από την οποία εξήχθησαν η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας και ο συντελεστής τριβής. Επιπλέον, τα υλικά μελετήθηκαν ως προς τις μορφολογικές τους ιδιότητες, με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης το οποίο έδωσε την τοπογραφία των επιφανειών καθώς και την τραχύτητα τους, με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και της τεχνικής ανακλαστικότητας ακτινών Χ. Στη συνέχεια τα τρία υλικά επιστρώθηκαν μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών με άμορφο άνθρακα, με σκοπό τη βελτίωση των νανοτριβολογικών ιδιοτήτων των υλικών που τα καθιστά καταλληλότερα για την εφαρμογή τους σε επικαλυπτόμενα stents. Δεδομένου ότι τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της ιατρικής, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής σε μια προσπάθεια κατανόησης και βελτίωσης των νανομηχανικών ιδιοτήτων τους είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για μελέτη καινούριων υποσχόμενων υλικών σε χρήση ιατρικών εφαρμογών.

**Λέξεις κλειδιά:** ενδοστεφανιαία πρόθεση, νανομηχανική, μικροσκοπία ατομικής δύναμης, μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης, λεπτά υμένια, άμορφος άνθρακας





## ABSTRACT

This thesis deals with cardiovascular implants (stents) which are placed into arteries for the treatment of coronary artery disease. Coronary heart disease causes constrictions of the arteries mainly due to smoking, high concentrations of cholesterol and high blood pressure. Coronary heart disease is a result of plaque buildup in coronary arteries, causing reduced blood flow to the heart muscle and preventing the smooth function of the heart. Cardiovascular implants are the most direct and effective way to confront the disease. The placement procedure is called angioplasty, during which the stent is driven into the constriction using a catheter with a balloon mounted stent. The balloon expands to the size of the artery, facilitating blood flow to the myocardium. The purpose of this thesis is the study of the nanomechanical and nanotribological properties of three of the metallic materials, commonly used for the fabrication of stents: stainless steel, titanium and niobium. These materials were tested for their nanomechanical and nanotribological properties using an instrumented indentation platform, from which the hardness, elastic modulus and coefficient of friction have been extracted. Furthermore, the materials were examined for their morphological and topographical characteristics, using an atomic force microscope and a scan electron microscope, respectively. Subsequently the three metallic surfaces were coated with hydrogenated amorphous carbon using a plasma-enhanced chemical vapor deposition system in an attempt to improve the nanotribological response of the materials in cases where overlapping stents occur. Given the widespread use of cardiovascular implants in medicine, the experimental procedure employed in this project attempting to understand and optimize the nanomechanical and nanotribological response of overlapping stents is of particular interest for the development of new and improved materials systems for use in medical applications.

**Key words:** stents, nanomechanics, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, thin films, amorphous carbon



# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

|   |      |
|---|------|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....   | vi   |
| ABSTRACT .....  | viii |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....  | x    |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....   | xiii |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....  | xiv  |
| ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....   | xix  |
| ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....   | xxi  |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....   | 1    |
| 1.1 Πρόβλημα υπό Μελέτη .....   | 1    |
| 1.2 Στόχοι Πτυχιακής Εργασίας.....  | 1    |
| 1.3 Ερευνητική Μεθοδολογία .....  | 2    |
| 1.4 Περίγραμμα Πτυχιακής Εργασίας.....  | 2    |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΚΑΡΔΙΑΓΓΕΙΑΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ, ΣΤΕΦΑΝΙΑΙΑ ΝΟΣΟΣ ΚΑΙ<br>ΕΝΔΟΣΤΕΦΑΝΙΑΙΕΣ ΠΡΟΘΕΣΕΙΣ ..... | 3    |
| 2.1 Καρδιαγγειακό Σύστημα .....   | 3    |
| 2.2 Στεφανιαία Νόσος .....  | 4    |
| 2.2.1 Στηθάγχη .....  | 6    |
| 2.2.2 Πρόληψη στεφανιαίας νόσου .....   | 6    |
| 2.2.3 Τρόποι αντιμετώπισης αθηρωματικής πλάκας.....                                       | 8    |
| 2.3 Ενδοστεφανιαία πρόθεση (stent).....   | 11   |
| 2.3.1 Υλικά και Μηχανικός Σχεδιασμός .....  | 11   |
| 2.3.2 Μέθοδοι τοποθέτησης .....   | 12   |
| 2.3.3 Κατηγορίες stent.....   | 12   |
| 2.4 Το πρόβλημα της επαναστένωσης – Μηχανικοί παράγοντες .....                            | 15   |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 | ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΚΛΙΜΑΚΕΣ.....                                       | 16 |
| 3.1        | Ανάγκη για Έλεγχο Μηχανικών Ιδιοτήτων σε Μικρές Κλίμακες .....         | 16 |
| 3.2        | Διαθέσιμες Τεχνικές.....   | 16 |
| 3.2.1      | Παλμική ανθεκτικότητα καρδιαγγειακών εμφυτευμάτων.....                 | 17 |
| 3.2.2      | Ακτινική αντοχή καρδιαγγειακών εμφυτευμάτων .....                      | 18 |
| 3.2.3      | Έλεγχος κάμψης σε τρία σημεία .....                                    | 19 |
| 3.3        | Συσκευή Νανοδιείσδυσης.....  | 19 |
| 3.4        | Τεχνική Νανοεγγάραξης.....   | 25 |
| 3.5        | Σύνοψη Κεφαλαίου .....   | 26 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 | ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ .....   | 27 |
| 4.1        | Άμορφος Άνθρακας: Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες.....                    | 27 |
| 4.2        | Τεχνικές Εναπόθεσης .....  | 30 |
| 4.2.1      | Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) .....                                     | 31 |
| 4.2.2      | Χημική εναπόθεση ατμών (CVD).....                                      | 33 |
| 4.3        | Τεχνικές Χαρακτηρισμού .....   | 35 |
| 4.3.1      | Ανάκλαση Ακτινών-Χ (X-Ray Reflectivity).....                           | 35 |
| 4.3.2      | Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων ακτινών-Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) |    |
|            | 37   |    |
| 4.3.3      | SEM – (Scanning Electron Microscope).....                              | 38 |
| 4.4        | Σύνοψη Κεφαλαίου .....   | 38 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 | ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....                                  | 40 |
| 5.1        | Μεταλλικά Υποστρώματα και Επικαλύψεις Άνθρακα .....                    | 40 |
| 5.1.1      | Μεταλλικά Υποστρώματα.....   | 40 |
| 5.1.2      | Χημική Εναπόθεση Άμορφου Άνθρακα .....                                 | 42 |
| 5.2        | Τεχνικές Χαρακτηρισμού .....   | 43 |
| 5.2.1      | Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM).....                            | 43 |

|  |  |    |
|--|--|----|
| 5.2.2  | Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM) .....   | 47 |
| 5.2.3  | Τεχνική Νανοδιείσδυσης .....   | 49 |
| 5.3  | Σύνοψη Κεφαλαίου .....   | 51 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ..... |  | 53 |
| 6.1  | Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση του ατομικού μικροσκοπίου σάρωσης (AFM) 53                                       |    |
| 6.2  | Νανομηχανικός χαρακτηρισμός .....  | 54 |
| 6.3  | Νανοτριβολογικός χαρακτηρισμός.....  | 59 |
| 6.4  | Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση του ατομικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) 65                                       |    |
| 6.5  | Μορφολογικός χαρακτηρισμός μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα με την βοήθεια του RF PECVD.....                       | 70 |
| 6.6  | Νανοτριβολογικός χαρακτηρισμός μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα με την βοήθεια του rf PECVD.....                   | 71 |
| 6.7  | Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση του ατομικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα ..... | 77 |
| 6.8  | Σύνοψη Κεφαλαίου .....   | 80 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΙΣΗΓΗΣΕΙΣ.....  |  | 84 |
| 7.1  | Συμπεράσματα Μελέτη .....  | 84 |
| 7.2  | Εισηγήσεις για Μελλοντική Διερεύνηση .....   | 86 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Πίνακας 1 – Χαρακτηριστικές τιμές βαθμονόμησης χαλαζία.....   | 50 |
| Πίνακας 2 - Πειραματικές μετρήσεις τραχύτητας των τριών δειγμάτων με την χρήση AFM  | 53 |
| Πίνακας 3 - Πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την τεχνική νανοδιείσδυσης.....                               | 55 |
| Πίνακας 4 - Μηχανικές ιδιότητες ανοξειδωτου χάλυβα που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest.....              | 55 |
| Πίνακας 5 - Μηχανικές ιδιότητες τιτανίου που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest.....                        | 56 |
| Πίνακας 6 - Μηχανικές ιδιότητες νιοβίου που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest.....                         | 57 |
| Πίνακας 7 - Μηχανικές ιδιότητες SS, Ti, Nb που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest.....                      | 58 |
| Πίνακας 8 - Πειραματικές παράμετροι κατά την τεχνική νανοεγχάραξης.....   | 60 |
| Πίνακας 9 - Πειραματικές μετρήσεις τραχύτητας των τριών δειγμάτων μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα με την χρήση AFM ..... | 70 |
| Πίνακας 10 - Πειραματικές παράμετροι κατά την τεχνική νανοεγχάραξης.....  | 71 |
| Πίνακας 11 – Σύνοψη πειραματικών αποτελεσμάτων σε ‘γυμνά’ υποστρώματα και επικαλυμμένα με άμορφο άνθρακα .....              | 81 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

|   |    |
|---|----|
| Διάγραμμα 2-1 - Ανατομία της καρδιάς ( <a href="http://www.texasheartinstitute.org">Http://www.texasheartinstitute.org</a> , 2014)..... | 3  |
| Διάγραμμα 2-2 - Δημιουργία αθηρωματικής πλάκας στο τοίχωμα της αρτηρίας (Blausen, 2014).....  | 5  |
| Διάγραμμα 2-3 - Κύριες αιτίες θανάτου στους άντρες τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη (Melanie Nichols, Nick Townsend, 2012) .....         | 7  |
| Διάγραμμα 2-4 - Κύριες αιτίες θανάτου στις γυναίκες τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη (Melanie Nichols, Nick Townsend, 2012) .....        | 7  |
| Διάγραμμα 2-5 – Αορτοστεφανιαία παράκαμψη με αρτηριακό και φλεβικό μόσχευμα .....   | 9  |
| Διάγραμμα 2-6 – Αφαίρεση αθηρωματικής πλάκας με περιστρεφόμενο αθηροτόμο.....   | 9  |
| Διάγραμμα 2-7 – Αγγειοπλαστική με την χρήση μπαλονιού .....   | 10 |
| Διάγραμμα 2-8 – Διαδικασία τοποθέτησης ενδοστεφανιαίας πρόθεσης .....   | 10 |
| Διάγραμμα 2-9 - Μηχανική φθορά λόγω τριβής μεταξύ των δοκών 2 επικαλυπτόμενων stent SS.....   | 15 |
| Διάγραμμα 3-1 – ASTM F2477 (Constantinides, 2013) .....   | 17 |
| Διάγραμμα 3-2 – Συσκευή ελέγχου ακτινική αντοχής των stents (Constantinides, 2013) .....  | 18 |
| Διάγραμμα 3-3 – Έλεγχος κάμψη stent σε 3 σημεία (Constantinides, 2013) .....  | 19 |
| Διάγραμμα 3-4 – Συσκευή Νανοδιείσδυσης .....  | 20 |
| Διάγραμμα 3-5 – Ακίδα Berkovich (Καρου, 2013).....  | 21 |
| Διάγραμμα 3-6 – Απεικόνιση διείσδυση κωνικής ακίδας στην επιφάνεια ενός δείγματος (Νταλαχάνη, 2011).....                                | 22 |
| Διάγραμμα 3-7 – Καμπύλη φορτίου – βάθους διείσδυσης (Νταλαχάνη, 2011) .....   | 22 |
| Διάγραμμα 4-1 – Οι 3 υβριδισμοί του άνθρακα (Κατέρης, 2008) .....   | 27 |
| Διάγραμμα 4-2 – Τριεδρικό διάγραμμα φάσης δεσμών υδρογονοποιημένου άμορφου άνθρακα (Robertson, 2002) .....                              | 28 |
| Διάγραμμα 4-3 – Φυσική και Χημική εναπόθεση ατμών .....   | 30 |



|  |    |
|--|----|
| Διάγραμμα 4-4 – Φυσική εναπόθεση ατμών με ιοντοβολή .....  | 31 |
| Διάγραμμα 4-5 – Θερμική εξάχνωση (Ξενοφώντας, 2015) .....  | 33 |
| Διάγραμμα 4-6 – Ανάκλαση ακτινοβολίας από πρόσπτωση ακτινών X.....   | 35 |
| Διάγραμμα 4-7 – Διάγραμμα έντασης – γωνίας πρόσπτωσης (Yasaka, 2010) .....   | 36 |
| Διάγραμμα 4-8 - Η διαδικασία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων .....  | 37 |
| Διάγραμμα 5-1 – Συσκευή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης .....  | 44 |
| Διάγραμμα 5-2 – Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου σάρωσης (Schweitzer, 2011) .....  | 45 |
| Διάγραμμα 5-3 – Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) .....   | 47 |
| Διάγραμμα 5-4 – Λειτουργία μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.....  | 48 |
| Διάγραμμα 5-5 – Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου – βάθους διείσδυσης χαλαζία.....  | 50 |
| Διάγραμμα 6-1 – Εικόνες AFM για τον (α) ανοξειδωτο χάλυβα (SS), (β) τιτάνιο (Ti) και (γ) νιόβιο (Nb).....  | 53 |
| Διάγραμμα 6-2 – Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης 316L SS .....   | 55 |
| Διάγραμμα 6-3 - Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης Ti .....  | 56 |
| Διάγραμμα 6-4 - Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης Nb .....  | 57 |
| Διάγραμμα 6-5 – Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης SS, Ti, Nb .....  | 58 |
| Διάγραμμα 6-6 – Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης για SS Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (πορτοκαλί γραμμή) Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (γκρίζα γραμμή) ..... | 60 |
| Διάγραμμα 6-7 – Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου για SS.....   | 61 |
| Διάγραμμα 6-8 – Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης για SS .....   | 61 |
| Διάγραμμα 6-9 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης για Ti Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (πορτοκαλί γραμμή) Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (γκρίζα γραμμή) ..... | 62 |
| Διάγραμμα 6-10 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου για Ti .....   | 62 |
| Διάγραμμα 6-11 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης για Ti.....   | 63 |

|   |    |
|---|----|
| Διάγραμμα 6-12 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης για Nb Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (πορτοκαλί γραμμή) Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (γκρίζα γραμμή).....                                  | 63 |
| Διάγραμμα 6-13 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου για Nb.....   | 64 |
| Διάγραμμα 6-14 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης για Nb.....  | 64 |
| Διάγραμμα 6-15 – Αποτυπώματα στο SS μετά την τεχνική νανοδιείσδυσης από το SEM ....   | 66 |
| Διάγραμμα 6-16 – Εικόνα SEM του SS μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης.....   | 66 |
| Διάγραμμα 6-17 – Εικόνα SEM του SS μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης.....   | 67 |
| Διάγραμμα 6-18 - Εικόνα SEM του Ti μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης.....   | 67 |
| Διάγραμμα 6-19 - Εικόνα SEM του Ti μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης.....   | 68 |
| Διάγραμμα 6-20 - Εικόνα SEM του Nb μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης .....  | 68 |
| Διάγραμμα 6-21 - Εικόνα SEM του Nb μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης .....  | 69 |
| Διάγραμμα 6-22 - Απεικόνιση των τριών δειγμάτων μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα από το AFM.....  | 70 |
| Διάγραμμα 6-23 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (μπλε γραμμή) Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (πορτοκαλί γραμμή)..... | 72 |
| Διάγραμμα 6-24 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS .....   | 72 |
| Διάγραμμα 6-25 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS.....   | 73 |
| Διάγραμμα 6-26 – Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (μπλε γραμμή) Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (πορτοκαλί γραμμή)..... | 73 |
| Διάγραμμα 6-27 – Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti.....  | 74 |

|  |    |
|--|----|
| Διάγραμμα 6-28 – Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti.....  | 74 |
| Διάγραμμα 6-29 – Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb.....           | 75 |
| Διάγραμμα 6-30 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb.....                             | 75 |
| Διάγραμμα 6-31 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb .....                                       | 76 |
| Διάγραμμα 6-32 - Εικόνα SEM του SS μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης .....                                    | 77 |
| Διάγραμμα 6-33 - Εικόνα SEM του SS μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης .....                                    | 77 |
| Διάγραμμα 6-34 - Εικόνα SEM του Ti μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης .....                                    | 78 |
| Διάγραμμα 6-35 - Εικόνα SEM του Ti μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης .....                                    | 78 |
| Διάγραμμα 6-36 - Εικόνα SEM του Nb μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης .....                                    | 79 |
| Διάγραμμα 6-37 - Εικόνα SEM του Nb μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης .....                                    | 79 |
| Διάγραμμα 6-38 - Εικόνες 10μm x 10μm AFM για τον (α) ανοξείδωτο χάλυβα (SS), (β) τιτάνιο (Ti) και (γ) νιόβιο (Nb) .....                      | 81 |
| Διάγραμμα 6-39 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS.....  | 82 |
| Διάγραμμα 6-40 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti.....  | 82 |
| Διάγραμμα 6-41 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb ..... | 82 |

Διάγραμμα 6-42 – Σύνοψη εικόνων SEM σε ‘γυμνά’ υποστρώματα και επικαλυμμένα με άμορφο άνθρακα μετά την τεχνική νανοεγχάραξης..... 83

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

|                   |   |
|-------------------|---|
| $A_c$ :           | Προβολή επιφάνειας επαφής της ακίδας υλικού στη μέγιστη φόρτιση |
| a-C:              | Άμορφος άνθρακας  |
| a-C:H:            | Υδρογονωμένος άμορφος άνθρακας                                  |
| AFM:              | Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης                                    |
| BES:              | Επεκτεινόμενα stent με μπαλονάκι                                |
| CD34:             | Αντισώματα που προσλαμβάνουν τα ενδοθηλιακά προγονικά κύτταρα   |
| CH <sub>4</sub> : | Μεθάνιο   |
| Co:               | Κοβάλτιο  |
| Cr:               | Χρώμιο  |
| Cu:               | Χαλκός  |
| CVD:              | Χημική εναπόθεση ατμών  |
| DES:              | Καρδιαγγειακά εμφυτεύματα που εκλύουν φάρμακα                   |
| EPC:              | Ενδοθηλιακά προγονικά κύτταρα                                   |
| $E_r$ :           | Μέτρο ελαστικότητας   |
| Fe:               | Σίδηρος   |
| H:                | Σκληρότητα  |
| $h_c$ :           | Βάθος επαφής υλικού με ακίδα στη μέγιστη φόρτιση                |
| $h_e$ :           | Ελαστική ανάκτηση βάθους κατά την αποφόρτιση                    |
| $h_f$ :           | Εναπομείναν βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση      |
| $h_{max}$ :       | Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας                             |
| XPS:              | Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων ακτινών X                             |
| XRR:              | Ανάκλαση ακτινών X  |
| $h_s$ :           | Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με |

|             |   |
|-------------|---|
|             | την ακίδα   |
| LDL:        | Λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας                           |
| HDL:        | Λιποπρωτεΐνη υψηλής πυκνότητας                            |
| m:          | Σταθερά προσαρμογής που σχετίζεται με το σχήμα της ακίδας |
| Mo:         | Μολυβδαίνιο   |
| MRI:        | Μαγνητική τομογραφία                                      |
| N:          | Άζωτο   |
| Nb:         | Νιόβιο  |
| Ni:         | Νικέλιο   |
| NiTi:       | Νικέλιο - Τιτάνιο   |
| PECVD:      | Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα                          |
| $P_{max}$ : | Μέγιστο φορτίο  |
| PVD:        | Φυσική εναπόθεση ατμών                                    |
| S:          | Ακαμψία   |
| SEM:        | Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης                           |
| SES:        | Αυτεπεκτεινόμενα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα                |
| SS:         | Ανοξειδωτος χάλυβας                                       |
| ta-C:       | Τετραεδρικός άμορφος άνθρακας                             |
| Ti:         | Τιτάνιο   |
| $W_{el}$ :  | Έργο ελαστικής ενέργειας                                  |
| $W_p$ :     | Έργο πλαστικής ενέργειας                                  |
| wt:         | Ποσοστό κατά βάρος  |

## ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Acid pickling:                      | Διεργασία καθαρισμού οξέων                        |
| Alloy:                              | Κράμα   |
| Atomic force microscope:            | Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης                      |
| Balloon expandable stents:          | Επεκτεινόμενα stent με μπαλονάκι                  |
| Bare Metal:                         | Μεταλλικά καρδιαγγειακά εμφυτεύματα               |
| Berkovich:                          | Τριγωνική πυραμιδική ακίδα νανοδιείσδυσης         |
| Biodegradable and Bioresorbable:    | Βιοδιασπώμενα και βιοαπορροφήσιμα                 |
| Bypass:                             | Αορτοστεφανιαία παράκαμψη                         |
| Cell Coated Stents:                 | Καρδιαγγειακά εμφυτεύματα επικαλυμμένα με κύτταρα |
| Chemical vapor deposition:          | Χημική εναπόθεση ατμών                            |
| Coil:                               | Σπείρα  |
| Contact mode:                       | Σάρωση επαφής                                     |
| Crevice corrosion:                  | Διάβρωση κοιλοτήτων                               |
| Drug Eluting Stents:                | Καρδιαγγειακά εμφυτεύματα που εκλύουν φάρμακα     |
| Electrochemical polishing:          | Ηλεκτροχημική λείανση                             |
| Fluoroscopy:                        | Ακτινοσκόπηση                                     |
| Laser chemical vapor deposition:    | Χημική εναπόθεση ατμών με λέιζερ                  |
| Noncontact mode:                    | Σάρωση μη συνεχόμενης επαφής                      |
| Percutaneous coronary intervention: | Διαδερμική στεφανιαία επέμβαση                    |
| Angioplasty:                        | Αγγειοπλαστική                                    |
| Physical vapor deposition:          | Φυσική εναπόθεση ατμών                            |
| Pitting corrosion:                  | Μικροδιάβρωση                                     |

|  |   |
|--|---|
| Plasma enhanced chemical vapor deposition: | Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα            |
| Pulsed laser deposition:                   | Παλμική εναπόθεση με λέιζερ                 |
| Scanning electron microscope:              | Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης             |
| Self-expandable stents:                    | Αυτεπεκτεινόμενα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα  |
| Semiconduct mode:                          | Σάρωση ημισυνεχόμενης επαφής                |
| Sputtering:                                | Ιοντοβολή                                   |
| Stent:                                     | Ενδοστεφανιαία πρόθεση                      |
| Tube:                                      | Σωληνοειδή                                  |
| Vickers:                                   | Τετραγωνική πυραμιδική ακίδα νανοδιείσδυσης |
| X-ray photoelectron spectroscopy:          | Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων ακτίνων X         |
| X-ray reflectivity:                        | Ανάκλαση ακτίνων X                          |



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Πρόβλημα υπό Μελέτη

Η παρούσα πτυχιακή στοχεύει στη μελέτη των υλικών που χρησιμοποιούνται ως ενδοστεφανιαίες προθέσεις (stents). Το stent τοποθετείται στις αρτηρίες όπου υπάρχει στένωση για να αποκαταστήσει τη ροή αίματος προς το μυοκάρδιο. Η στένωση δημιουργείται λόγω αθηρωματικής πλάκας και οφείλεται κυρίως στον τρόπο ζωής και σε γενετικές προδιαθέσεις. Τα υλικά τα οποία επιλέγονται για τη συγκεκριμένη εφαρμογή πρέπει να έχουν τις κατάλληλες μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες. Όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι σημαντικό να έχουν υψηλή σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας για να προσφέρουν την αντοχή που χρειάζεται να έχουν τα stents. Σε περιοχές όπου η στένωση είναι μεγάλου μήκους ή σε περιοχές που υπάρχει μεγάλη καμπυλότητα, χρειάζεται να τοποθετηθούν δύο επικαλυπτόμενα stents. Ως αποτέλεσμα αυτού δημιουργείται τριβή μεταξύ των δοκών των δύο stents και σταδιακή απελευθέρωση ιόντων, τοξικών για τον ανθρώπινο οργανισμό, η οποία προκαλεί προβλήματα στον οργανισμό όπως ανοσολογικές αντιδράσεις και υπερπλασία του έσω χιτώνα. Κατ' επέκταση, μια εξίσου σημαντική ιδιότητα που πρέπει να έχουν τα stents είναι χαμηλό συντελεστή τριβής και πολύ καλές τριβολογικές ιδιότητες έτσι ώστε να αποφεύγεται η αστοχία τους και η απελευθέρωση ιόντων μέσω τριβολογικής φθοράς.

## 1.2 Στόχοι Πτυχιακής Εργασίας

Στόχος της πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων των υλικών έτσι ώστε να έχουν τις κατάλληλες ιδιότητες. Θα γίνει προσπάθεια βελτίωσης των νανοτριβολογικών τους χαρακτηριστικών σε περιπτώσεις επικαλυπτόμενων stent. Τα υλικά τα οποία θα μελετηθούν μηχανικά και τριβολογικά είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, τιτάνιο και νιόβιο. Προκειμένου να υπάρξει μείωση της τριβής, τα τρία υλικά θα επιστρωθούν με ένα λεπτό στρώμα άμορφου άνθρακα, ο οποίος παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα και χαμηλό συντελεστή τριβής. Όλα τα υλικά θα μελετηθούν για τις νανομηχανικές και νανοτριβολογικές τους ιδιότητες με τη βοήθεια του νανοδιεισδυτή.

### **1.3 Ερευνητική Μεθοδολογία**

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πτυχιακή είναι πειραματική όπου διεξάχθηκε συστηματική μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των υλικών και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Τα τρία υλικά εξετάστηκαν με τη χρήση του νανοδιεισδυτή ο οποίος έδωσε τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, το μέτρο ελαστικότητας, τη σκληρότητα και το συντελεστή τριβής. Στη συνέχεια τα τρία υλικά επιστρώθηκαν με ένα λεπτό υμένιο άμορφου άνθρακα με χρήση του RF PECVD. Αφού έγινε η επίστρωση με άμορφο άνθρακα, τα τρία υλικά εξετάστηκαν ξανά με τη βοήθεια του νανοδιεισδυτή για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Επιπρόσθετα, τα υλικά μελετήθηκαν ως προς τις μορφολογικές τους ιδιότητες με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης.

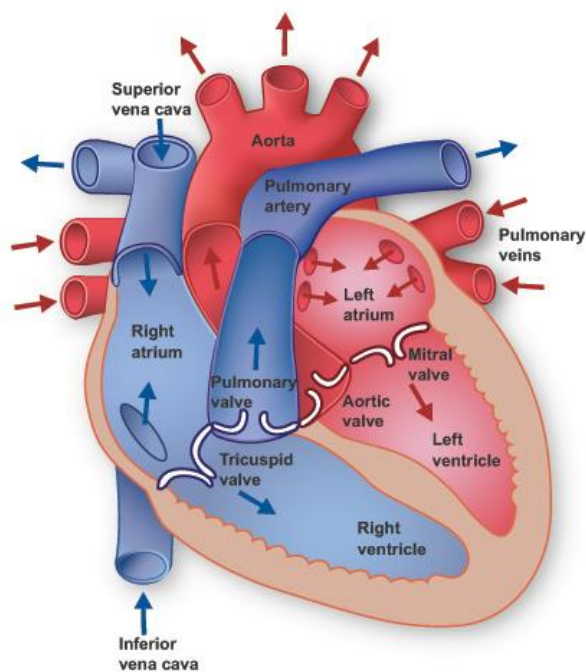
### **1.4 Περίγραμμα Πτυχιακής Εργασίας**

Η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία είναι δομημένη σε 7 κεφάλαια. Τα κίνητρα, στόχοι και ερευνητική μεθοδολογία της πτυχιακής εργασίας παρουσιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο. Το Κεφάλαιο 2 παραθέτει μια σύντομη εισαγωγή στο καρδιαγγειακό σύστημα, στη στεφανιαία νόσο, που είναι το πρόβλημα προς επίλυση, και στην ενδοστεφανιαία πρόθεση (stent) που είναι η υφιστάμενη λύση που παρέχεται καθημερινά με επιτυχία σε χιλιάδες ασθενείς. Το Κεφάλαιο 3 παρουσιάζει τους διαθέσιμους τρόπους μηχανικού ελέγχου της ενδοστεφανιαίας πρόθεσης για διασφάλιση της μηχανικής σταθερότητας του εμφυτεύματος. Η προτεινόμενη επικάλυψη με υλικά υψηλής τριβολογικής απόδοσης σε stents προς αποφυγή σταδιακής φθοράς και πιθανής αστοχίας εισάγεται στο Κεφάλαιο 4 όπου δίνεται μια περιγραφή στον άμορφο άνθρακα. Τα μεταλλικά υποστρώματα η φύση του άμορφου άνθρακα αλλά και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για σύνθεση αλλά και για χαρακτηρισμό των υλικών παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5. Τα αποτελέσματα της μελέτης μαζί με μια κριτική ανάλυση και τα συμπεράσματα της παρουσιάζονται στα Κεφάλαια 6 και 7 αντίστοιχα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΚΑΡΔΙΑΓΓΕΙΑΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ, ΣΤΕΦΑΝΙΑΙΑ ΝΟΣΟΣ ΚΑΙ ΕΝΔΟΣΤΕΦΑΝΙΑΙΕΣ ΠΡΟΘΕΣΕΙΣ

### 2.1 Καρδιαγγειακό Σύστημα

Το καρδιαγγειακό σύστημα αποτελείται από την καρδιά και το αγγειακό σύστημα, αρτηρίες, φλέβες και τριχοειδή αγγεία, το οποίο παρέχει στον οργανισμό τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και οξυγόνο. Η καρδιά λειτουργεί ως αντλία και είναι υπεύθυνη να διατηρεί τη ροή του αίματος στον οργανισμό. Η καρδιά χωρίζεται σε δύο τμήματα, στο αριστερό τμήμα που χωρίζεται μέσω της μιτροειδούς βαλβίδας σε αριστερό κόλπο και αριστερή κοιλία και στο δεξιό τμήμα που χωρίζεται μέσω της τριγλώχινας βαλβίδας σε δεξιό κόλπο και δεξιά κοιλία. Η καρδιά είναι υπεύθυνη για τη μικρή και μεγάλη κυκλοφορία.



Διάγραμμα 2-1 - Ανατομία της καρδιάς ([Http://www.texasheartinstitute.org](http://www.texasheartinstitute.org), 2014)

Το σημείο αναφοράς της μικρής κυκλοφορίας είναι ο δεξιός κόλπος ο οποίος διοχετεύει το αίμα στη δεξιά κοιλία και από εκεί μεταφέρεται με την πνευμονική αρτηρία στους πνεύμονες όπου αποβάλλει το διοξείδιο του άνθρακα, εμπλουτίζεται με οξυγόνο και μέσω φλεβών επιστρέφει στον αριστερό κόλπο. Η μεγάλη κυκλοφορία η οποία είναι υπεύθυνη για τη

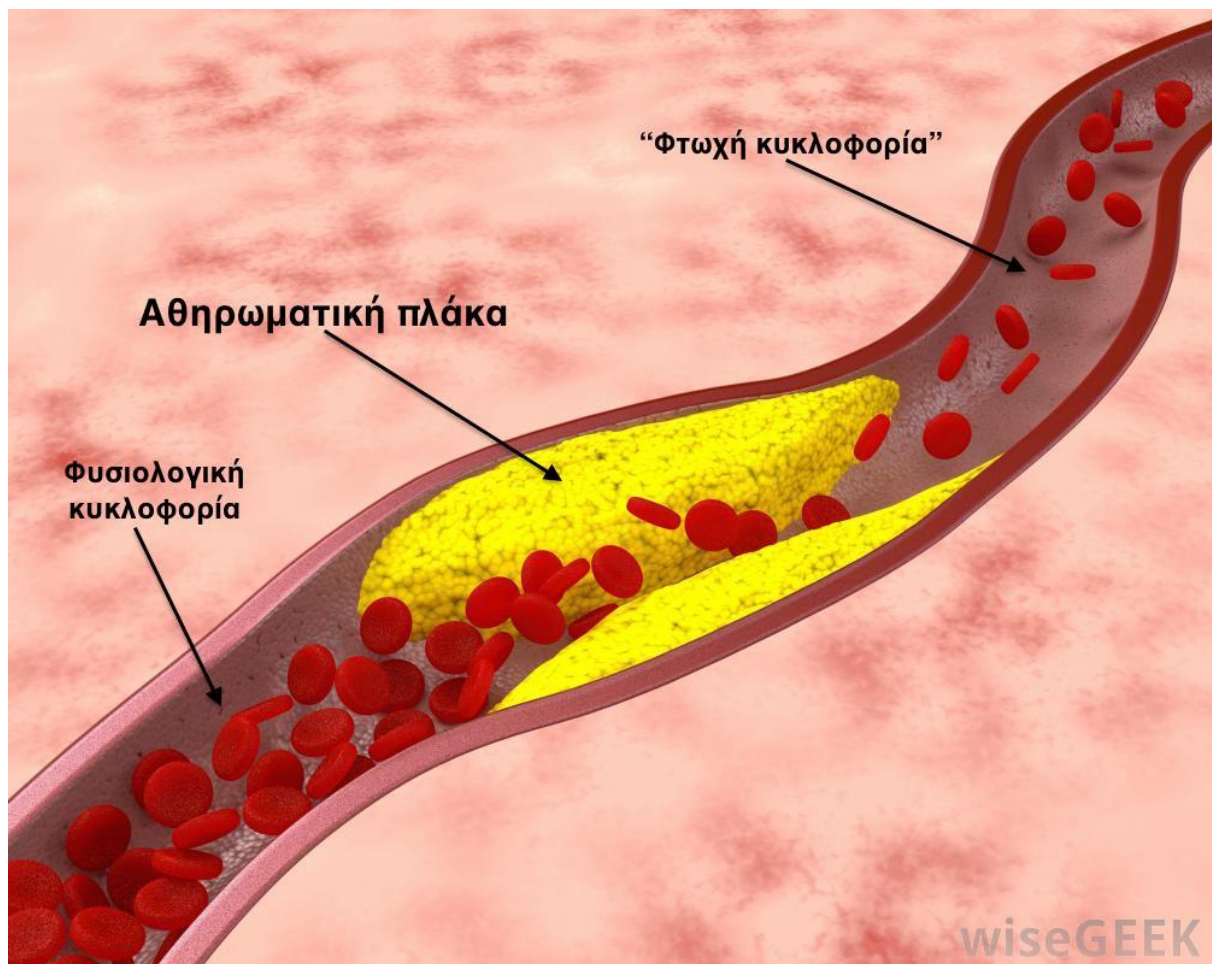
μεταφορά του αίματος σε όλους τους ιστούς του σώματος ξεκινά από τον αριστερό κόλπο ο οποίος μέσω της μιτροειδούς βαλβίδας διοχετεύει το αίμα στην αριστερή κοιλία. Στη συνέχεια μέσω της αορτής το αίμα μεταφέρεται σε ολόκληρο το σώμα όπου οι ιστοί και τα διάφορα όργανα εμπλουτίζονται με οξυγόνο και θρεπτικά συστατικά και παραλαμβάνοντας άχρηστα για τον οργανισμό προϊόντα και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, το αίμα επιστρέφει μέσω φλεβών στην κάτω κοίλη φλέβα και στη συνέχεια στο δεξιό κόλπο. Στο Διάγραμμα 2-1 φαίνεται η ανατομία της καρδιάς και τα αγγεία που την αποτελούν. Το αίμα που διοχετεύεται από τους κόλπους και τις κοιλίες δεν ανταλλάσσει θρεπτικά συστατικά με τα κύτταρα του μυοκαρδίου. Το μυοκάρδιο τροφοδοτείται με αίμα μέσω των στεφανιαίων αρτηριών και η κυκλοφορία ονομάζεται στεφανιαία αιματική ροή. Οι στεφανιαίες αρτηρίες οι οποίες συνδέονται με την αορτή και είναι υπεύθυνες για την παροχή οξυγόνου στο μυοκάρδιο της καρδιάς. (Susan C. Dewit, 2009; Vander, J. Sherman, D. Luciano, & M. Τσακόπουλος, 2011; Αγγελίδης, 2012)

## **2.2 Στεφανιαία Νόσος**

«Η στεφανιαία νόσος είναι μια προοδευτική νόσος που οδηγεί σε στένωση ή απόφραξη των στεφανιαίων αρτηριών. Οι στεφανιαίες αρτηρίες είναι υπεύθυνες για την παροχή οξυγόνου και θρεπτικών στοιχείων στο μυοκάρδιο. Καθώς το αγγείο υφίσταται στένωση, ο ασθενής μπορεί να εμφανίσει συμπτώματα ισχαιμίας, όπως η θωρακική δυσφορία και η στηθάγχη. Όταν υπάρξει αιφνίδια απόφραξη της ροής του αίματος σε μια ή περισσότερες κύριες στεφανιαίες αρτηρίες, με αποτέλεσμα τη διακοπή της παροχής οξυγόνου και θρεπτικών ουσιών στα καρδιακά κύτταρα, λαμβάνει χώρα έμφραγμα του μυοκαρδίου. Η απόφραξη της ροής του αίματος συνήθως προκαλείται από αθηρωμάτωση και σχηματισμό θρόμβου, αλλά μπορεί επίσης να προκύψει λόγω εμβολής ή αρτηριακού σπασμού». (Susan C. Dewit, 2009)

Η ανάπτυξη της στεφανιαίας νόσου οφείλεται στην αθηρωμάτωση. Η αθηρωμάτωση όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2-2 δημιουργείται κυρίως από εναπόθεση πλακών, που περιέχουν χοληστερόλη, ασβέστιο, λίπος και άλλες ουσίες που υπάρχουν στο αίμα, στο εσωτερικό τοίχωμα των αρτηριών. Ως αποτέλεσμα της αθηρωμάτωσης προκαλείται πάχυνση και απώλεια της ελαστικότητας της αρτηρίας. Η αθηρωμάτωση αρχίζει να δημιουργείται από σχετικά μικρή ηλικία, όταν λιπώδες υλικό προσκολλάται στα εσωτερικά τοιχώματα των αρτηριών. Το λιπώδες υλικό εμφανίζεται και υπεύθυνη για τη δημιουργία του είναι η

λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας (LDL). Στα σημεία όπου υπάρχει φλεγμονή ή ερεθισμός η εναπόθεση είναι πιο πιθανή και προκαλείται συσσώρευση. Στην προσπάθεια του οργανισμού να αντιμετωπίσει τη φλεγμονή σχηματίζονται ινώδεις πλάκες. Τα αιμοπετάλια αρχίζουν να προσκολλώνται στην περιοχή που υπάρχει αθηρωμάτωση λόγω μείωσης του μεγέθους του αυλού. Ως αποτέλεσμα η πλάκα υφίσταται ρήξη, προκαλώντας συσσώρευση αιμοπεταλίων και θρόμβωση. Με την πάροδο του χρόνου τα τοιχώματα των αρτηριών γίνονται πιο δύσκαμπτα, χάνουν την ελαστικότητά τους λόγω ασβεστοποίησης της πλάκας. (Susan C. Dewit, 2009; Αγγελίδης, 2012; Παπαδόπουλος, 2012)



Διάγραμμα 2-2 - Δημιουργία αθηρωματικής πλάκας στο τοίχωμα της αρτηρίας (Blausen, 2014)

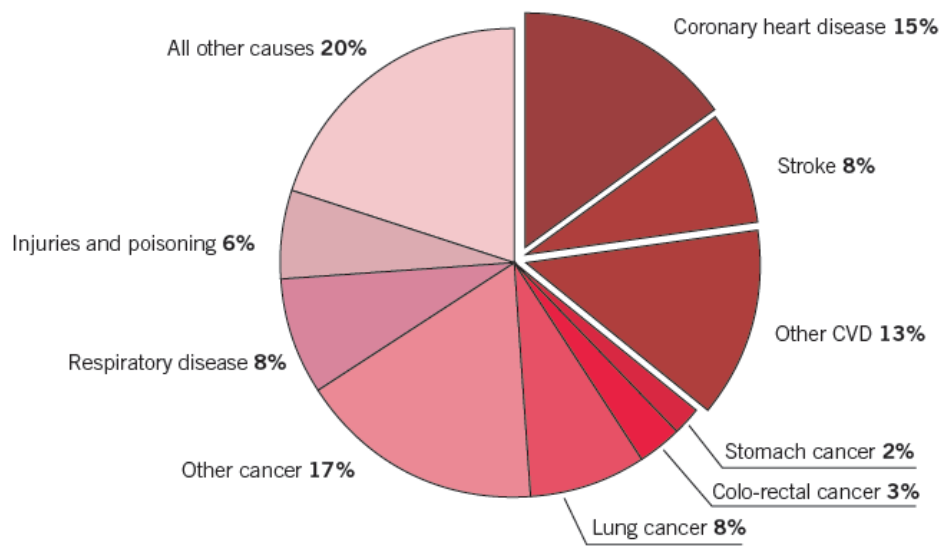
## **2.2.1 Στηθάγχη**

Η στηθάγχη είναι θωρακικός πόνος ο οποίος εμφανίζεται όταν η ροή του αίματος στην καρδιά αποφράσσεται ή μειώνεται. Η στηθάγχη είναι αποτέλεσμα αθηρωμάτωσης ή αρτηριακού σπασμού. Λόγω της αθηρωματικής πλάκας μειώνεται το μέγεθος του αυλού και έτσι υπάρχει μειωμένη ροή αίματος. Οι στεφανιαίες αρτηρίες λόγω μειωμένης ροής αίματος δεν παρέχουν το απαραίτητο οξυγόνο και την απαραίτητη ποσότητα αίματος που έχει ως αποτέλεσμα ο ασθενής να υποστεί επεισόδιο στηθάγχης.

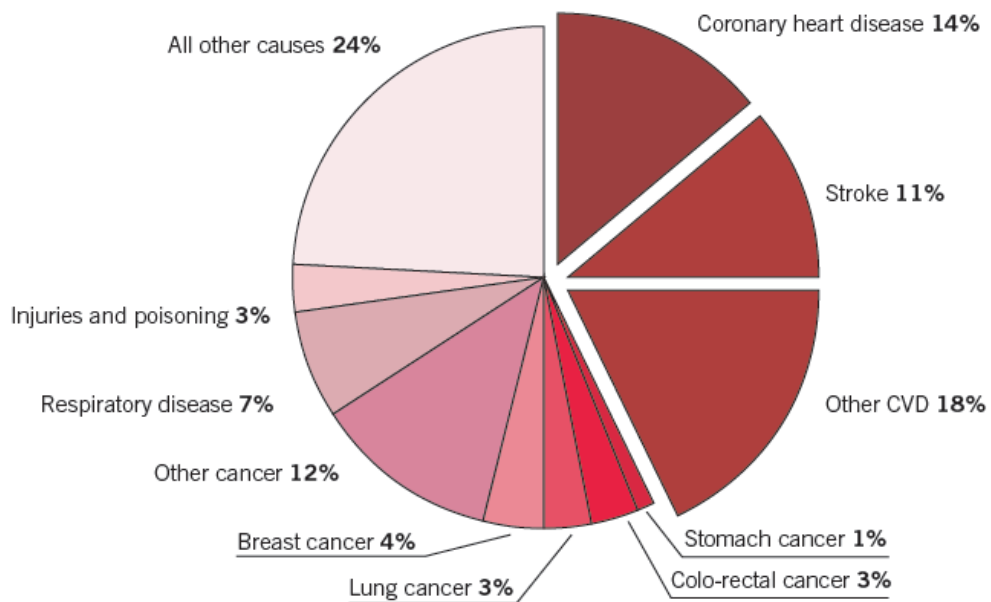
Η καρδιαγγειακή νόσος αποτελεί την κύρια αιτία θανάτου και χρόνιας αναπηρίας στην Ευρώπη όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 2-3 και 2-4. Στην Ευρώπη για αντιμετώπιση της καρδιαγγειακής νόσου το κόστος ανέρχεται στο ποσό των 192 δισεκατομμυρίων ευρώ ετησίως. Στην Αμερική αυτή η νόσος προσβάλλει ένα στα τρία άτομα και πεθαίνουν περισσότερα από 600,000 άτομα ετησίως. Περίπου το 39% των γυναικείων θανάτων οφείλονται σε καρδιαγγειακά προβλήματα. Τα καρδιαγγειακά νοσήματα οφείλονται συνήθως στον τρόπο ζωής, στο κάπνισμα, στην έλλειψη σωματικής δραστηριότητας, στην υψηλή συγκέντρωση χοληστερόλης, στην παχυσαρκία, στη ψυχική ένταση και στις διατροφικές συνήθειες. Επίσης, σημαντικό ρόλο έχει η κληρονομικότητα, η αυξημένη αρτηριακή πίεση, το άγχος, ο διαβήτης τύπου 2 και η δυσλιπιδαιμία. (Susan C. Dewit, 2009)

## **2.2.2 Πρόληψη στεφανιαίας νόσου**

Η πρόληψη της νόσου επικεντρώνεται στην εξάλειψη των παραγόντων που την προκαλούν και στην υιοθέτηση καλύτερου τρόπου ζωής. Απαραίτητη είναι η χρήση φαρμάκων τα οποία βοηθούν στη μείωση συγκέντρωσης της χοληστερόλης. (Susan C. Dewit, 2009)



**Διάγραμμα 2-3 - Κύριες αιτίες θανάτου στους άντρες τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη (Melanie Nichols, Nick Townsend, 2012)**



**Διάγραμμα 2-4 - Κύριες αιτίες θανάτου στις γυναίκες τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη (Melanie Nichols, Nick Townsend, 2012)**

### **2.2.3 Τρόποι αντιμετώπισης αθηρωματικής πλάκας**

Η στεφανιαία νόσος είναι δυνατόν να αντιμετωπισθεί με 4 διαφορετικές μεθόδους ή ακόμα και με συνδυασμό κάποιων εξ αυτών: 1) Φαρμακευτική θεραπεία, 2) Αορτοστεφανιαία παράκαμψη (Bypass), 3) Αθηρεκτομή και 4) Αγγειοπλαστική. Ο καρδιολόγος δύναται να αποφασίσει πως θα αντιμετωπίσει τη νόσο κρίνοντας με βάση τη στεφανιογραφία, η οποία αποτελεί την πιο αξιόπιστη εξέταση για την αποκάλυψη πιθανόν στενώσεων στις στεφανιαίες αρτηρίες. Η στεφανιογραφία είναι η μέθοδος κατά την οποία πραγματοποιείται παρακέντηση κάποιου αγγείου, συνήθως της μηριαίας αρτηρίας μετά από τοπική αναισθησία, από όπου εισάγεται ο καθετήρας στην αρτηρία. Στη συνέχεια γίνεται έγχυση ιωδιούχου σκιαγραφικού μέσου, το οποίο υποδεικνύει το σημείο όπου υπάρχει στένωση ή απόφραξη κάποιας αρτηρίας. (Grotenhuis, 2011; Susan C. Dewit, 2009)

#### **2.2.3.1 Φαρμακευτική θεραπεία**

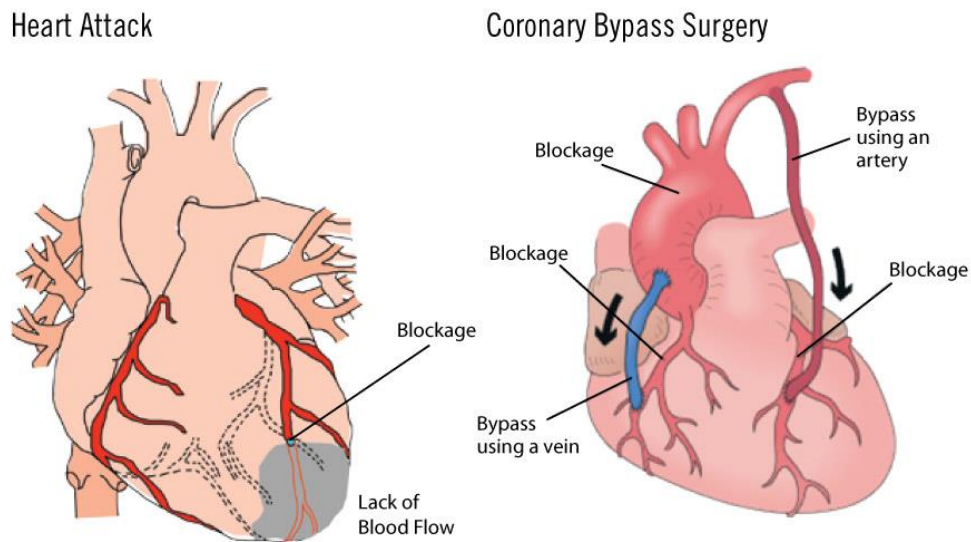
Η θεραπεία της στεφανιαίας νόσου μπορεί να επιτευχθεί με τη λήψη διαφόρων φαρμάκων όπως είναι τα αγγειοδιασταλτικά φάρμακα. Τα αγγειοδιασταλτικά φάρμακα δρουν διαστέλλοντας τις στεφανιαίες αρτηρίες, μειώνοντας την περιφερειακή αντίσταση το οποίο οδηγεί στη μείωση της αρτηριακής πίεσης. Ακόμη για τη μείωση της αρτηριακής πίεσης χρησιμοποιούνται φάρμακα τα οποία σταματούν τη λειτουργία των β-αδρενεργικών υποδοχέων. Επιπλέον, για μείωση ή αποφυγή τυχόν θρομβώσεων χρησιμοποιούνται αντιπηκτικά φάρμακα όπως είναι η ασπιρίνη. (Αγγελίδης, 2012)

#### **2.2.3.2 Αορτοστεφανιαία παράκαμψη (Bypass)**

Η αορτοστεφανιαία παράκαμψη αποτελεί την αποτελεσματικότερη χειρουργική τεχνική για την αντιμετώπιση της στεφανιαίας νόσου. Αρχικά εντοπίζεται το σημείο που υπάρχει στένωση ή απόφραξη μέσω στεφανιογραφίας. Η επέμβαση παρακάμπτει την αποφραγμένη αρτηρία χρησιμοποιώντας αρτηριακά ή φλεβικά μοσχεύματα, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2-5, από κάποιο άλλο σημείο του σώματος του ασθενούς. Συνήθως η εγχείρηση γίνεται με την καρδιά σταματημένη και αυτό δείχνει το μεγάλο βαθμό κινδύνου που υπάρχει, ενώ σπανιότερα γίνεται και με την καρδιά σε λειτουργία. Τα μοσχεύματα έχουν περίπου 10



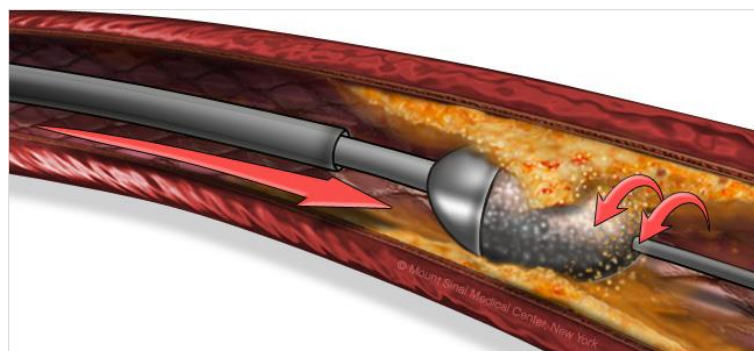
χρόνια μέσο όρο ζωής, επομένως μια τέτοια χειρουργική επέμβαση πραγματοποιείται σε άτομα μεγαλύτερης ηλικίας. (Αγγελίδης, 2012; Γουλιέλμος, 2014)



**Διάγραμμα 2-5 – Αορτοστεφανιαία παράκαμψη με αρτηριακό και φλεβικό μόσχευμα**

### 2.2.3.3 Αθηρεκτομή

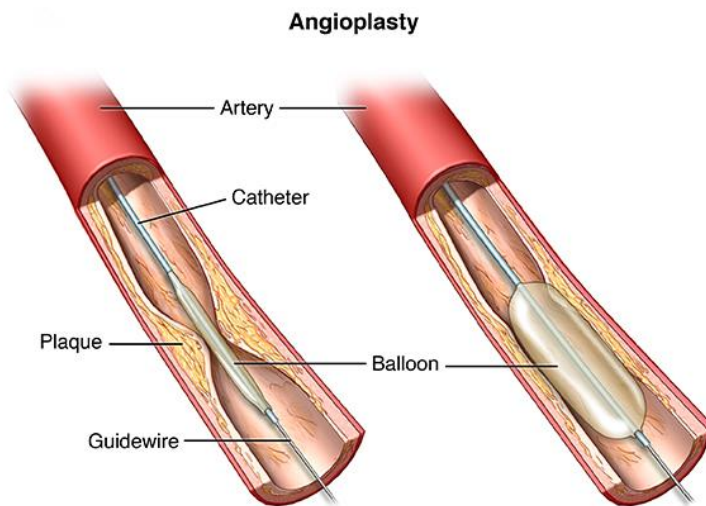
Η αθηρεκτομή μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Ένας τρόπος είναι η τοποθέτηση καθετήρα στην αποφραγμένη αρτηρία με περιστρεφόμενο σώμα, ο οποίος καταστρέφει το ασβέστιο που συσσωρεύεται και δημιουργεί την αθηρωματική πλάκα. Η αθηρεκτομή επίσης, μπορεί να αντιμετωπιστεί και με αθηροτόμο ο οποίος καταστρέφει την πλάκα ή με καθετήρα με ενσωματωμένη κεφαλή λέιζερ. (Αγγελίδης, 2012; Δάρδας, 2011)



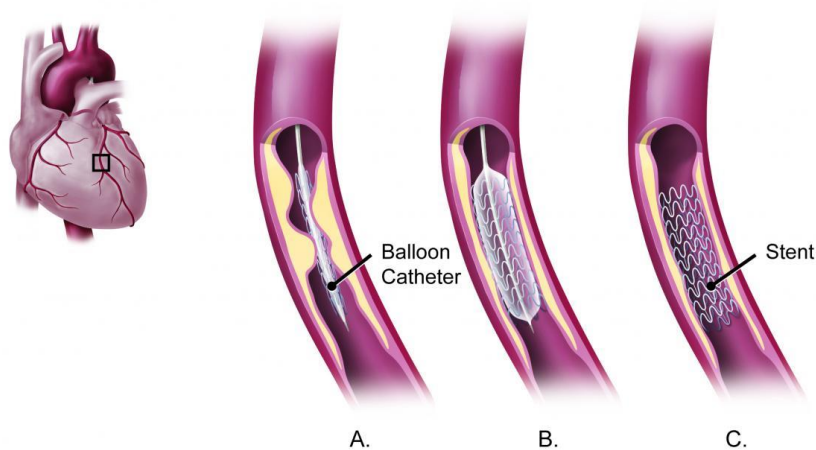
**Διάγραμμα 2-6 – Αφαίρεση αθηρωματικής πλάκας με περιστρεφόμενο αθηροτόμο**

#### 2.2.3.4 Αγγειοπλαστική: Percutaneous Transluminal Coronary Angioplasty (PTCA)

Η αγγειοπλαστική επιλέγεται εφόσον διαπιστωθεί στένωση της διαμέτρου του αυλού της αρτηρίας πάνω από το 70%. Μέχρι το 1977 χρησιμοποιούνταν η απλή αγγειοπλαστική με μπαλονάκι. Ένας καθετήρας με αεροθάλαμο εισάγεται στην αποφραγμένη αρτηρία και όταν οδηγηθεί στο σημείο που υπάρχει η στένωση ο αεροθάλαμος διογκώνεται προκαλώντας ρήξη της πλάκας διευρύνοντας τον αυλό της αρτηρίας. Αργότερα, μετά το 1994, άρχισαν να χρησιμοποιούνται τα μεταλλικά εμφυτεύματα (stents). Το καρδιαγγειακό εμφύτευμα ή ενδοστεφανιαία πρόθεση είναι ένα μεταλλικό πλέγμα το οποίο τοποθετείται στις στεφανιαίες αρτηρίες, τις οποίες κρατά ανοιχτές και βελτιώνει τη ροή του αίματος.



Διάγραμμα 2-7 – Αγγειοπλαστική με την χρήση μπαλονιού



Διάγραμμα 2-8 – Διαδικασία τοποθέτησης ενδοστεφανιαίας πρόθεσης

## 2.3 Ενδοστεφανιαία πρόθεση (stent)

### 2.3.1 Υλικά και Μηχανικός Σχεδιασμός

Η γεωμετρία, η δομή και οι διαστάσεις των stents παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοσή τους. Τα stents χωρίζονται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με το σχεδιασμό τους, στα ελικοειδή (coil) και στα σωληνοειδή (tube). Υπάρχουν τα αυτεπεκτεινόμενα stents και τα επεκτεινόμενα stents με μπαλονάκι. Τα stents με μπαλονάκι αποτελούνται από μια σπείρα ή ένα πλέγμα τα οποία είναι τοποθετημένα σε ένα μπαλονάκι. Με τη διόγκωση του το stent ανοίγει στη διάμετρο που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη αρτηρία. Τα αυτεπεκτεινόμενα stents διαστέλλονται σε ένα υπολογιζόμενο μέγεθος. Ωστόσο δεν συνιστώνται γιατί με το χρόνο συνεχίζουν να διαστέλλονται. Τα ελικοειδή stents αποτελούνται από ένα συνεχές σύρμα ή από επίπεδα εκτεταμένα και λεπτά ελικοειδή στρώματα. Ωστόσο αυτό το είδος έχει εγκαταλειφθεί γιατί στερείται ακτινικής ισχύος, λόγω του πλάτους των δοκών και των κενών που υπάρχουν μεταξύ τους. Επομένως ο σχεδιασμός έχει επικεντρωθεί στα σωληνοειδή stent. Το μέγεθος, το μήκος, το πλάτος και οι διαστάσεις των stent παίζουν σημαντικό ρόλο στο ποσοστό της επαναστένωσης που ίσως να παρουσιαστεί. Σύμφωνα με μελέτες ένα κοντό stent παρουσιάζει λιγότερες πιθανότητες να εμφανίσει επαναστένωση σε σχέση με ένα πιο μακρύ stent. Σε μελέτες που έγιναν σε κουνέλια εξακριβώθηκε ότι stents με λιγότερες δοκούς έχουν λιγότερες πιθανότητες να παρουσιάσουν επαναστένωση σε σχέση με αυτά με περισσότερες δοκούς. Ακόμη διαπιστώθηκε ότι όσο πιο λεπτοί είναι οι δοκοί μπορούν να τοποθετηθούν βαθύτερα και να ταιριάζουν καλύτερα στην αρτηρία σε σχέση με παχύτερους δοκούς. Ωστόσο όσο παχύτεροι είναι οι δοκοί τόσο ευκολότερα παίρνουν γωνιακές μορφές και στηρίζουν καλύτερα το τοίχωμα της αρτηρίας. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η διατομή του stent να είναι στρογγυλή και λεία ώστε να μην τεμαχίζονται τα κύτταρα του αίματος. Η βιοσυμβατότητα και η απόδοση ενός stent επηρεάζονται άμεσα από το πόσο λείο είναι οι δοκοί. Ένα stent για να έχει την απαραίτητη αντοχή απαιτείται η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των υλικών. Για τη δημιουργία της πολύπλοκης γεωμετρίας χρησιμοποιείται λέιζερ. Ακολουθεί η διεργασία καθαρισμού των οξέων (acid pickling) όπου γίνεται αφαίρεση των οξειδίων της επιφάνειας που δημιουργούνται κατά την κοπή και ακολουθεί ηλεκτροχημική λείανση (electrochemical polishing) ώστε η επιφάνεια να γίνει ομαλή, να έχει αντοχή στη διάβρωση και λόγω του λεπτού στρώματος οξειδίου που δημιουργείται στην επιφάνεια να το κάνει περισσότερο βιοσυμβατό. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των stent είναι κράματα ανοξειδωτού χάλυβα SS, κράματα NiTi και κράματα

CoCr, ωστόσο τα κράματα από κοβάλτιο-χρώμιο παρέχουν τη δυνατότητα κατασκευής stent με λεπτότερες και λιγότερες δοκούς. (Duerig, Tolomeo, & Wholey, 2000; Hoang, 2010; Raval, Choubey, Engineer, & Kothwala, 2004; Κοκκινίδου, 2014)

### **2.3.2 Μέθοδοι τοποθέτησης**

Η διαδικασία που ακολουθείται για να ανοίξει η αρτηρία ονομάζεται διαδερμική στεφανιαία επέμβαση (Percutaneous Coronary Intervention). Για την τοποθέτηση stent χρησιμοποιείται καθετήρας με ενσωματωμένο μπαλονάκι. Ο καθετήρας εισέρχεται συνήθως από τη μηριαία αρτηρία στο στεφανιαίο κλάδο, όπου παρατηρείται η στένωση. Στη συνέχεια φουσκώνουμε το μπαλονάκι το οποίο προκαλεί σύνθλιψη της αθηρωματικής πλάκας που υπάρχει και με ένα άλλο καθετήρα ο οποίος έχει το stent προωθείται στο σημείο της στένωσης. Φουσκώνοντας το μπαλονάκι το οποίο υπάρχει εσωτερικά του stent, αυτό διαστέλλεται, παίρνει το σχήμα της αρτηρίας και κλειδώνει στη θέση του επιτρέποντας στο αίμα να ρέει ελεύθερα. (Dehmer & Smith, 2009; Health, 2015)

### **2.3.3 Κατηγορίες stent**

#### **2.3.3.1 Bare metal**

Τα μεταλλικά καρδιαγγειακά εμφυτεύματα κατασκευάζονται από κράματα SS, CoCr, NiTi και tantalum. Τα stents από 316L ανοξείδωτο χάλυβα εμφανίζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, αντοχή, ολκιμότητα, αντίσταση στη διάβρωση και βιοσυμβατότητα. Ο ανοξείδωτος χάλυβας παρουσιάζει καλή ισορροπία αντοχής-επιμήκυνσης και διευκολύνει την κατασκευή του stent. Επιπλέον, δίνει την απαραίτητη πλαστικότητα που χρειάζεται για την επέκταση του μπαλονιού και τη διατήρηση της μορφολογίας προκειμένου να αντισταθεί στην ελαστική ανάκρουση των αγγείων. Ωστόσο, λόγω χαμηλής πυκνότητας δεν είναι συμβατό σε μαγνητική τομογραφία (MRI) και ακτινοσκόπηση (fluoroscopy). Τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα από κράματα CoCr παρουσιάζουν εξαιρετική ακτινική αντοχή λόγω του υψηλού μέτρου ελαστικότητας που έχει και μπορεί να χρησιμοποιηθούν για κατασκευή πολύ λεπτών δοκών. Το πάχος των δοκών είναι πολύ σημαντική παράμετρος για το σχεδιασμό ενός stent, επομένως η ικανότητα του να φτιάχνει πολύ λεπτούς δοκούς αυξάνει την αντοχή. Παρουσιάζει υψηλή σκληρότητα, αντίσταση στη διάβρωση και αντοχή στη φθορά. Η διάβρωση και η αντίσταση στη φθορά είναι εξαιρετικά βελτιωμένη σε σχέση με τα κράματα

SS, ωστόσο η πλαστικότητα και η λειτουργικότητα δεν είναι και τόσο καλή. Είναι συμβατό με το μαγνητικό τομογράφο και την ακτινολογία. (Karnisis et al., 2014; Weiss & Mitevski, 2015; Κοκκινίδου, 2014)

### **2.3.3.2 Drug eluting**

Τα Drug Eluting Stents αποτελούνται από τρία μέρη: το μεταλλικό υπόβαθρο, το πολυμερές και την επικάλυψη με το φάρμακο. Αυτό το είδος stent αναπτύχθηκε για να ελαχιστοποιήσει το πρόβλημα της επαναστένωσης. Ο στόχος των φαρμάκων είναι η πρόληψη της φλεγμονώδους αντίδρασης, ο έλεγχος και η μείωση της ανάπτυξης των λείων μυϊκών κυττάρων, τα οποία είναι τα κυρίαρχα αίτια του πολλαπλασιασμού τους για τη δημιουργία του νέου έσω χιτώνα και της επαναστένωσης. Τα drug eluting stents εκλύουν φάρμακο τις πρώτες 30-45 ημέρες μετά την εμφύτευσή τους, το οποίο αποτελεί τη μεγαλύτερη περίοδο πολλαπλασιασμού του λείου μυϊκού ιστού. Υπάρχουν δύο είδη DES, το sirolimus και το paclitaxel και τα δύο είδη περιέχουν ισχυρή αντιπολλαπλασιαστική δράση και είναι ενσωματωμένα σε ένα μη-απορροφήσιμο πολυμερές επιτρέποντας έτσι τη βραδεία απελευθέρωση του φαρμάκου σε υψηλές συγκεντρώσεις στον τοπικά περιβάλλοντα ιστό. Τα DES εξασφαλίζουν μέγιστη παροχή του φαρμάκου απευθείας στο στόχο δεδομένου ότι βρίσκεται σε επαφή με το τοίχωμα της στεφανιαίας αρτηρίας. Ωστόσο τα φάρμακα εκτός από το να αναστέλλουν την ανάπτυξη των λείων μυϊκών κυττάρων, αναστέλλουν επίσης και τη φυσιολογική διαδικασία επούλωσης όπου το stent καλύπτεται με υγιές ενδοθήλιο. Αυτό αφήνει το μέταλλο και το πολυμερές εκτεθειμένο στο αίμα και έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστεί θρόμβος αφού σταματήσει η αντιαιμοπεταλιακή αγωγή. Ως αποτέλεσμα έχουν καταφέρει να μειώσουν αρκετά το φαινόμενο επαναστένωσης στο 5% αλλά όχι να το εξαλείψουν. (Dehmer & Smith, 2009; Kaiser et al., 2010; Puskas et al., 2009; Zambare, Talpate, & Bafna, 2011; Κοκκινίδου, 2014)

### **2.3.3.3 Biodegradable and bioresorbable**

Μιας νέας γενιάς stent είναι τα βιοδιασπώμενα stent τα οποία κατασκευάζονται από υψηλής καθαρότητας μαγνήσιο και ψευδάργυρο (Mg 99.999% , Zn 99.999%). (Κοκκινίδου, 2014). Τα βιοαπορροφήσιμα stent κατασκευάζονται από βιοσυμβατά υλικά που έχουν επαρκή ακτινική αντοχή ώστε να αποτραπεί η κατάρρευση τους, ως αποτέλεσμα τραυματισμού μετά

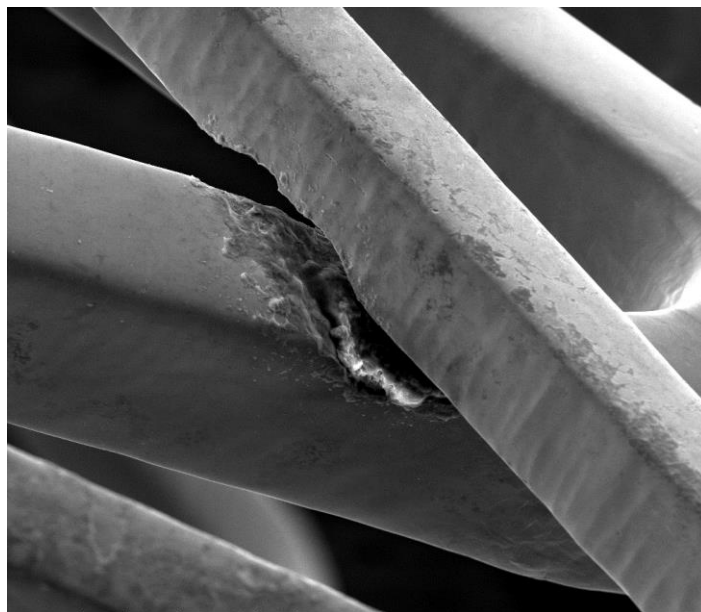
την εμφύτευσή τους. Τα βιοδιασπώμενα stents απελευθερώνουν το φάρμακο το οποίο αναστέλλει τη δημιουργία νέου έσω χιτώνα και ξεκινούν να απορροφούνται όταν τα αγγεία αρχίζουν να επουλώνονται. Επομένως, έχουν την ιδιαιτερότητα να εξαφανίζονται μετά την ολοκλήρωση του σκοπού τους. Εφόσον το stent απορροφάται η δημιουργία θρόμβου είναι σχεδόν απίθανο να συμβεί και η πλέον υγιής αρτηρία μπορεί να αντέξει τις πιέσεις μιας κανονικής αρτηρίας. Τα βιοδιασπώμενα stents κατασκευάζονται από πολυμερή ή ανθεκτικά κράματα μετάλλων ανθεκτικά στη διάβρωση. Συνήθως κατασκευάζονται από πολυμερές γαλακτικού οξέος το οποίο μπορεί να απορροφηθεί από τον οργανισμό σε 18-24 μήνες. Κατά τη διάρκεια αυτή θεραπεύεται και ενισχύεται η στεφανιαία αρτηρία και επομένως το stent δεν είναι πλέον απαραίτητο για να στηρίζει το αγγείο στη θέση του. Εφόσον το stent εξαφανίζεται δεν παρεμβαίνουν σε μετέπειτα αξιολογήσεις με χρήση μαγνητικού τομογράφου. (Kwon et al., 2012; Ormiston & Serruys, 2009; Poncin & Profit, 2003; Κοκκινίδου, 2014)

#### **2.3.3.4 Cell coated stents**

Οι ανησυχίες για την ασφάλεια των Drug Eluting Stents, λόγω του αυξημένου κινδύνου αργής θρόμβωσης που προκαλούνται από τα φάρμακα που εκλύονται από τα πολυμερή παρεμβαίνουν στη φυσική διεργασία επούλωσης του αγγειακού ενδοθηλίου, με αποτέλεσμα την καθυστέρηση κάλυψης του νέου ενδοθηλίου προκαλώντας θρόμβωση. Η προσπάθεια εξάλειψης αυτού του φαινομένου οδήγησε στην ανάπτυξη ενός νέου είδους stent το οποίο προσλαμβάνει τα ενδοθηλιακά προγονικά κύτταρα (EPCs) από την κυκλοφορία του αίματος με στόχο να επιταχύνουν την επανενδοθηλίωση μετά τον αγγειακό τραυματισμό και επομένως την πρόληψη θρόμβωσης και επαναστένωσης. Ένα παράδειγμα είναι η επικάλυψη των stent με αντισώματα CD34 τα οποία προσλαμβάνουν τα EPCs. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι μπορεί να προκληθεί διαφοροποίηση των κυττάρων σε φλεγμονώδη κύτταρα και σε λεία μυϊκά κύτταρα τα οποία συμβάλλουν στην επαναστένωση. Για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός απαιτούνται περαιτέρω μελέτες σχετικά με τα νέα αντισώματα και τις μεθόδους τροποποίησης της επιφάνειας των stent. (Kang et al., 2013; Mani, Feldman, Patel, & Agrawal, 2007; Simard et al., 2014)

## 2.4 Το πρόβλημα της επαναστένωσης – Μηχανικοί παράγοντες

Λόγω μηχανικής κόπωσης τα stents παρουσιάζουν διάβρωση ανοίγοντας μικρές τρύπες (pitting corrosion) και διάβρωση κοιλοτήτων (crevice corrosion). Από την απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων που συμβαίνει λόγω φθοράς ή τριβής μεταξύ δύο επικαλυπτόμενων stent και συγκεκριμένα από απελευθέρωση ιόντων Ni, Cr, Co και Mo προκαλείται φλεγμονώδης αντίδραση και επομένως υπερπλασία του έσω χιτώνα και επαναστένωση. Μπορεί να προκληθεί μακροχρόνια αποτυχία κόπωσης λόγω της φυσιολογικής παλμικής πίεσης που ασκείται στα τοιχώματα των αρτηριών. Εφόσον προκληθεί αστοχία είναι πολύ πιθανόν να επέλθει διάτρηση του αγγείου ή απώλεια της ακτινικής αντοχής στήριξης του stent. Σε περιοχές που υπάρχει μεγάλη καμπυλότητα ή διακλαδώσεις σε συνδυασμό με την ασταθή ροή του αίματος παρουσιάζεται υψηλή επιφανειακή και διατμητική τάση. Λόγω της επιφανειακής φθοράς που δημιουργείται από την τριβή μεταξύ των δοκών των δύο stent και της *in vivo* διάβρωσης που υφίστανται, τα δύο επικαλυπτόμενα stents απελευθερώνουν μεταλλικά σωματίδια και ιόντα. Η φθορά λόγω τριβής μεταξύ των δοκών δύο επικαλυπτόμενων δοκών SS φαίνεται στο Διάγραμμα 2-8. Αυτά τα σωματίδια απορροφώνται από το αρτηριακό τοίχωμα και έχει αποδειχθεί μέσα από μελέτες ότι μπορεί να προκαλέσει φλεγμονώδη κυτταρική και ιστολογική αντίδραση προκαλώντας υπερτροφία του εσωτερικού χιτώνα της αρτηρίας και επομένως επαναστένωση του αγγείου. (Health, 2015; West, 2013; Zambare et al., 2011; Αγγελίδης, 2012)



Διάγραμμα 2-9 - Μηχανική φθορά λόγω τριβής μεταξύ των δοκών 2 επικαλυπτόμενων stent SS

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΚΛΙΜΑΚΕΣ**

### **3.1 Ανάγκη για Έλεγχο Μηχανικών Ιδιοτήτων σε Μικρές Κλίμακες**

Η ανάγκη για μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών σε μικρές κλίμακες οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνικής νανοδιείσδυσης. Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας υπάρχει η δυνατότητα μελέτης μηχανικών, ελαστικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε πολύ μικρή κλίμακα. Η νανομηχανική στηρίζεται στην κλασική μηχανική με τη διαφορά ότι υπολογίζει τις αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες υλικών σε επίπεδο μικρομέτρων ή νανομέτρων. Η τεχνική με την οποία επιτυγχάνεται η μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων σε νανοκλίμακα είναι η νανοδιείσδυση. Ο στόχος της νανοδιείσδυσης είναι να εξάγει πληροφορίες όπως το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα ενός υλικού. Η νανοδιείσδυση είναι βασισμένη στη μέθοδο σκληρομέτρησης μέσω της οποίας υπολογίζεται η σκληρότητα των υλικών κάτω από εφαρμοζόμενο φορτίο και καθορίζεται με οπτικές μεθόδους βάσει του εναπομείναντος αποτυπώματος στην επιφάνεια του προς μελέτη υλικού. Το 1992 οι W.C Oliver και G.M Pharr ανέπτυξαν την τεχνική νανοδιείσδυσης η οποία είναι πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη. Κατά την εκτέλεση του πειράματος καταγράφεται συνεχώς το φορτίο και το βάθος διείσδυσης. Επιπλέον δεν είναι καταστρεπτική μέθοδος και δεν χρειάζεται ιδιαίτερη προετοιμασία όπως απαιτεί η δοκιμή εφελκυσμού. Η συσκευή παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου του εφαρμοζόμενου φορτίου, τη δυνατότητα επιλογής της γεωμετρίας της ακίδας και το ρυθμό αύξησης του εφαρμοζόμενου φορτίου. (Cripps, 2011; Fallis, 2013)

### **3.2 Διαθέσιμες Τεχνικές**

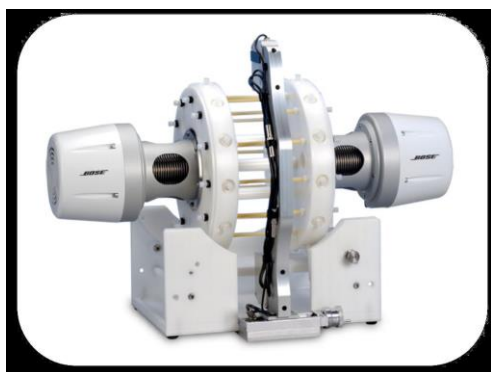
Οι τεχνικές οι οποίες υπάρχουν για έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η μια κατηγορία εμπεριέχει τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν μηχανικές ιδιότητες σε επίπεδο κατασκευής όπως είναι τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα (stents) και η άλλη κατηγορία είναι η τεχνική Νανοδιείσδυσης η οποία είναι και η μόνη τεχνική για έλεγχο μηχανικών ιδιοτήτων σε επίπεδο υλικού μικρής κλίμακας.

Οι τεχνικές οι οποίες υπάρχουν για έλεγχο της κατασκευής των stent είναι τρεις:



### 3.2.1 Παλμική ανθεκτικότητα καρδιαγγειακών εμφυτευμάτων

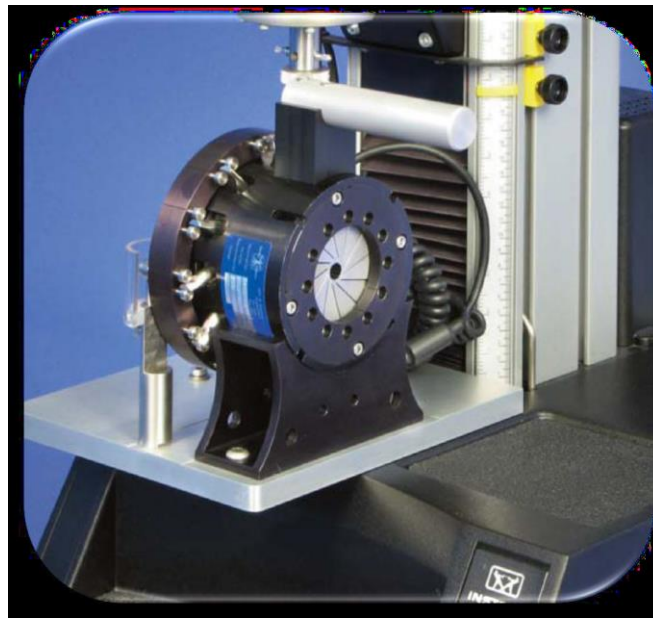
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για *in vitro* παλμικές δοκιμές αντοχής των stent με βάση το πρότυπο ASTM F2477 που φαίνεται στο Διάγραμμα 3-1. Με βάση το πρότυπο αυτό ελέγχονται τα stents για αντοχή κόπωσης. Με τη βοήθεια αυτής της μεθόδου μπορεί να υπολογιστεί η αντοχή των stent μέσω υδροδυναμικών παλμών. Τα stent τοποθετούνται σε ειδικούς σωλήνες που προσομοιώνουν τις αρτηρίες και υποβάλλονται σε 400 εκατομμύρια κύκλους εσωτερικής παλμικής πίεσης, που αναγκάζει το stent να διαστέλλεται και να συστέλλεται ακτινικά. (72 παλμοί/λεπτό). Η δοκιμή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μεταξύ ορίων πίεσης, προσομοιώνοντας τη συστολική και τη διαστολική πίεση, είτε ελέγχοντας τη μετατόπιση, αναπαράγοντας τη μέγιστη και ελάχιστη διάμετρο που μπορεί να υποστεί ένα stent *in vivo* στη χειρίστη περίπτωση. Οι σωληνώσεις από σιλικόνη επιλέγονται προσεκτικά ώστε να παρέχουν την κατάλληλη μηχανική συμπεριφορά. Οι δοκιμές εκτελούνται συνήθως σε συχνότητες 50 Hz οδηγώντας σε διάρκεια δοκιμής 3-6 μηνών. Το ποσοστό αστοχίας των stent είναι μικρότερο του 5%. Αυτή η μέθοδος ελέγχει μόνο την αντοχή του εμφυτεύματος στην παλμική φόρτιση και δεν λαμβάνει υπόψη την καμπυλότητα του αγγείου. Ορισμένοι περιορισμοί του μοντέλου είναι η αδυναμία του να προσομοιώσει το *in vivo* περιβάλλον, όπως και το ότι η συσκευή δεν εκτίθεται σε ιστούς και αίμα. Επιπλέον η συσκευή δεν ανταποκρίνεται στις βιολογικές αντιδράσεις του αγγείου, περιορισμένη ή καθόλου ενσωμάτωση της κατάστασης της νόσου. (Constantinides, 2013; Kemp & Ritchey, n.d.; Kenneth E. Perry, n.d.)



Διάγραμμα 3-1 – ASTM F2477 (Constantinides, 2013)

### 3.2.2 Ακτινική αντοχή καρδιαγγειακών εμφυτευμάτων

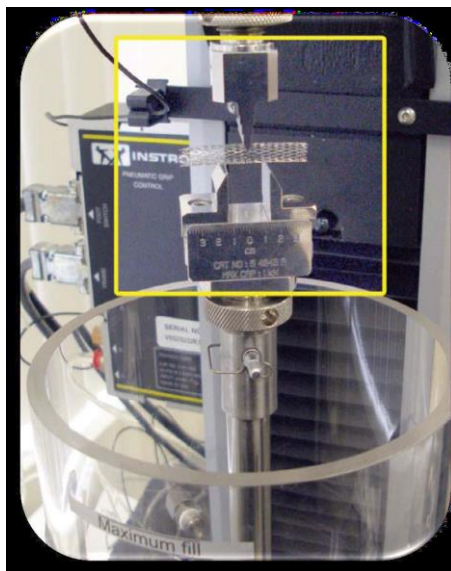
Η ακτινική αντοχή ενός stent αποτελεί μια από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για την επιτυχία ενός stent. Χρησιμοποιώντας τη συσκευή ελέγχου της ακτινικής αντοχής, που περιέχει ένα τμηματικό μηχανισμό συμπίεσης, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η ακτινική δυσκαμψία, οι χρόνιες εξωτερικές δυνάμεις κατά τη συστολή και τη διαστολή όπως και η ακτινική δύναμη αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί η ικανότητα ενός stent να αντέχει στις ακτινικές δυνάμεις συμπίεσης από την αρτηρία μετά τη διαστολή του. Η δοκιμή αντοχής αξιολογεί την πίεση που απαιτείται για να καταρρεύσει ένα stent το οποίο έχει επεκταθεί στην ονομαστική πίεση διόγκωσης του μπαλονιού. Αυτή η προσέγγιση παρέχει ομοιόμορφη εφαρμογή των ακτινικών δυνάμεων για εύκολη σύγκριση με βάσεις δεδομένων που υπάρχουν για πεπερασμένα στοιχεία. (Constantinides, 2013; Kemp & Ritchey, n.d.; Kenneth E. Perry, n.d.)



Διάγραμμα 3-2 – Συσκευή ελέγχου ακτινική αντοχής των stents (Constantinides, 2013)

### 3.2.3 Έλεγχος κάμψης σε τρία σημεία

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί διαδικασίες κάμψης τριών σημείων δίνοντας την ευελιξία κάμψης του stent και τη συμπεριφορά του καθώς οδηγείται μέσα στο αγγείο μέσω του καθετήρα. Η δοκιμή υποβάλλει το stent σε κάμψη τριών σημείων και δημιουργεί μια καμπύλη μετατόπισης – δύναμης τόσο για τη φόρτιση όσο και για την αποφόρτιση. (Constantinides, 2013; Kemp & Ritchey, n.d.; Kenneth E. Perry, n.d.)

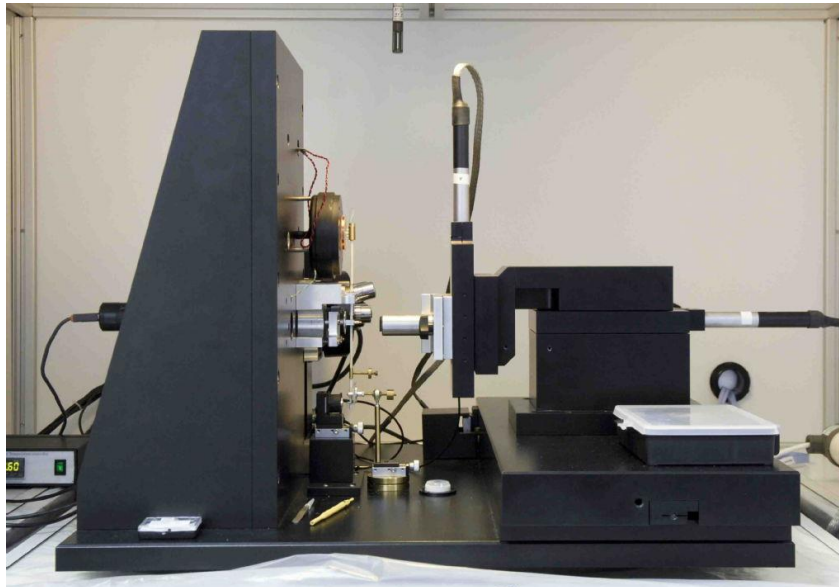


Διάγραμμα 3-3 – Έλεγχος κάμψη stent σε 3 σημεία (Constantinides, 2013)

### 3.3 Συσκευή Νανοδιείσδυσης

Η τεχνική νανοδιείσδυσης είναι τεχνική χαρακτηρισμού επιφανειών και λεπτών υμενίων. Ο νανοδιεισδυτής ο οποίος φαίνεται στο Διάγραμμα 3-4 έχει την ιδιαιτερότητα να μελετά μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού σε κλίμακα νανομέτρων. Χρησιμοποιείται για να εξάγει το μέτρο ελαστικότητας, τη σκληρότητα, την ελαστική και πλαστική ενέργεια. Ο νανοδιεισδυτής αποτελείται από ένα κατακόρυφο εκκρεμές του οποίου στην άκρη τοποθετείται η ακίδα. Πριν αρχίσει η εκτέλεση ενός πειράματος γίνεται βαθμονόμηση του φορτίου και του βάθους διείσδυσης. Η δύναμη που ασκείται στο εκκρεμές δημιουργείται λόγω ηλεκτρομαγνητικού πεδίου το οποίο προκαλείται από ένα μαγνήτη και ένα πηνίο το οποίο διαρρέεται με ρεύμα. Μεταβάλλοντας το ρεύμα που διαρρέεται στο πηνίο, ελέγχουμε τη δύναμη που θα ασκήσει η ακίδα στην επιφάνεια του δείγματος. Η βαθμονόμηση του φορτίου επιτυγχάνεται μέσω συγκεκριμένης μάζας βαριδίων τα οποία τοποθετούνται στο

εκκρεμές και με την εφαρμογή του ανάλογου ρεύματος εξισορροπείται το φορτίο εξασφαλίζοντας έτσι μια σχέση μεταξύ mV και Newton. Η βαθμονόμηση του βάθους διείσδυσης επιτυγχάνεται μέσω δύο παράλληλων πυκνωτών εκ των οποίων ο ένας είναι τοποθετημένος στο πίσω μέρος του εκκρεμούς. Με την κίνηση του εκκρεμούς η απόσταση μεταξύ των πυκνωτών μεταβάλλεται επομένως μεταβάλλεται και η χωρητικότητά τους.



Διάγραμμα 3-4 – Συσκευή Νανοδιείσδυσης

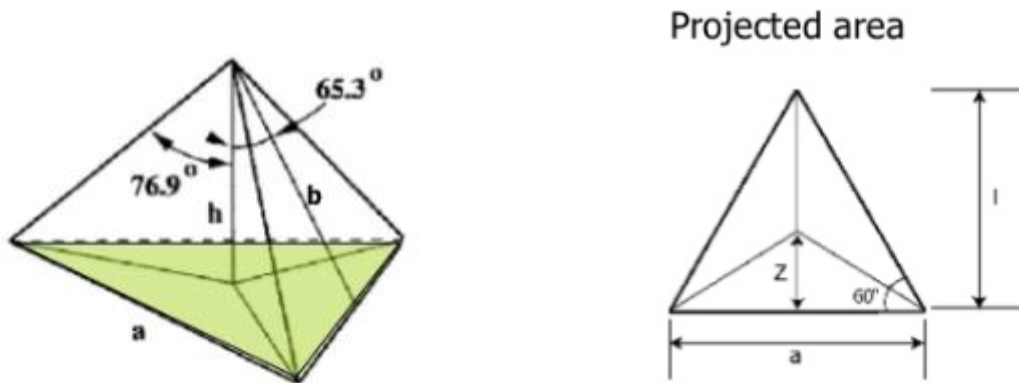
Η συσκευή νανοδιείσδυσης επηρεάζεται από παράγοντες όπως:

- Μεταβολή στη θερμοκρασία η οποία διατηρείται σχετικά σταθερή μέσω ενός θερμαντή.
- Κραδασμοί και δονήσεις οι οποίοι περιορίζονται μέσω ενός απομονωτή κραδασμών.
- Θόρυβο ο οποίος περιορίζεται μέσω του περιορισμού της συσκευής μέσα σε κάλυμμα. (Ctripps, 2011; Νταλαχάνη, 2011)

#### Αρχή λειτουργίας Νανοδιείσδυσης

Η Νανοδιείσδυση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια σκληρή ακίδα γνωστής γεωμετρίας διεισδύει στην επιφάνεια του ως προς μελέτη δείγματος όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-6. Η ακίδα συνήθως είναι από διαμάντι και οι γεωμετρίες που χρησιμοποιούνται είναι σφαιρικές ή κωνικές. Οι σφαιρικές ακίδες δημιουργούν λιγότερες τάσεις στο υλικό και συνήθως προκαλούν ελαστικές παραμορφώσεις. Οι ακίδες σε σχήμα πυραμίδας προτιμούνται στις

τεχνικές νανοδιείσδυσης γιατί δημιουργούν υψηλές διατμητικές τάσεις προκαλώντας την πλαστική διαρροή του υλικού. Οι ακίδες Berkovich και Vickers δίνουν την ίδια επιφάνεια εγκάρσιας διατομής. Η ακίδα Berkovich προτιμάται λόγω καλύτερης διαστατικής ακρίβειας, αυτό οφείλεται στο ότι η ακίδα Berkovich είναι τριέδρη σε σχέση με την τετράεδρη Vickers και συγκλίνει καλύτερα, επομένως είναι πιο αποτελεσματική όταν ασκηθεί το καθορισμένο φορτίο στο δείγμα. Ωστόσο η ακίδα δεν είναι απόλυτα αιχμηρή αλλά έχει μια ακτίνα καμπυλότητας της τάξης των 50 nm. (Cripps, 2011; Fallis, 2013; W.C. Oliver & Pharr, 2004; Warren C. Oliver & Pharr, 2011; Νταλαχάνη, 2011)



Διάγραμμα 3-5 – Ακίδα Berkovich (Καρνυου, 2013)

$$\tan 60^\circ = \frac{l}{a/2} \quad (3.1)$$

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (3.2)$$

$$A = \frac{a \cdot l}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 \quad (3.3)$$

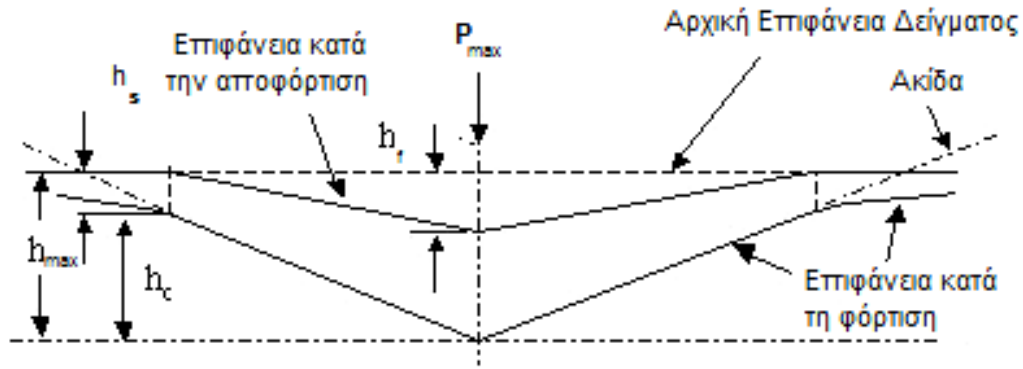
$$\cos 65.3^\circ = \frac{h}{b} \quad (3.4)$$

$$h = \frac{a \cos 65.3^\circ}{2\sqrt{3} \sin 65.3^\circ} = \frac{a}{2\sqrt{3} \tan 65.3^\circ} \quad (3.5)$$

$$a = 2\sqrt{3} \cdot h \cdot \tan 65.3^\circ \quad (3.6)$$

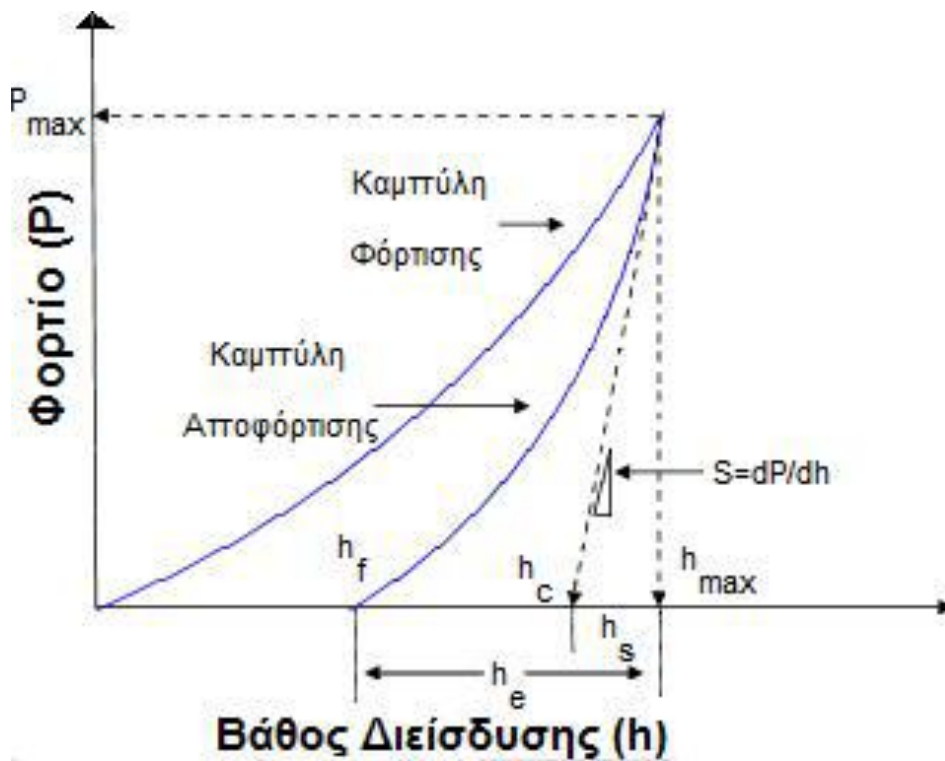
$$A = 3\sqrt{3} \cdot h^2 \cdot \tan^2 65.3^\circ = 24.56h^2 \quad (3.7)$$

Για τον υπολογισμό της ιδανικής επιφάνειας Berkovich σε σχέση με το βάθος διείσδυσης χρησιμοποιείται η πιο πάνω σχέση.



Διάγραμμα 3-6 – Απεικόνιση διείσδυση κωνικής ακίδας στην επιφάνεια ενός δείγματος (Νταλαχάνη, 2011)

Λόγω της διείσδυσης που προκαλείται από την ακίδα παρουσιάζεται ένα εναπομείναν αποτύπωμα στην επιφάνεια του υλικού. Από τα δεδομένα που λαμβάνονται από το φορτίο και το βάθος διείσδυσης δημιουργείται η καμπύλη φορτίου ( $P$ ) συναρτήσεως του βάθους διείσδυσης ( $h$ ) όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-7. Από την καμπύλη αποφόρτισης μπορεί να υπολογιστεί μέσω της κλίσης η δυσκαμψία ( $S$ ) στο μέγιστο φορτίο ( $P_{max}$ ) και μέσω της δυσκαμψίας μπορεί να υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας ( $E_r$ ). Η σκληρότητα ( $H$ ) μπορεί να υπολογιστεί γνωρίζοντας το μέγιστο φορτίο και την επιφάνεια επαφής. (Cripps, 2011; Νταλαχάνη, 2011)



Διάγραμμα 3-7 – Καμπύλη φορτίου – βάθους διείσδυσης (Νταλαχάνη, 2011)

Τα μεγέθη που παρουσιάζονται από την καμπύλη φόρτισης – αποφόρτισης είναι τα εξής:

$h_{max}$ : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας εντύπωσης

$P_{max}$ : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

$h_f$ : Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

$h_c$ : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας μετά την αποφόρτιση

$h_e$ : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση

$h_s$ : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Το φορτίο που ασκείται στην ακίδα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης που ανέπτυξαν οι W.C Oliver και G.M Pharr.

$$P = a(h - h_f)^m \quad (3.8)$$

όπου:

$P$  = το φορτίο που ασκείται στην ακίδα

$a$  = σταθερή παράμετρος που σχετίζεται με το σχήμα της ακίδας

$h$  = το βάθος διείσδυσης

$h_f$  = το βάθος μετά την αποφόρτιση

$m$  = σταθερή παράμετρος που σχετίζεται με το σχήμα της ακίδας

Το βάθος επαφής ( $h_c$ ), το οποίο είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό της επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση. Κατ' επέκταση η επιφάνεια επαφής ( $A_c$ ) είναι συνάρτηση του  $h_c$ ,  $A_c = f(h_c)$ . (Νταλαχάνη, 2011)

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.9)$$



Η ακαμψία  $S$  υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης αποφόρτισης στο μέγιστο φορτίο  $P_{max}$ . Είναι η περιοχή που αντιστοιχεί στο ελαστικό τμήμα και χαρακτηρίζεται από την εξίσωση:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.10)$$

Επιπλέον ο προσδιορισμός του μέτρου ελαστικότητας καθορίζεται από την ακαμψία και την επιφάνεια αποτυπώματος:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (3.11)$$

όπου:

$E_r$  = μέτρο ελαστικότητας καθορισμένο από την κλίση της καμπύλης αποφόρτισης στο μέγιστο φορτίο

$A_c$  = επιφάνεια αποτυπώματος

$S$  = ακαμψία

Η σκληρότητα ενός υλικού είναι η αντίσταση που εμφανίζει το υλικό στη διείσδυση ξένου σώματος το οποίο πιέζεται με κάποιο συγκεκριμένο φορτίο και εξάγεται από τον τύπο:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.12)$$

(Cripps, 2011; Νταλαχάνη, 2011)



### 3.4 Τεχνική Νανοεγχάραξης

Ο Νανοδιεισδυτής παρέχει τη δοκιμή νανοεγχάραξης με την οποία μπορεί να μετρηθεί η αντοχή ενός υλικού στην τριβή σε πολύ μικρή κλίμακα. Το βάθος διείσδυσης αυξάνεται καθώς αυξάνεται το εφαρμοζόμενο φορτίο (της τάξης 1-500 mN). Κατά την εκτέλεση της δοκιμής συνήθως μια κωνοσφαιρική ακίδα έρχεται σε επαφή με το υλικό και σύρεται κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος. Η δύναμη αυξάνεται γραμμικά μέχρι τη μέγιστη προκαθορισμένη τιμή. Η πιο συχνή χρησιμοποιούμενη λειτουργία είναι η διαδικασία των τριών περασμάτων. Αρχικά, εφαρμόζεται σταθερό φορτίο της τάξης 0.1 mN, καθώς η ακίδα κινείται πάνω από την επιφάνεια αφήνει ένα ίχνος το οποίο καταγράφει την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος. Στο δεύτερο πέραςμα η ακίδα κινείται με σταθερή ταχύτητα, αυξάνοντας συνεχώς το εφαρμοζόμενο φορτίο. Η ακίδα καθώς κινείται προκαλεί ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις, οι οποίες στη συνέχεια οδηγούν σε αστοχία. Καθώς κινείται η ακίδα καταγράφονται το φορτίο και το βάθος διείσδυσης. Τέλος, η ακίδα περνά για τελευταία φορά με σταθερό φορτίο 0.1 mN καταγράφοντας την τελική τοπογραφία μέσω της οποίας δίνεται η εναπομείνασα πλαστική παραμόρφωση. Το κρίσιμο φορτίο  $F_c$  είναι αυτό που θα οδηγήσει σε αστοχία και ορίζεται ως το ελάχιστο φορτίο που προκαλεί την πρώτη διεπιφανειακή αστοχία. Αυτό επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως η γεωμετρία της ακίδας, ο ρυθμός αύξησης του φορτίου καθώς και η ταχύτητα εγχάραξης. Επιπλέον επηρεάζεται από τις μηχανικές ιδιότητες του δείγματος όπως είναι η επιφανειακή τραχύτητα, η σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή του υλικού στη θραύση και η μικροδομή του. Η τεχνική νανοεγχάραξης χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της νανομηχανικής συμπεριφοράς και για να χαρακτηρίσει λεπτά υμένα-υποστρώματα ως προς την πρόσφυση και την αντοχή τους στην τριβή. Οι δοκιμές νανοεγχάραξης πραγματοποιούνται με τη χρήση κωνοσφαιρικής ακίδας για δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι ότι η γεωμετρία είναι συμμετρική γύρω από τον άξονα του κώνου και οι μετρήσεις είναι ανεξάρτητες της κατεύθυνσης της χάραξης και δεύτερο παρέχει ακριβή μέτρηση της μετάβασης από την ελαστική στην πλαστική περιοχή για τον ακριβή υπολογισμό του συντελεστή τριβής. Για την ακριβή μέτρηση του συντελεστή τριβής η ακίδα έχει δύο αισθητήρες που μετρούν την επιμήκυνση που προκαλείται από την επαφή της ακίδας με το δείγμα ως αποτέλεσμα να δίνει την επαπτομενική δύναμη τριβής. Η συσκευή NanoTest συνδυάζει υψηλή ευαισθησία τριβής με υψηλή πλευρική ακαμψία για τον ακριβή προσδιορισμό της τριβής. Ο συντελεστής τριβής ορίζεται από το λόγο της δύναμης τριβής ως προς το κάθετο εφαρμοζόμενο φορτίο. Ωστόσο,

η δύναμη τριβής καθορίζεται από την ταχύτητα. Η αύξηση της δύναμης τριβής με τη συνεχόμενη αύξηση του κάθετου εφαρμοζόμενο φορτίου οδηγεί στην πλαστική παραμόρφωση του υλικού δείγματος. (Agilent technologies, 2013; Beake, Harris, & Liskiewicz, 2013; Pioneering & In, n.d.)

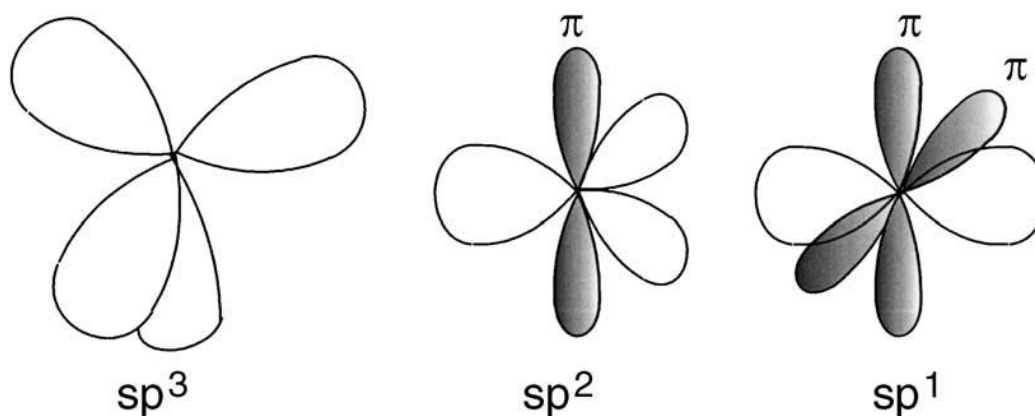
### **3.5 Σύνοψη Κεφαλαίου**

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των stent ελέγχονται σε επίπεδο νανοκλίμακας με τη μέθοδο νανοδιείσδυσης με σκοπό την εξαγωγή των μηχανικών τους ιδιοτήτων όπως είναι το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα. Είναι απαραίτητο τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται να έχουν το κατάλληλο μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα που απαιτούνται για να εξυπηρετήσουν το σκοπό για τον οποίο κατασκευάζονται ώστε να μην αστοχήσουν στην εφαρμογή του φορτίου. Επιπλέον, τα υλικά ελέγχονται ως προς τις νανοτριβολογικές τους ιδιότητες με τη μέθοδο της νανοεγχάραξης για τον υπολογισμό της αντοχής του υλικού στην τριβή πριν να αστοχήσει και τον υπολογισμό του συντελεστή τριβής. Η αντοχή του υλικού στην τριβή είναι αρκετά σημαντική στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται επικαλυπτόμενα stents σε περιοχές όπου η στένωση είναι αρκετά μεγάλη ή σε περιοχές με πολύπλοκη γεωμετρία. Επίσης, τα stents ελέγχονται σε επίπεδο κατασκευής με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Τα stents υπόκεινται σε σχεδόν πραγματικές συνθήκες με στόχο τον υπολογισμό των μέγιστων μετατοπίσεων, δυνάμεων και πιέσεων που μπορούν να αντέξουν πριν να αστοχήσουν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

### 4.1 Άμορφος Άνθρακας: Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες

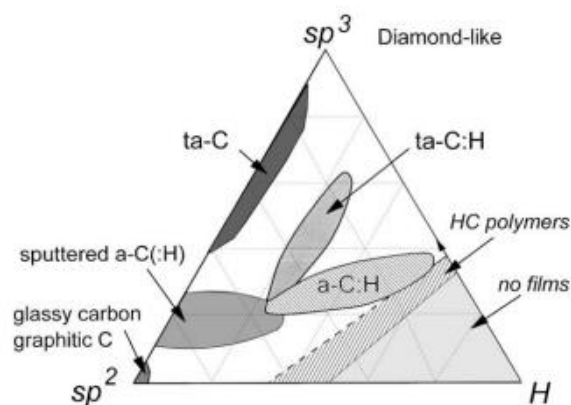
Ο άνθρακας συναντάται σε τρεις αλλοτροπικές μορφές όπως είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και το φουλερένιο. Ο άνθρακας έχει ατομικό αριθμό έξι και συνεπώς έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα με τα οποία μπορεί να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με τέσσερα διαφορετικά άτομα καθώς και με τον εαυτό του. Ο άνθρακας σχηματίζει ποικιλία κρυσταλλικών και άμορφων δομών γιατί μπορεί να υπάρξει σε τρεις υβριδισμούς, τους  $sp^3$ ,  $sp^2$  και  $sp^1$  όπως φαίνονται στο Διάγραμμα 4-1. (Mahtani, 2010; Robertson, 2002)



Διάγραμμα 4-1 – Οι 3 υβριδισμοί του άνθρακα (Κατέρης, 2008)

Στον  $sp^3$  υβριδισμό που συναντάται το διαμάντι παρατηρείται ότι καθένα από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου άνθρακα βρίσκεται σε ένα τετραεδρικό κατευθυνόμενο τροχιακό που σχηματίζει ισχυρό σ δεσμό με γειτονικό άτομο. Το διαμάντι αποτελεί ένα από τα πιο σκληρά και εύθραυστα υλικά, παρουσιάζει υψηλό δείκτη διάθλασης και έχει την ικανότητα να διαθλά το φως. Στον  $sp^2$  υβριδισμό όπου συναντάται ο γραφίτης παρατηρείται ότι τα τρία ηλεκτρόνια βρίσκονται σε τριγωνικά επίπεδα και σχηματίζουν σ δεσμούς, ενώ το τέταρτο ηλεκτρόνιο κινείται κάθετα στο επίπεδο των τριών ηλεκτρονίων σε ένα π τροχιακό όπου σχηματίζει ασθενείς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα. Ο γραφίτης ο οποίος αποτελεί τη δεύτερη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα τα οποία ενώνονται σε εξάγωνα με πολύ ισχυρούς δεσμούς. Τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους με αδύναμες ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, τα οποία μπορεί να γλιστρήσουν εύκολα εξηγώντας τη λιπαντική ικανότητα που έχει ο γραφίτης. Ο γραφίτης παρουσιάζει υψηλή ανισοτροπία σε σύγκριση με το διαμάντι επομένως διαφέρουν οι μηχανικές, οπτικές

και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Στον  $sp^1$  υβριδισμό που σχηματίζεται το φουλερένιο δύο από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς  $\sigma$  κατά μήκος του  $\pm x$  άξονα, ενώ τα άλλα δύο ηλεκτρόνια συμμετέχουν σε  $\pi$  τροχιακά κατά μήκος των  $y$  και  $z$  αξόνων. Το φουλερένιο ανακαλύφθηκε το 1985 και αποτελείται από ένα σφαιρικό συσσωμάτωμα ατόμων του άνθρακα  $C_{60}$ , τα οποία συνδέονται γεωμετρικά σχηματίζοντας πεντάγωνα και εξάγωνα. Το φουλερένιο δεν είναι σταθερό όταν εκτίθεται στον αέρα και για αυτό δεν συναντάται σε μεγάλες ποσότητες στη φύση, χρησιμοποιείται ως λιπαντικό και ως σκληρό επικαλυπτικό στρώμα. Ο άμορφος άνθρακας βρίσκεται στη φύση ως γαιάνθρακας, οι οποίοι είναι ορυκτοί άνθρακες που δημιουργήθηκαν από την αργή απανθράκωση φυτικών οργανισμών. Τα άτομα του άνθρακα δεν δεσμεύονται ιδανικά λόγω της άμορφης κρυσταλλικής δομής και υπόκεινται σε τάσεις, επομένως η ενέργεια ενός άμορφου κρυστάλλου είναι μεγαλύτερη από ένα καθαρό κρύσταλλο. Η μορφή διαμαντιού περιέχει 100%  $sp^3$  δεσμό και η μορφή γραφίτη περιέχει 100%  $sp^2$  δεσμό, ενώ τα υμένια άμορφου άνθρακα περιέχουν ένα μίγμα δεσμών  $sp^3$  και  $sp^2$ . Υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της αναλογίας  $sp^3/sp^2$  κατά την ανάπτυξη του υμενίου και αυτό δίνει διαφορετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Η αναλογία  $sp^3/sp^2$  καθορίζει το είδος της δομής. Τα υμένια από άμορφο άνθρακα μπορεί να περιέχουν διαφορετικές αναλογίες  $sp^3$  και  $sp^2$  δεσμών καθώς και διαφορετικές περιεκτικότητες υδρογόνου. Τρεις από τις μορφές άνθρακα που μπορούν να δημιουργηθούν είναι ο άμορφος άνθρακας a-C, ο τετραεδρικός άμορφος άνθρακας ta-C και ο υδρογονωμένος άμορφος άνθρακας a-C:H όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4-2.

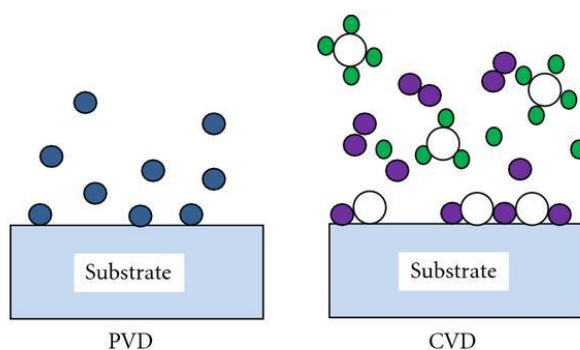


**Διάγραμμα 4-2 – Τριεδρικό διάγραμμα φάσης δεσμών υδρογονοποιημένου άμορφου άνθρακα (Robertson, 2002)**

Η μορφή a-C περιέχει αναλογία  $sp^3/sp^2$  0.4-0.7, η μορφή ta-C περιέχει μεγαλύτερο (>70%) ποσοστό  $sp^3$  δεσμών και χαμηλότερη περιεκτικότητα υδρογόνου και ο a-C:H περιέχει υψηλότερες αναλογίες  $sp^3/sp^2$  αλλά είναι πιο μαλακός λόγω του υδρογόνου. Οι τρεις αυτές μορφές διακρίνονται από τις μακροσκοπικές και μικροσκοπικές τους ιδιότητες. Η μορφή ta-C δημιουργείται με εναπόθεση με τόξο ατμών και χαρακτηρίζεται από εξαιρετική σκληρότητα (>30 GPa), από πολύ καλή αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση και επίσης από καλή χημική αδράνεια. Αυτά τα χαρακτηριστικά το καθιστούν πολύ καλή επιλογή για επιστρώσεις σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Η μορφή a-C συνήθως δημιουργείται από ιοντοβολή με χρήση μαγνητών και δίνει λεπτά υμένια με διαφορετικές φυσικές δομές, τοπογραφίες επιφάνειας και αναλογίες  $sp^3/sp^2$  και η μορφή a-C:H φτιάχνεται με RF PECVD. Η υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εσωτερικών τάσεων και επομένως την καλύτερη πρόσφυση του υμενίου στο υπόστρωμα. Η ύπαρξη υδρογόνου δίνει ομαλότερες επιφάνειες υμενίων. (Chu & Li, 2006; Mahtani, 2010; Robertson, 2002; Santos, Bilek, & Wise, 2015)

## 4.2 Τεχνικές Εναπόθεσης

Οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στη φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) και στη χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Η κύρια τους διαφορά όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4-3 είναι ότι κατά τη φυσική εναπόθεση ατμών δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση, απλά το εναποτιθέμενο υλικό αλλάζει φάση. Υπάρχει ο στόχος τον οποίο θέλουμε να εναποθέσουμε και το υλικό μεταφέρεται κατευθείαν στο υπόστρωμα. Σε αντίθεση η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των πρόδρομων ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι πτητικές ενώσεις προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος όπου διασπώνται, αντιδρούν και εκροφώνται σχηματίζοντας λεπτά υμένια. Για τη φυσική εναπόθεση ατμών στην περίπτωση που ο στόχος είναι ένας αναμένεται το εναποτιθέμενο υλικό και το πρόδρομο να είναι το ίδιο. Κατά την PVD διαδικασία προκαλείται μεταφορά υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια του στόχου με σκοπό την ατμοποίηση του, είτε με θέρμανση, είτε με χρήση ατμόσφαιρας πλάσματος. Στη συνέχεια το εξαχνώμενο υλικό μεταφέρεται από το στόχο στο υπόστρωμα και συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στη χημική εναπόθεση ατμών οι πρόδρομες ενώσεις μεταφέρονται εντός του αντιδραστήρα υπό μορφή ατμών όπου διαχέονται και προσροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην συνέχεια προκαλείται χημική αντίδραση και πυρηνοποίηση. Ως αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης δημιουργούνται παραπροϊόντα, τα οποία εκροφώνται και απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα.

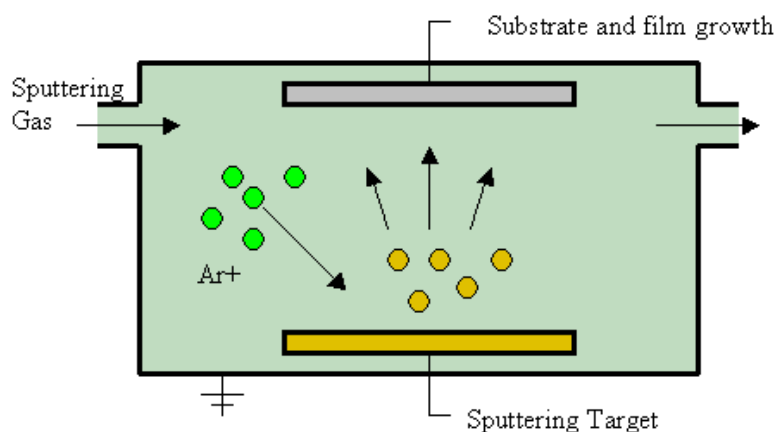


Διάγραμμα 4-3 – Φυσική και Χημική εναπόθεση ατμών

## 4.2.1 Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD)

### 4.2.1.1 Ιοντοβολή (Sputtering)

Η ιοντοβολή αποτελεί μια φυσική διεργασία εναπόθεσης ατμών η οποία λέγεται και καθοδικός θρυμματισμός. Αποτελεί μια διαδικασία εγχάραξης κατά την οποία αλλάζουν οι φυσικές ιδιότητες μιας επιφάνειας. Η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται από ενεργειακά φορτισμένα σωματίδια. Το υπόστρωμα τοποθετείται στο θάλαμο κενού απέναντι από το στόχο, σε ατμόσφαιρα αερίου χαμηλής πίεσης. Μέσα στο θάλαμο εισέρχεται το αέριο και εφαρμόζεται τάση δημιουργώντας ηλεκτρόνια και ουδέτερα άτομα του αερίου. Λόγω της τάσης τα ηλεκτρόνια κινούνται και σκεδάζονται πάνω στα ουδέτερα άτομα ionίζοντάς τα και δημιουργώντας το πλάσμα. Ο στόχος αποτελεί την κάθοδο και το υπόστρωμα την άνοδο επομένως προκαλείται ροή ηλεκτρονίων από την κάθοδο στην άνοδο. Κατά το βομβαρδισμό του στόχου λαμβάνουν χώρα διάφορες διαδικασίες όπως είναι η οπισθοσκέδαση σωματιδίων του στόχου, η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, η παραγωγή φωτονίων, η εκπομπή ακτινών X και η ανάκλαση ή εμφύτευση των προσπιπτόντων ιόντων. Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ιοντοβολής οφείλονται στη γωνία πρόσπτωσης, στη δομή της επιφάνειας του στόχου και στην ενέργεια που έχουν τα ιόντα. Υπάρχουν διάφορα συστήματα ιοντοβολής όπως είναι το DC Sputtering, το RF Sputtering και το Magnetron Sputtering. (Robertson, 2002)



Διάγραμμα 4-4 – Φυσική εναπόθεση ατμών με ιοντοβολή

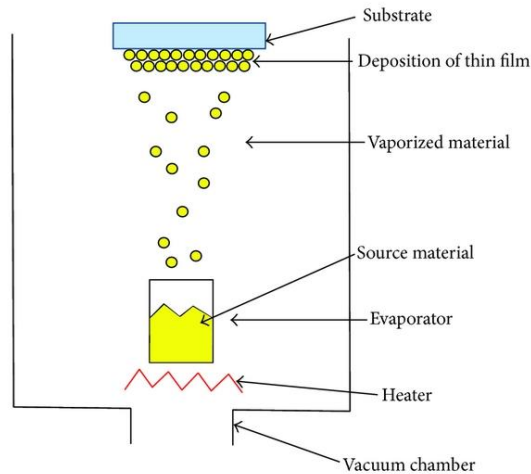
#### 4.2.1.2 Παλμική εναπόθεση με Laser (Pulsed Laser Deposition)

Στην τεχνική αυτή ο στόχος ατμοποιείται από τις ακτίνες του λέιζερ που προσπίπτουν στο στόχο. Η μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη λέιζερ εξαρτάται από τις ιδιότητες του λέιζερ όπως είναι το μήκος κύματος, η διάρκεια του παλμού, η συχνότητα και η ροή ενέργειας. Η τεχνική αυτή δεν χρειάζεται αέριο για να λειτουργήσει και επομένως η πίεση στον θάλαμο είναι χαμηλή. Κατά την παλμική εναπόθεση λέιζερ προκαλείται φυσική αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας του λέιζερ με το στόχο. Στη συνέχεια τα αποδομημένα υλικά εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος όπου προκαλείται πυρηνοποίηση και ανάπτυξη λεπτών υμενιών πάνω στην επιφάνεια υποστρώματος. Μερικά πλεονεκτήματα της διαδικασίας είναι ότι η πηγή βρίσκεται εκτός του θαλάμου σύνθεσης, επιτρέπει την εναπόθεση διαφορετικών υλικών με την ίδια πειραματική διάταξη και το σημαντικότερο είναι η διατήρηση της στοιχειομετρίας και η υψηλή κρυσταλλική ποιότητα. (Robertson, 2002)

#### 4.2.1.3 Εξάχνωση

Η εξάχνωση του υλικού λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες κενού. Το υλικό εναπόθεσης θερμαίνεται μέσω αντίστασης, μέσω επαγωγικής θέρμανσης ή μέσω δέσμης ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία ψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την εξάχνωση του, και στη συνέχεια ακολουθεί η εναπόθεση του στο υπόστρωμα. Η θερμική εξάχνωση του υλικού με αντίσταση αποτελεί μια απλή και φθηνή μέθοδο. Τα προβλήματα που υπάρχουν με την εξάχνωση του υλικού μέσω αντίστασης είναι η πιθανότητα παρουσίας προσμίξεων από την αντίσταση. Επιπλέον, υπάρχει περιορισμός στην ποσότητα του υλικού που μπορεί να εξαχνωθεί με αποτέλεσμα τον περιορισμό στο πάχος του υλικού. Ακόμη, η αντίσταση έχει περιορισμένο χρόνο ζωής και παρατηρείται δυσκολία στη διατήρηση της στοιχειομετρίας. Η θερμική εξάχνωση μέσω επαγωγικής θέρμανσης έχει το πλεονέκτημα της σταθερής θερμοκρασίας του στόχου το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη κατανομή του πάχους και την υψηλή κρυσταλλικότητα. Η θερμική εξάχνωση ενός υλικού με δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να εξαχνώσει δύσπηκτα υλικά με πολύ ψηλά σημεία τήξης. Ωστόσο δεν είναι συνήθης εφαρμογή για εναπόθεση άμορφου άνθρακα επειδή απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες για εξάχνωση του άνθρακα.





Διάγραμμα 4-5 – Θερμική εξάχνωση (Ξενοφώντος, 2015)

## 4.2.2 Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

### 4.2.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα (PECVD)

Η πιο συνήθης τεχνική για εναπόθεση άμορφου άνθρακα είναι η RF PECVD. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια διαφορετικού μεγέθους με διαφορετική επιφάνεια. Η πηγή RF είναι συζευγμένη στο μικρότερο ηλεκτρόδιο, στο οποίο τοποθετείται το υπόστρωμα και το άλλο ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο. Η πηγή RF παράγει το πλάσμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Η μεγαλύτερη κινητικότητα που έχουν τα ηλεκτρόνια σε σχέση με τα ιόντα στο πλάσμα δημιουργεί μια θήκη δίπλα στα ηλεκτρόδια με περίσσεια ιόντων. Αυτό έχει θετικό φορτίο και έτσι το πλάσμα αναπτύσσει μια θετική τάση σε σχέση με τα ηλεκτρόδια, η οποία εξισώνει το μέσο ρεύμα ηλεκτρονίων και ιόντων στον τοίχο. Για εναπόθεση άμορφου άνθρακα, το πλάσμα πρέπει να λειτουργεί στη χαμηλότερη δυνατή πίεση, προκειμένου να αυξηθεί ριζικά η αναλογία των ιόντων. Ωστόσο, ακόμη και σε πίεση 50 mTorr, τα ιόντα είναι περίπου το 10% της ροής στη δημιουργία υμενίου. Τα ιόντα μπορεί να χάσουν την ενέργειά τους από τις συγκρούσεις και όταν επιταχύνονται σε όλο το περιβλήμα. Επομένως, είναι επιθυμητή η χρήση χαμηλής πίεσης για την ελαχιστοποίηση αυτών των συγκρούσεων και για τη διατήρηση μιας περιορισμένης κατανομής ιόντων ενέργειας. Το πάχος μειώνεται με την αύξηση της πίεσης. Ο έλεγχος της χημικής εναπόθεσης PECVD επιτυγχάνεται επιλέγοντας διαφορετικά αέρια, ή μείγμα αερίων για τη δημιουργία του πλάσματος. Το αέριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το αργό. Για επίτευξη διαφορετικών χημικών και φυσικών δομών a-C:H χρησιμοποιούνται διαφορετικές πρόδρομες

ενώσεις υδρογονάνθρακα. Για αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα και για πιο λείες επιφάνειες χρησιμοποιείται μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το οποίο είναι διαθέσιμο σε υψηλή καθαρότητα, έχει αργούς ρυθμούς ανάπτυξης και δίνει υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Επίσης, η ενσωμάτωση υδρογόνου από το μεθάνιο πλάσματος δείχθηκε ότι μειώνει την τριβή και τη φθορά της επίστρωσης όταν εναποτίθεται σε υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα. Ο άμορφος άνθρακας a-C και ο a-C:H χαρακτηρίζεται από μειωμένες εσωτερικές τάσεις και από πολύ καλή πρόσφυση του υποστρώματος σε σχέση με τα υμένα ta-C. Ωστόσο, παρά την εξαιρετική τους βιοσυμβατότητα δεν μπορούν να εκπληρώσουν όλες τις προϋποθέσεις που απαιτούνται για μια μόνιμη και επιτυχημένη εφαρμογή σε ιατρικά εμφυτεύματα. Αυτές οι επιστρώσεις είναι ευαίσθητες στη φθορά και στη διάβρωση όταν εναποτίθενται σε μεταλλικά υποστρώματα και εκτίθενται σε βιολογικά υγρά. Παρατηρήθηκε ότι η παρατεταμένη έκθεση των επιστρώσεων σε υγρά μειώνει τη διεπιφανειακή αντοχή και οδηγεί σε αποκόλληση και θρυμματισμό της διεπαφής επίστρωσης/υποστρώματος. (Robertson, 2002; Santos et al., 2015)

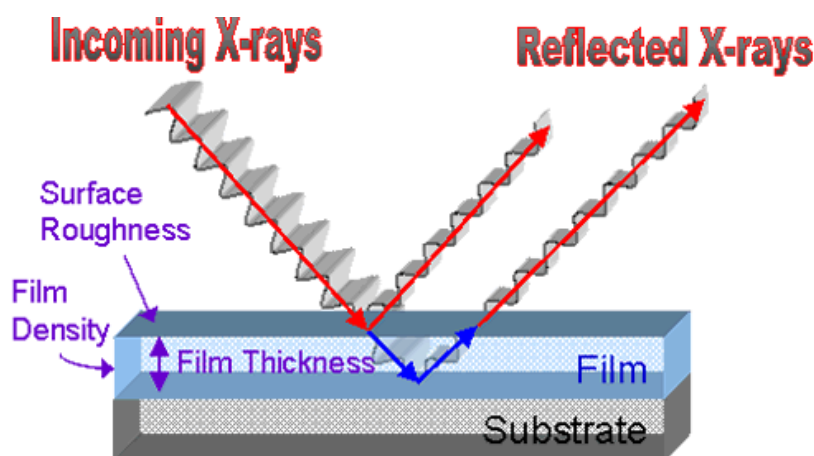
#### **4.2.2.2 Χημική εναπόθεση με λέιζερ (Laser CVD)**

Η χημική εναπόθεση με τη χρήση υψηλής ενέργειας μονοχρωματικής δέσμης λέιζερ ενεργοποιεί τη χημική αντίδραση του υποστρώματος μέσω θερμικού μηχανισμού. Το λέιζερ δημιουργείται μέσω αλληλεπίδρασης της δέσμης με το υπόστρωμα απορρόφησης με αποτέλεσμα το υπόστρωμα να θερμαίνεται τοπικά. Οι ρυθμοί εναπόθεσης είναι σχετικά γρήγοροι σε σχέση με μια τυπική χημική διεργασία. Η χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος δίνει τη δυνατότητα χρήσης περισσότερων από ένα υποστρώματα. Δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της μικροδομής, επομένως μπορούν να εναποτεθούν υλικά με ειδικά χαρακτηριστικά όπως πορώδη υλικά. Η συγκεκριμένη διεργασία μπορεί να φτιάξει υμένα με υψηλή κρυσταλλικότητα και ομοιομορφία. Μειονεκτήματα της χημικής εναπόθεσης με λέιζερ είναι το υψηλό κόστος, τα τοξικά παραπροϊόντα που δημιουργούνται κατά την αντίδραση και πιθανόν να υπάρξει μηχανική καταπόνηση των υμενίων λόγω της ισχυρής δέσμης του λέιζερ.

## 4.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

### 4.3.1 Ανάκλαση Ακτινών-X (X-Ray Reflectivity)

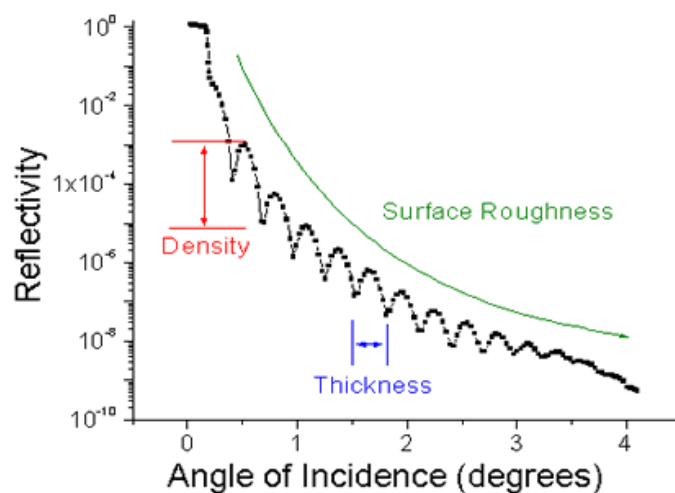
Η τεχνική χαρακτηρισμού ανάκλασης ακτινών X χρησιμοποιείται για την ανάλυση των καμπυλών ανάκλασης ακτινών X από την ακτινοβολία πρόσπτωσης σε μια επιφάνεια. Η τεχνική αυτή εξάγει πληροφορίες σχετικά με την πυκνότητα, το πάχος και την τραχύτητα μιας επιφάνειας ή ενός λεπτού υμενίου. Το φαινόμενο ανάκλασης παρατηρείται όταν μια ακτίνα η οποία μεταδίδεται σε ένα μέσο συναντήσει μια επιφάνεια, τότε ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται πίσω στο αρχικό μέσο διάδοσης. Η συσκευή αποτελείται από μια πηγή ακτινών X και έναν ανιχνευτή ακτινών X. Οι ακτίνες οι οποίες εκπέμπονται από την πηγή είναι συγκεκριμένης έντασης η οποία ρυθμίζεται. Η ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο λεπτό υμένιο και ανάλογα με την ανακλώμενη ακτίνα που θα εξάγει ο ανιχνευτής παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη μικροδομή του. Η ανάκλαση ακτινών X καθορίζεται με τη μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης. Οι επιφάνειες που εξετάζουμε δεν είναι ομαλές αλλά έχουν κάποια τραχύτητα και έτσι οι ανακλώμενες ακτίνες ανακλώνται σε διαφορετικές κατευθύνσεις όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4-6.



Διάγραμμα 4-6 – Ανάκλαση ακτινοβολίας από πρόσπτωση ακτινών X

Επομένως, καθώς η ακτινοβολία αλλάζει κατεύθυνση λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας, ο ανιχνευτής κάποιες φορές θα ανιχνεύει μέγιστα και κάποιες άλλες ελάχιστα έντασης. Εάν η επιφάνεια ήταν ομαλή οι ανακλώμενες ακτίνες θα είχαν την ίδια φορά και θα ήταν παράλληλες. Με αυτό τον τρόπο εξάγονται πληροφορίες σχετικά με την τραχύτητα της επιφάνειας. Υπάρχει μια κρίσιμη γωνία  $\theta_c$  όπου η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή ανακλάται ολόκληρη στον ανιχνευτή. Όσο μεγαλύτερη είναι η κρίσιμη γωνία για κάθε υλικό τόσο πιο πυκνό είναι, επομένως παίρνουμε πληροφορίες για την πυκνότητα του υλικού που

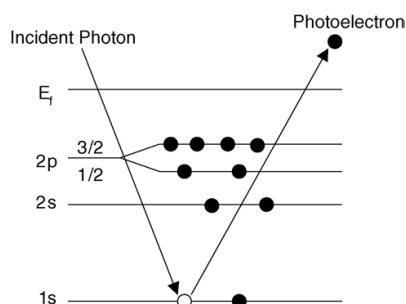
μελετάται. Η γωνία  $\theta$  είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας του υλικού. Για γωνίες μικρότερες της κρίσιμης γωνίας δεν υπάρχει καθόλου απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υλικό και ολόκληρη η ακτινοβολία ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή. Η ακριβής μέτρηση της πυκνότητας των λεπτών υμενίων άνθρακα είναι σημαντική, δεδομένου ότι σχετίζεται με την παρουσία μικροκενών, της μοριακής δομής του υμενίου και με το πώς τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται με τη βοήθεια ενός λογισμικού το οποίο δίνει γραφικές παραστάσεις της έντασης συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ . Από την κλίση της καμπύλης δίνεται η τραχύτητα, όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της καμπύλης, τόσο μεγαλύτερη τραχύτητα έχει το υλικό. Επίσης, γνωρίζοντας την περίοδο εμφάνισης των κροσσών γνωρίζουμε το πάχος του λεπτού υμενίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος τόσο πιο λεπτό είναι το υμένιο και όσο πιο μικρή είναι η περίοδος το υμένιο είναι πιο χοντρό. Η τεχνική χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων XRR είναι μη καταστροφική μέθοδος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιοδήποτε στερεό υλικό, είναι αρκετά γρήγορη και έχει το πλεονέκτημα να μπορεί να μετρήσει πολλαπλές επιστρώσεις με μια σάρωση. Κάποιοι περιορισμοί της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι μπορεί να μετρήσει γωνίες από  $0-10^\circ$  και πάχος από 5-100nm. (Chu & Li, 2006; Ferrari et al., 2000; Robertson, 2002; Yasaka, 2010; Ξενοφώντος, 2015)



Διάγραμμα 4-7 – Διάγραμμα έντασης – γωνίας πρόσπτωσης (Yasaka, 2010)

### 4.3.2 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων ακτινών-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Όταν σε μια επιφάνεια προσπίπτουν ακτίνες X το αποτέλεσμα είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Η διαδικασία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων απεικονίζεται στο Διάγραμμα 4-8. Όταν ένα φωτόνιο ακτινών X αλληλεπιδράσει με κάποιο άτομο, μπορεί να εκτοπίσει ένα ηλεκτρόνιο από τις στάσιμες ηλεκτρονιακές στιβάδες. Η τεχνική αυτή ονομάζεται φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X και αναφέρεται επίσης ως φασματοσκοπία ηλεκτρονίων για χημική ανάλυση. Τα ηλεκτρόνια εξάγονται από το στερεό και συλλέγονται από ενεργειακό αναλυτή και ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής καταγράφει τον αριθμό των ηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής ενέργειας. Η δέσμη μονοχρωματίζεται και εστιάζεται στο υλικό με τη χρήση φίλτρων μονοχρωμάτορα και οπτικών κατόπτρων. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε υψηλό κενό που δημιουργείται με τη χρήση αντλιών. Κάθε στοιχείο έχει μοναδική ενέργεια δεσμού και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων κοντά στην επιφάνεια, στο βάθος εκπομπής φωτοηλεκτρονίων. Οι χημικές μετατοπίσεις που προκύπτουν χρησιμοποιούνται για προσδιορισμό της χημικής κατάστασης των υλικών. Σε σύγκριση με άλλες οπτικές μεθόδους ανάλυσης, η μέθοδος XPS δεν χρησιμοποιείται συχνά σε ανάλυση λεπτών υμενίων άνθρακα, δεδομένου ότι δεν μπορεί να εντοπίσει το υδρογόνο. Ωστόσο, μπορεί να εντοπίσει τις ενέργειες δεσμού των ατόμων άνθρακα και τους υβριδισμούς  $sp^3$  και  $sp^2$  και για αυτό το λόγο είναι μια πολύ ισχυρή μέθοδος για την αξιολόγηση της δομής του υμενίου άμορφου άνθρακα χωρίς να προκαλεί υπερβολική φθορά στο υλικό. Η συγκεκριμένη τεχνική καλείται και ευαίσθητη τεχνική διότι συλλέγονται πληροφορίες από τα πρώτα ατομικά στρώματα της επιφάνειας του υλικού (10-20 nm) και όχι από όλο το στερεό. Το φάσμα που δίνει το XPS δίνει χρήσιμες πληροφορίες όπως για παράδειγμα ότι από την ανάλυση κάθε κορυφής μπορεί να εξαχθεί το είδος του δεσμού που σχηματίζει ένα στοιχείο με γειτονικά άτομα. (Chu & Li, 2006; Yasaka, 2010)



Διάγραμμα 4-8 - Η διαδικασία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων

### 4.3.3 SEM – (Scanning Electron Microscope)

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης είναι ίσως η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική χαρακτηρισμού και βασίζεται στην παραγωγή δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή ενέργεια και επομένως απορροφώνται εύκολα από τα πρώτα στρώματα της επιφάνειας σε αντίθεση με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και προέρχονται από μεγαλύτερο όγκο υλικού. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα δίνουν μια εικόνα για τη χημική σύσταση του υλικού. Το SEM μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό νανοδομημένων ενώσεων ή σωματιδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υμενίου άμορφου άνθρακα ή για την αποφλοίωση του υμενίου λόγω ασυμφωνίας της μεμβράνης και του υποστρώματος. Επίσης, χρησιμοποιείται για παρακολούθηση της μορφολογίας της επιφάνειας του υμενίου. Το SEM είναι εξαιρετικό εργαλείο για να παρατηρηθούν τα ίχνη τριβής και για να αναλυθούν τα συντρίμια μετά από μια δοκιμή τριβής που το καθιστά ικανό να αξιολογήσει αποτελέσματα μηχανικής ή χημικής επεξεργασίας. (Cheney, 2007; Chu & Li, 2006; Μ.Κουή & Θ.Λυμπεροπούλου, n.d.; Ξενοφώντος, 2015; *Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*, 2000, *Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*, 2004; Σιμιτζή, 2013)

## 4.4 Σύνοψη Κεφαλαίου

Οι διάφορες τεχνικές εναπόθεσης άμορφου άνθρακα δίνουν τη δυνατότητα ελέγχου της αναλογίας  $sp^3/sp^2$  δεσμών. Υμένια από άμορφο άνθρακα με διαφορετικές ποσότητες  $sp^3$  ή  $sp^2$  δεσμών και διαφορετικές περιεκτικότητες σε υδρογόνο δίνουν διαφορετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα σε υδρογόνο και η ποσότητα  $sp^3$  δεσμών καθορίζει τη σκληρότητα, την αντοχή στη διάβρωση και τη χημική αδράνεια. Όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα  $sp^3$  έχει το υλικό, δίνει μεγαλύτερη σκληρότητα. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εσωτερικών τάσεων, την καλύτερη πρόσφυση υμενίου-υποστρώματος και δίνει ομαλότερες επιφάνειες. Η πιο συνήθης τεχνική για εναπόθεση άμορφου άνθρακα είναι η RF PECVD. Για βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και για πιο λείες επιφάνειες απαιτείται αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται μεθάνιο ( $CH_4$ ). Το μεθάνιο βρίσκεται διαθέσιμο σε υψηλή

καθαρότητα, έχει αργούς ρυθμούς ανάπτυξης και δίνει υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Το υδρογόνο από το μεθάνιο πλάσματος δείχθηκε ότι μειώνει την τριβή και τη φθορά της επίστρωσης όταν εναποτίθεται σε υποστρώματα χάλυβα. Ο άμορφος άνθρακας a-C και a-C:H δείχθηκε ότι έχουν μειωμένες εσωτερικές τάσεις και πολύ καλή πρόσφυση του υποστρώματος σε σχέση με τον ta-C. Ωστόσο παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν εξαιρετική βιοσυμβατότητα δεν εκπληρώνουν όλες τις απαιτήσεις επειδή είναι εξαιρετικά ευαίσθητες όταν εκτίθενται σε βιολογικά υγρά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### 5.1 Μεταλλικά Υποστρώματα και Επικαλύψεις Άνθρακα

Τα φυσικά χαρακτηριστικά μιας επιφάνειας έχουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των stents. Επιπρόσθετα, διάφορες επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της απόδοσης των stent, συμπεριλαμβανομένου ανόργανων υλικών, πολυμερή, ενδοθηλιακά κύτταρα και πορώδη κεραμικά. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή των stent είναι το 316L SS, το CoCr και το NiTi. Στην παρούσα πτυχιακή μελέτησαμε τρία μεταλλικά υλικά τα οποία ήταν διαθέσιμα στο Εργαστήριο Μικρο/Νανο Μηχανικής Υλικών και που είτε ήδη χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εμφυτευμάτων ή είναι υποσχόμενα υλικά για μελλοντική χρήση: Ανοξείδωτος Χάλυβας (SS), Τιτάνιο (Ti), και Νιόβιο (Nb).

#### 5.1.1 Μεταλλικά Υποστρώματα

##### 5.1.1.1 316L SS

Ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι κράμα βασισμένο στο σίδηρο. Ο ανοξείδωτος χάλυβας δεν οξειδώνεται όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα ωστόσο διαβρώνονται σε τοπικό επίπεδο όταν δημιουργηθούν κοιλώματα (pitting corrosion) λόγω διάβρωσης από χλωριούχα διαλύματα που υπάρχουν στα υγρά του σώματος. Έχει τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες και εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση. Στοιχεία όπως είναι το νικέλιο (Ni), μολυβδαίνιο (Mo), χαλκός (Cu), τιτάνιο (Ti), νιόβιο (Nb) και άζωτο (N) προστίθενται στους ανοξείδωτους χάλυβες για βελτίωση της αντίστασης τους στη διάβρωση, τη σκληρότητα και την αντοχή τους στη θερμότητα. Η δομή, η αντοχή και η αντίσταση στη διάβρωση του χάλυβα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις Ni και Cr. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες κατηγοριοποιούνται ως φερριτικοί (Fe-Cr), μαρτενσιτικοί (Fe-Cr) και ωστενιτικοί (Fe-Cr-Ni) ανάλογα με την περιεκτικότητα των κρυσταλλικών τους φάσεων. Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση ωστόσο δεν έχουν υψηλή αντοχή και γι' αυτό το λόγο συνήθως γίνεται προσθήκη N. Με την προσθήκη Mo αυξάνεται η αντίσταση στη διάβρωση στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Ο κύριος λόγος που χρησιμοποιείται ο ανοξείδωτος χάλυβας σε ιατρικές εφαρμογές όπως είναι τα stent είναι η καλή ισορροπία που παρουσιάζει



μεταξύ αντοχής και επιμήκυνσης, η οποία προσφέρει την κατάλληλη πλαστικότητα για επέκταση του μπαλονιού και τη διατήρηση του stent στη σωστή θέση μετά την ελαστική ανάκρουση των αιμοφόρων αγγείων. Παρά τις βελτιώσεις που προσφέρει το 316L SS, εξακολουθεί να παρουσιάζει ρωγμές και κοιλώματα λόγω διάβρωσης όταν εμφυτεύονται στο ανθρώπινο σώμα. Το 316L SS περιέχει 60-65 wt% καθαρό Fe και έχει χαμηλή πυκνότητα επομένως δεν είναι συμβατό με MRI και είναι ελάχιστα ορατό σε ακτινοσκόπηση. Επίσης, η βιοσυμβατότητα των μεταλλικών stent αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη σωστή επιλογή του υλικού. Η απελευθέρωση ιόντων, νικελίου, χρωμίου και μολυβδαινίου μπορεί να προκαλέσει τοπική ανοσολογική αντίδραση, η οποία οδηγεί σε υπερπλασία του νέου έσω χιτώνα και επομένως σε επαναστένωση. Παρατηρήθηκε ότι τα stents τα οποία κατασκευάζονται με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο μειώνουν τις αλλεργικές αντιδράσεις. (Hanawa, 2009; Mani et al., 2007)

#### **5.1.1.2 Ni-Ti alloy (Nitinol)**

Το κράμα NiTi αποτελείται από 49,5% νικέλιο και 50,5% τιτάνιο και παρουσιάζει μοναδικές μηχανικές ιδιότητες όπως είναι το φαινόμενο μνήμης σχήματος, υπερελαστικότητα και απόσβεση. Λόγω του φαινομένου μνήμης σχήματος, ένα παραμορφωμένο σχήμα επιστρέφει στην αρχική του μορφή. Με τη θέρμανση και την υπερελαστικότητα, μια φαινομενική πλαστική παραμόρφωση επιστρέφει στην αρχική της μορφή με την απελευθέρωση του φορτίου. Λόγω του ιδιαίτερου φαινομένου μνήμης κατασκευάζονται αυτό-επεκτεινόμενα stents. Τα stents από NiTi έχουν μικρότερη διάμετρο σε θερμοκρασία δωματίου και επεκτείνονται σε μεγαλύτερη διάμετρο σε θερμοκρασία σώματος. Επομένως τα stent από NiTi παραμορφώνονται πλαστικά σε θερμοκρασία δωματίου και συσφίγγονται σε μικρότερη διάμετρο για να τοποθετηθούν με τον καθετήρα στην αρτηρία. Μετά την εμφύτευση τους στις αρτηρίες, ανακτούν το αρχικό τους σχήμα. Τα stent διαστέλλονται μέχρι το τοίχωμα του αγγείου λόγω της μεγαλύτερης θερμοκρασίας που επικρατεί στο εσωτερικό του σώματος. Τα κράματα NiTi είναι ανθεκτικά στη διάβρωση, ωστόσο η απελευθέρωση των ιόντων νικελίου που συμβαίνει συνήθως σε επικαλυπτόμενα stent είναι τοξική για τους ιστούς. Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος, η επιφάνεια παθητικοποιείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδίου τιτανίου και έτσι μειώνεται η συγκέντρωση του νικελίου. Παρότι τα κράματα NiTi παρουσιάζουν καλή αντοχή στη διάβρωση, δεν είναι επαρκώς ορατά σε ακτινοσκόπηση. (Hanawa, 2009; Mani et al., 2007)

### **5.1.1.3 Ti**

Το τιτάνιο και τα κράματα του χρησιμοποιούνται εκτενώς στην εμβιομηχανική λόγω της εξαιρετικής τους βιοσυμβατότητας. Το σταθερό στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια παρέχει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση. Το τιτάνιο έχει χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, έτσι υπάρχει η πιθανότητα αστοχίας των stent κατά την επέκταση του μπαλονιού και τη διαστολή του stent. Επιπλέον λόγω της χαμηλής τους ολκιμότητας είναι πιο επιρρεπή στη θραύση. (Hanawa, 2009; Mani et al., 2007)

### **5.1.1.4 Niobium**

Το νιόβιο παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση όταν εκτίθεται σε ανθρώπινο περιβάλλον και αυτό το καθιστά υποσχόμενο υλικό για ιατρικές εφαρμογές. Τα κράματα από νιόβιο παρουσιάζουν επιπλέον υψηλό μέτρο ελαστικότητας και καλή ολκιμότητα τα οποία είναι απαραίτητες προϋποθέσεις τόσο για την εξασφάλιση της ελάχιστης ελαστικής ανάκρουσης όσο και για την αξιόπιστη επεκτασιμότητα στα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα. Το πλεονέκτημα που έχουν τα κράματα από νιόβιο είναι ότι είναι συμβατά με MRI και για αυτό τα κράματα έχουν βελτιστοποιηθεί για μαγνητική ευαισθησία, για υψηλό μέτρο ελαστικότητας και για βελτιωμένες ιδιότητες σε εφελκυσμό. (H. Z. Li & Xu, 2014; H.-Z. Li, Zhao, & Xu, 2015; X. M. Li et al., 2014; O'Brien, Stinson, & Carroll, 2008)

## **5.1.2 Χημική Εναπόθεση Άμορφου Άνθρακα**

Η εναπόθεση άμορφου άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή RF PECVD που είναι εγκατεστημένη στην Ερευνητική Μονάδα Νανοδομημένων Συστημάτων Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλά είδη υποστρωμάτων λόγω της χαμηλής διατήρησης της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Αρχικά εισάγεται το άζωτο το οποίο είναι αδρανές αέριο για να εξισορροπηθεί η πίεση της ατμόσφαιρας με την πίεση που υπάρχει στο θάλαμο και να ανοίξει ο θάλαμος. Στη συνέχεια αφού καθαριστούν τα δείγματα SS, Ti και Nb τα οποία θέλουμε να επικαλύψουμε με άμορφο άνθρακα, τοποθετούνται στο δειγματοφορέα που βρίσκεται στη βάση του θαλάμου. Η εναπόθεση γίνεται υπό κενό το οποίο επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλιών. Υπάρχουν συνολικά πέντε αντλίες εκ των οποίων οι δύο είναι χαμηλού κενού (1 mbar) και ακολούθως οι επόμενες τρεις αντλίες υψηλού κενού

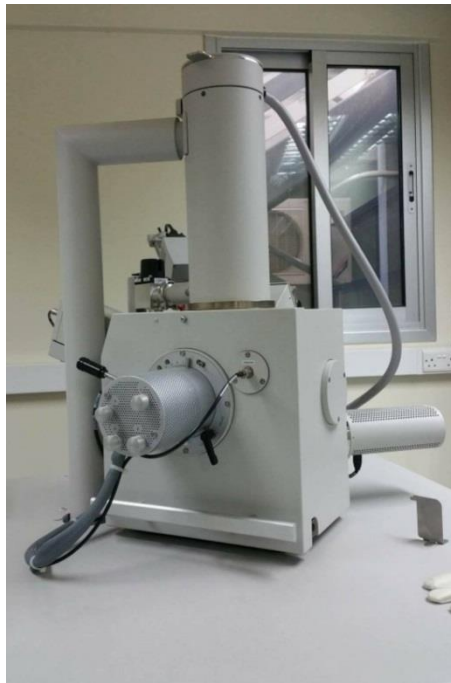
δημιουργούν πίεση  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar. Αφού επιτευχθεί το επιθυμητό κενό εισάγουμε τα αέρια στο θάλαμο σε αναλογία 6:2 (μεθάνιο 6 sccm και αργό 2 sccm). Η τάση που εφαρμόζουμε είναι 150 V και RF ισχύς 200 W. Η διαδικασία εναπόθεσης διαρκεί 20 λεπτά. Η θερμοκρασία υποστρώματος διατηρείται σταθερή στους 25 °C και ο δειγματοφορέας περιστρέφεται με 20 στροφές ανά λεπτό (rpm). Η εναπόθεση μπορεί να συμβεί σε χαμηλή θερμοκρασία λόγω της ύπαρξης πλάσματος που χρησιμοποιείται για να παράγει τα αντιδραστικά είδη που απαιτούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Το πλάσμα είναι όγκος αερίου που αποτελείται από υψηλής πυκνότητας φορισμένα σωματίδια (ιόντα και ηλεκτρόνια). Το πλάσμα παράγεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο εφαρμόζεται σε ένα όγκο αερίου χαμηλής πίεσης. Πριν εφαρμοστεί το φορτίο ο όγκος του αερίου έχει χαμηλή πυκνότητα φορισμένων σωματιδίων. Μόλις εφαρμοστεί το φορτίο τα φορισμένα σωματίδια επιταχύνονται και συγκρούονται με τα ουδέτερα μόρια του αερίου. Μέσα από τις συγκρούσεις, η ενέργεια μεταφέρεται από τα φορισμένα σωματίδια στα ουδέτερα σωματίδια προκαλώντας τον ιονισμό τους δημιουργώντας περισσότερα φορισμένα σωματίδια. Το πλάσμα αποτελείται από μίγμα ιόντων, ηλεκτρονίων και ουδέτερων σωματιδίων.

## 5.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

### 5.2.1 Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM)

Τα μεταλλικά υλικά εξετάστηκαν με τη χρήση του μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης. Το Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM – Scanning Electron Microscope) που φαίνεται στο Διάγραμμα 5-1 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μορφολογικών χαρακτηριστικών υλικών. (Σιμιτζή, 2013) Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης στοχεύει στην ανάλυση ενός ευρύ φάσματος υλικών σε πολύ μικρές κλίμακες. (Ξενοφώντος, 2015) Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης έχουν την ικανότητα να εστιάζουν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. (Μ.Κουή & Θ.Λυμπεροπούλου, n.d.) Το μικροσκόπιο SEM λόγω της υψηλής διακριτότητας της τάξης νανομέτρων χρησιμοποιείται για να εξάγει πληροφορίες σχετικά με τη μικροδομή ενός υλικού. Το SEM παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τη σύσταση του υλικού. Ανάλογα με το προς μελέτη αντικείμενο η μεγέθυνση διαφέρει από 100-500.000 φορές. (Σιμιτζή, 2013) Βασική προϋπόθεση της λειτουργίας του μικροσκοπίου είναι τα υλικά να είναι αγωγίμα. Εάν το υλικό δεν είναι αγωγίμο είναι απαραίτητο να γίνει επικάλυψη με στρώση αγωγίμου υλικού

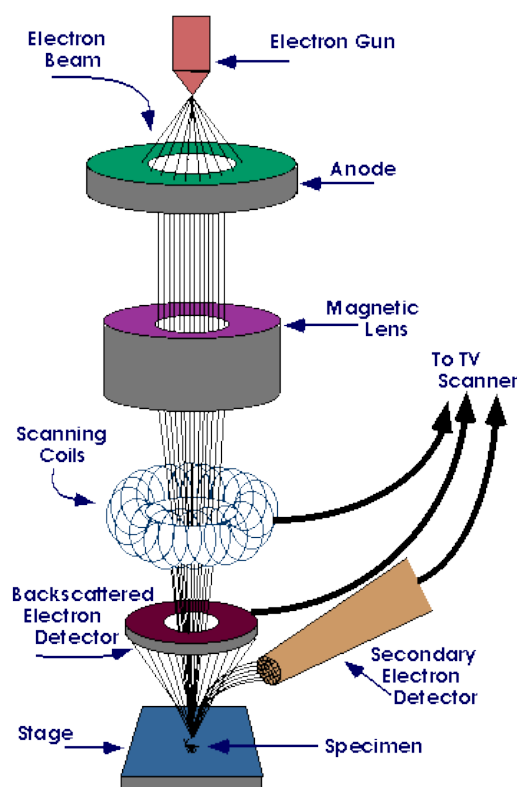
στην επιφάνεια του δείγματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται μέσω ιοντοβολής (sputtering). Στην παρούσα πτυχιακή δεν χρειάστηκε επίστρωση των δοκιμίων μιας και τόσο τα μεταλλικά υποστρώματα όσο και η επικάλυψη άνθρακα επιδεικνύουν πολύ καλή αγωγιμότητα. (Cheney, 2007; Μ.Κουή & Θ.Λυμπεροπούλου, n.d.; Ξενοφώντος, 2015; *Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*, 2000, *Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*, 2004; Σμιτζή, 2013)



**Διάγραμμα 5-1 – Συσκευή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης**

### Αρχή Λειτουργίας

Ο θάλαμος στον οποίο τοποθετείται το δείγμα που θα μελετηθεί βρίσκεται σε κενό ώστε να διατηρείται σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στη χρήση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα στο αγωγίμο υλικό δίνοντας πληροφορίες για τη μικροδομή του σε κλίμακα μικρομέτρων και νανομέτρων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Το ρεύμα το οποίο περνά μέσα από το νήμα αυξάνεται με αποτέλεσμα τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια να κινούνται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται στη δέσμη είναι το ρεύμα εκπομπής το οποίο καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ της άκρης του νήματός μέχρι το διάφραγμα όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5-2. Όσο μικρότερη η απόσταση τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται.



Διάγραμμα 5-2 – Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου σάρωσης (Schweitzer, 2011)

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται καθώς κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο. Όταν το νήμα βολφραμίου έρθει σε κατάσταση κορεσμού, δηλαδή όταν το ρεύμα αυξάνεται συνεχώς φθάνει σε ένα σημείο που δεν παράγονται άλλα ηλεκτρόνια. Με την πάροδο του χρόνου ως αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου το νήμα βολφραμίου λεπταίνει. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (0 έως 50 keV) για τη μελέτη συμπαγών δειγμάτων. Τα ηλεκτρόνια έχουν την ικανότητα λόγω της κυματικής τους φύσης να εστιάζουν σε πολύ μικρή επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων ακολουθεί μια διαδρομή μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών για να επιτευχθεί διάμετρος του δείγματος από 2 έως 100 nm. Η αλληλεπίδραση που προκύπτει μεταξύ της επιφάνειας και της δέσμης ηλεκτρονίων δίνει πληροφορίες για τα άτομα των στοιχείων του εξεταζόμενου υλικού. Ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης, τα άτομα των στοιχείων εκπέμπουν κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου και αυτό μπορεί να αποδεσμεύσει κάποια ηλεκτρόνια τα οποία φεύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλή ενέργεια 2-5eV και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του

δείγματος. Τα δευτερογενή χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση της επιφάνειας του ως προς μελέτη δείγματος. Καθώς η δέσμη φθάνει στην επιφάνεια του δείγματος που εξετάζουμε τα ηλεκτρόνια διεισδύουν σε βάθος το οποίο εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) δημιουργούνται με τη σύγκρουση των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς τα πίσω. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν μεγαλύτερη ενέργεια 50eV τα οποία έχουν άμεση σχέση με τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος και χρησιμοποιούνται για να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση του δείγματος. Επίσης εκπέμπονται ακτίνες X, καθώς και ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας. Οι ακτίνες X δημιουργούνται από την εκπομπή της διαφοράς ενέργειας. Αυτή η διαφορά ενέργειας που εκπέμπεται σαν ακτίνες X, δημιουργείται καθώς ένα ηλεκτρόνιο φεύγει από το άτομο μετά από σύγκρουση του με κάποιο ηλεκτρόνιο. Επομένως, ένα άλλο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε υψηλότερη στιβάδα πέφτει σε χαμηλότερη στιβάδα για να καλύψει το κενό. Τα ηλεκτρόνια Auger δημιουργούνται εφόσον οι ακτίνες X καταφέρουν να διώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδο τους. (Cheney, 2007; Μ.Κουή & Θ.Λυμπεροπούλου, n.d.; Ξενοφώντος, 2015; *Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*, 2000, *Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*, 2004; Σιμιτζή, 2013; Τρακάκη, 2010)

Πλεονεκτήματα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM):

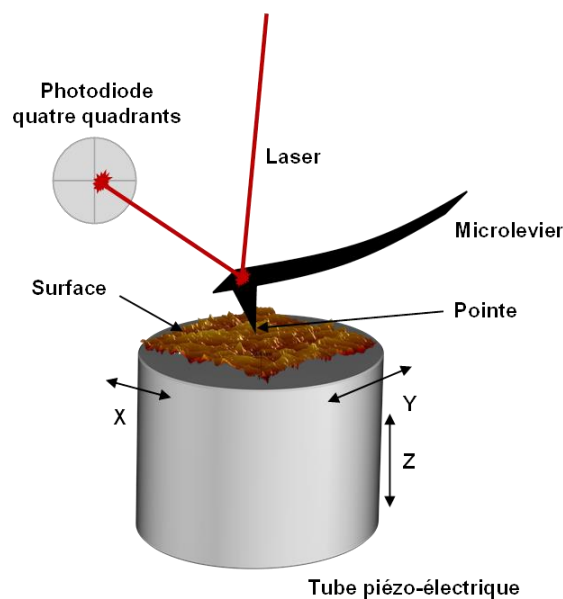
1. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα σε σχέση με άλλα μικροσκόπια είναι οι εξαιρετικές μεγεθύνσεις και η υψηλή ευκρίνεια.
2. Έχει τη δυνατότητα χρήσης των ακτινών X για προσδιορισμό της σύστασης του υλικού. (Ξενοφώντος, 2015; Σιμιτζή, 2013)

Μειονεκτήματα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM):

1. Κύριο μειονέκτημα είναι ότι απαιτούνται ημιαγώγιμα ή αγώγιμα υλικά.
2. Δεν μπορεί να εξετάσει υγρά.
3. Έχει υψηλό κόστος λειτουργίας. (Ξενοφώντος, 2015; Σιμιτζή, 2013)

### 5.2.2 Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)

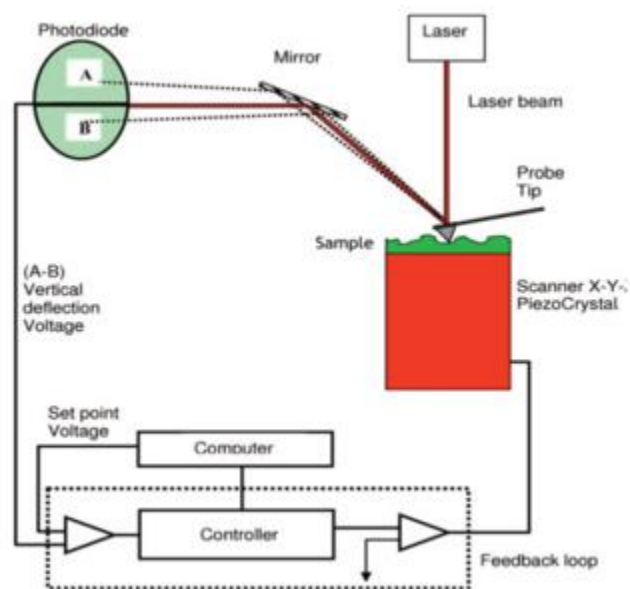
Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης αποτελεί μια τεχνική χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων και επιφανειών, το οποίο χρησιμοποιείται για τη μελέτη μιας επιφάνειας και για τον προσδιορισμό της τοπογραφίας της σε κλίμακα νανομέτρων. Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής παίρνουμε τρισδιάστατη εικόνα που μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τη διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια και τις ιδιότητες του υλικού όπως είναι η τραχύτητα. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην κίνηση μιας μικρής ακίδας η οποία βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το δείγμα καταγράφοντας την τοπογραφία του. (Κυριακίδης, 2014; Ξενοφώντος, 2015)



Διάγραμμα 5-3 – Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης αποτελείται από έξι βασικά μέρη, τον αισθητήρα δύναμης (λείζερ), την ακίδα η οποία καθορίζει την ανάλυση της εικόνας που λαμβάνεται, το σαρωτή ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη σάρωση του δείγματος με τη χρήση της ακίδας, τη φωτοδίοδο, το κύκλωμα ανάδρασης το οποίο διατηρεί την ακίδα στο επιθυμητό ύψος από το δείγμα, και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που επικοινωνεί με το μικροσκόπιο. Η ακίδα αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του υποστρώματος και η αλληλεπίδραση εξαρτάται από τις επιφανειακές ιδιότητες. Το AFM χρησιμοποιείται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Η ακίδα είναι πολύ μικρή και τοποθετείται στην άκρη ενός προβόλου. Καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα, λόγω των ανωμαλιών που υπάρχουν στην επιφάνεια, ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις, οι οποίες αναγκάζουν τον πρόβολο να λυγίζει. Η δέσμη λέιζερ προσπίπτει σε μια ανακλαστική

επιφάνεια στο πίσω μέρος του προβόλου και στη συνέχεια στέλνεται σε μια φωτοδίοδο. Οι μετακινήσεις της ακίδας ανιχνεύονται και καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδίοδου. Καθώς η επιφάνεια σαρώνεται από την ακίδα καταγράφεται η τοπογραφία της επιφάνειας, επομένως καταγράφεται η κάμψη του προβόλου και μετατρέπεται σε εικόνα. Η φωτοδίοδος μετατρέπει τις ακτίνες λέιζερ σε ηλεκτρικό σήμα και μέσω του ελεγκτή ανάδρασης καταλήγει στον πιεζοκρύσταλλο, ο οποίος δέχεται ρεύμα από τη φωτοδίοδο. Ο πιεζοκρύσταλλος αντιλαμβάνεται τις δυνάμεις που δημιουργούνται ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα και τις μεταφράζει σε κινήσεις στον X, Y και Z άξονα. (Κυριακίδης, 2014; Ξενοφώντος, 2015)



Διάγραμμα 5-4 – Λειτουργία μικροσκοπίου ατομικής δύναμης

Η τεχνική μπορεί να λειτουργήσει σε contact, semicontact και noncontact mode ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η σάρωση. Ο τρόπος σάρωσης που χρησιμοποιείται κάθε φορά εξαρτάται από το δείγμα που θα μελετηθεί. Η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον, είτε σε υδατικό, είτε σε υψηλό κενό. Το μικροσκόπιο τοποθετείται πάνω σε αντικραδασμική τράπεζα η οποία απομονώνει τους μηχανικούς θορύβους. Για τη σωστή λειτουργία της συσκευής, το δείγμα τοποθετείται στη σωστή θέση. Στη συνέχεια απαιτείται ρύθμιση του λέιζερ η οποία επιτυγχάνεται με τη μετακίνηση της φωτοδίοδου στο σημείο που έχει τη μεγαλύτερη ένταση. Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι απαραίτητη για να είναι αξιόπιστες οι μετρήσεις οι οποίες λαμβάνονται. Το λογισμικό έχει τη δυνατότητα να δίνει δισδιάστατες και τρισδιάστατες εικόνες. Το λογισμικό δίνει τη



δυνατότητα επεξεργασίας των μετρήσεων που λαμβάνονται, όπως είναι η τραχύτητα της επιφάνειας. Στις εικόνες που λαμβάνονται τα υψηλά σημεία εμφανίζονται με ανοιχτό χρώμα, ενώ τα χαμηλά σημεία με πιο σκούρο χρώμα. (Κυριακίδης, 2014; Ξενοφώντος, 2015)

**Πλεονεκτήματα του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης:**

1. Μπορούν να μελετηθούν υλικά που δεν είναι αγωγίμα.
2. Το προς μελέτη υλικό δεν χρειάζεται ειδική προεργασία.
3. Λειτουργεί και σε υδάτινο περιβάλλον (ζωντανοί οργανισμοί).
4. Δίνει τρισδιάστατες εικόνες.
5. Πολύ μεγάλη ανάλυση.

**Μειονεκτήματα του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης:**

1. Το μέγεθος του δείγματος δεν μπορεί να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί στη βάση.
2. Το βάρος του δείγματος πρέπει να είναι συγκεκριμένο για να μην περιορίζει την κίνηση του πιεζοκρυστάλλου και να δίνει αξιόπιστες μετρήσεις.
3. Η συσκευή επηρεάζεται από θερμοκρασία, υγρασία και έντονους θορύβους.
4. Μικρή ταχύτητα σάρωσης.
5. Χρειάζεται απομόνωση από εξωτερικούς θορύβους.
6. Χρειάζεται ειδική προετοιμασία για υλικά τα οποία μπορεί να παραμορφωθούν. (Solver-, n.d.; Κυριακίδης, 2014; Ξενοφώντος, 2015)

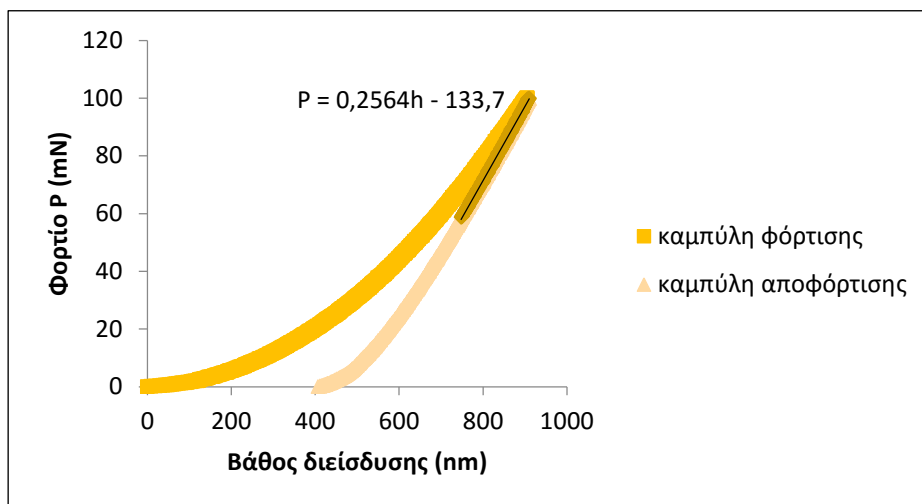
### **5.2.3 Τεχνική Νανοδιείσδυσης**

Οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Μικρο/Νανο Μηχανικής Υλικών του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Τα πειράματα για το χαρακτηρισμό της μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή NanoTest της εταιρείας Micro Materials Limited, Whexham, U.K.

Η ακίδα της συσκευής νανοδιείσδυσης κινείται προς την επιφάνεια του δείγματος μέχρι να έρθει σε επαφή και στη συνέχεια καταγράφεται η μετατόπιση της υπό την επίδραση ενός αυξανόμενου φορτίου. Καθώς η ακίδα διεισδύει στην επιφάνεια το φορτίο και το βάθος

διείσδυσης καταγράφονται συνεχώς. Μετά το τέλος της διαδικασίας τα δεδομένα συλλέγονται και εξάγονται πληροφορίες σχετικά με το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, τη σκληρότητα, την ελαστική και πλαστική ενέργεια.

Για να εξακριβώσουμε ότι η συσκευή NanoTest Micro Materials λειτουργεί σωστά και δεν έχουμε σφάλματα και αποκλίσεις στις τελικές μετρήσεις, είναι απαραίτητο να γίνει βαθμονόμηση της συσκευής. Για τη βαθμονόμηση του βάρους μετατόπισης χρησιμοποιείται δείγμα άμορφου χαλαζία το οποίο φαίνεται στο Διάγραμμα 5-5, ο οποίος παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα και έχει γνωστές μηχανικές ιδιότητες. Για βαθμονόμηση του φορτίου χρησιμοποιούνται βαρίδια διαφορετικής μάζας τα οποία τοποθετούνται στο σημείο ισορροπίας και κάθε βαρίδιο αντιστοιχεί στο φορτίο που μπορεί να ασκηθεί κατά την διάρκεια της διείσδυσης.



Διάγραμμα 5-5 – Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου – βάθους διείσδυσης χαλαζία

Πίνακας 1 – Χαρακτηριστικές τιμές βαθμονόμησης χαλαζία

| $h_{\max}$ (nm) | $P_{\max}$ (mN) |
|-----------------|-----------------|
| 910,408         | 100,01          |

Εξίσωση καμπύλης αποφόρτισης:  $P=0.2564h-106.03$

$$S = \frac{dP}{dh} = 256400 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$$

$$\varepsilon=0.75 \text{ (Berkovich)}$$

$$h_c = (910.408 \cdot 10^{-9})m - 0.75 \cdot \frac{(100.01 \cdot 10^{-3})\text{N}}{256400 \frac{\text{N}}{\text{m}}}$$

$$h_c = 6,17867 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$A_c = 24.5 \cdot hc^2 = 9.3531 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$$

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} = 10.69 \text{ GPa}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} = 74.3 \text{ GPa}$$

### 5.3 Σύνοψη Κεφαλαίου

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των stent είτε οποιασδήποτε άλλης ιατρικής εφαρμογής χαρακτηρίζονται ως προς τις ιδιότητές τους από τις διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Μέσω των τεχνικών αυτών εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία, την τοπογραφία και τη σύσταση της επιφάνειας η οποία μελετείται. Για πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τη σύσταση του δείγματος χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, λόγω της αλληλεπίδρασης που δημιουργείται μεταξύ της επιφάνειας και της δέσμης ηλεκτρονίων. Η απεικόνιση της επιφάνειας δημιουργείται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία έχουν χαμηλή ενέργεια και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας που έχουν δίνουν πληροφορίες για τη σύσταση του υλικού. Τα δείγματα χαρακτηρίζονται από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, το οποίο δίνει πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία και την τραχύτητα της επιφάνειας. Επιπλέον, εξετάζονται με την βοήθεια του νανοδιεισδυτή οι νανομηχανικές και νανοτριβολογικές τους ιδιότητες. Μια ακίδα

γνωστής γεωμετρίας διεισδύει στο δείγμα για να προκαλέσει πλαστική παραμόρφωση και να δώσει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας και πληροφορίες σχετικά με την ελαστική και πλαστική ενέργεια παραμόρφωσης. Ο νανοδιεισδυτής μπορεί να δώσει πληροφορίες ως προς τις νανοτριβολογικές ιδιότητες ενός υλικού και την αντοχή του στην τριβή, με τη χρήση διαφορετικής ακίδας η οποία περιέχει αισθητήρες τριβής (επιμηκυνσιόμετρα). Πριν τη διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος γίνεται βαθμονόμηση της συσκευής για να είναι αξιόπιστες οι μετρήσεις.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

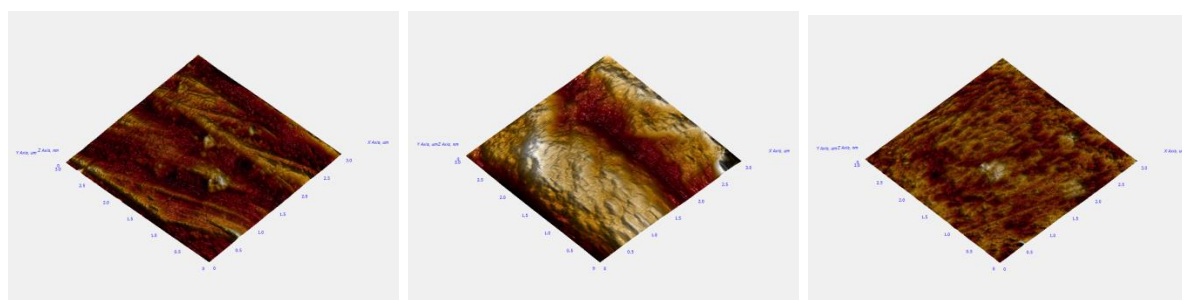
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά και κριτικά τα πειραματικά αποτελέσματα των τριών δειγμάτων (SS, Ti και Nb) που μελετήθηκαν πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα. Τα δείγματα αυτά ελέγχθηκαν με βάση το: (α) Μορφολογικό και τοπογραφικό τους χαρακτηρισμό με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης και του XRR, (β) Νανομηχανικό και Νανοτριβολογικό τους χαρακτηρισμό με τη βοήθεια του νανοδιεισδυτή.

### 6.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση του ατομικού μικροσκοπίου σάρωσης (AFM)

Όλα τα δείγματα εξετάστηκαν με τη χρήση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης. Σκοπός της χρήσης του AFM ήταν να εξετάσει την τοπογραφία των επιφανειών των τριών δειγμάτων και την τραχύτητα τους πριν την εναπόθεση άμορφου άνθρακα. Σύμφωνα με τις μετρήσεις που λήφθηκαν οι τραχύτητες των δειγμάτων SS, Ti και Nb δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2 - Πειραματικές μετρήσεις τραχύτητας των τριών δειγμάτων με την χρήση AFM

| Υλικό                    | Τραχύτητα (nm) |
|--------------------------|----------------|
| Ανοξείδωτος χάλυβας (SS) | 4.84           |
| Τιτάνιο (Ti)             | 36.99          |
| Νιόβιο (Nb)              | 2.55           |



(α)

(β)

(γ)

Διάγραμμα 6-1 – Εικόνες AFM για τον (α) ανοξείδωτο χάλυβα (SS), (β) τιτάνιο (Ti) και (γ) νιόβιο (Nb)

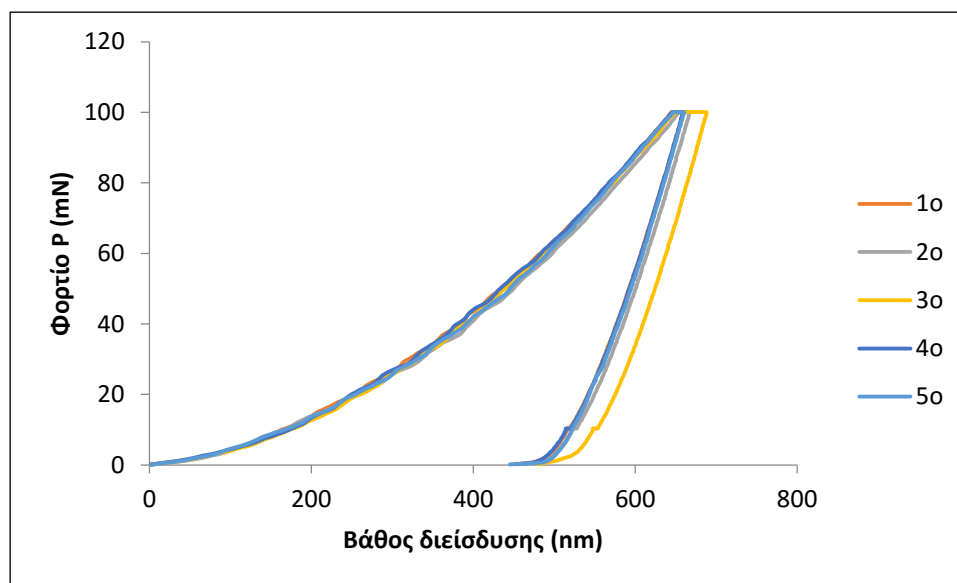
Μια επιφάνεια θεωρείται εντελώς ομαλή όταν όλα τα άτομα της ανήκουν στο ίδιο γεωμετρικό επίπεδο. Οι επιφάνειες οι οποίες εξετάζονται δεν είναι ποτέ εντελώς ομαλές. Τα τρία δείγματα τα οποία μελετήθηκαν και εξετάστηκαν με τη χρήση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, έδωσαν την τοπογραφία της επιφάνειας, όπως και την τραχύτητα. Τα υψηλά σημεία φαίνονται με ανοιχτό χρώμα ενώ τα βαθουλώματα με σκούρο. Οι εικόνες που λήφθηκαν έχουν διαστάσεις  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . Η τραχύτητα κάθε δείγματος οφείλεται στον τρόπο κατεργασίας του, στον τρόπο κοπής του από το κοπτικό εργαλείο, καθώς και από το αν έχει υποστεί ηλεκτροχημική λείανση ή κάποια άλλη κατεργασία. Οι τραχύτητες των επιφανειών αναγράφονται στο Πίνακα 2 και όπως παρατηρούμε το τιτάνιο έχει τη μεγαλύτερη τραχύτητα λόγω του ότι δεν έχει υποστεί οποιαδήποτε κατεργασία λείανσης της επιφάνειας. Αντίθετα, ο ανοξείδωτος χάλυβας και το νιόβιο παρουσιάζουν πολύ χαμηλή τραχύτητα λόγω της λείανσης.

## 6.2 Νανομηχανικός χαρακτηρισμός

Όλα τα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς τις νανομηχανικές τους ιδιότητες με την ίδια διαδικασία και τις ίδιες πειραματικές παραμέτρους. Χρησιμοποιήθηκε η επιλογή μέγιστης δύναμης φορτίου (Depth Vs Load) από το λογισμικό της συσκευής NanoTest. Για κάθε υλικό έγιναν πέντε επαναλήψεις. Το μέγιστο φορτίο που επιβλήθηκε ήταν 100 mN το οποίο κρατήθηκε σταθερό για 20 s και στη συνέχεια ακολούθησε πλήρης αποφόρτιση. Ο ρυθμός φόρτισης και αποφόρτισης ήταν σταθερός στα 10 mN/s. Από την πειραματική ανάλυση εξήχθησαν το μέτρο ελαστικότητας ( $E_r$ ), η σκληρότητα ( $H$ ), το ελαστικό ( $W_{el}$ ) και πλαστικό ( $W_p$ ) έργο. Η επιφάνεια επαφής ( $A_c$ ) υπολογίστηκε από την ιδανική εξίσωση. Για τον υπολογισμό της επιφάνειας επαφής χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι από την ανάλυση Oliver & Pharr.

**Πίνακας 3 - Πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την τεχνική νανοδιείσδυσης**

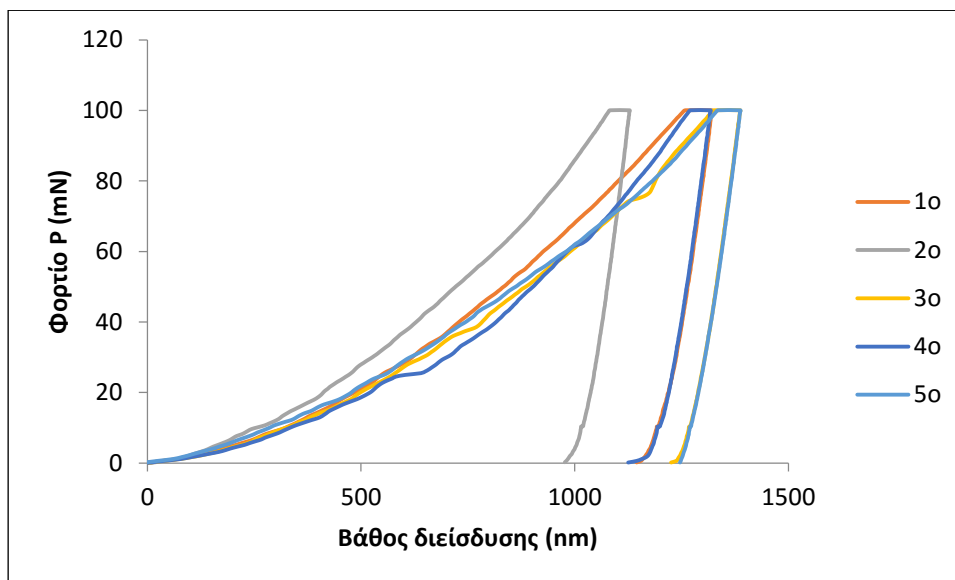
|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| Αριθμός διεισδύσεων                  | 5       |
| Μέγιστο φορτίο                       | 100 mN  |
| Ελάχιστο φορτίο                      | 100 mN  |
| Χρόνος παραμονής στο ελάχιστο φορτίο | 20 s    |
| Ρυθμός φόρτισης και αποφόρτισης      | 10 mN/s |



**Διάγραμμα 6-2 – Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης 316L SS**

**Πίνακας 4 - Μηχανικές ιδιότητες ανοξείδωτου χάλυβα που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest**

|  |                 |
|--|-----------------|
| Σκληρότητα                               | 12.28±0.56 GPa  |
| Μέτρο Ελαστικότητας                      | 259.67±4.97 GPa |
| Πλαστικό έργο                            | 18.13±1.21 nJ   |
| Ελαστικό έργο                            | 7.22±0.12 nJ    |
| Ποσοστό πλαστικού έργου ως προς το ολικό | 71.52 %         |

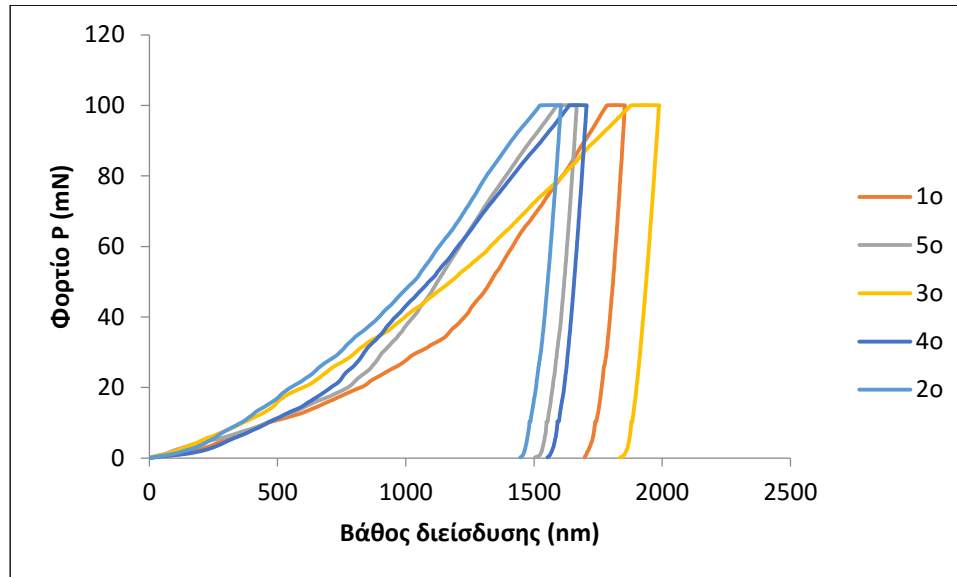


Διάγραμμα 6-3 - Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης Ti

Πίνακας 5 - Μηχανικές ιδιότητες τιτανίου που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest

|  |                  |
|--|------------------|
| Σκληρότητα                               | 2.74±0.53GPa     |
| Μέτρο Ελαστικότητας                      | 146.56±18.02 GPa |
| Πλαστικό έργο                            | 45.39±4.99 nJ    |
| Ελαστικό έργο                            | 6.18±0.21nJ      |
| Ποσοστό πλαστικού έργου ως προς το ολικό | 88.02 %          |





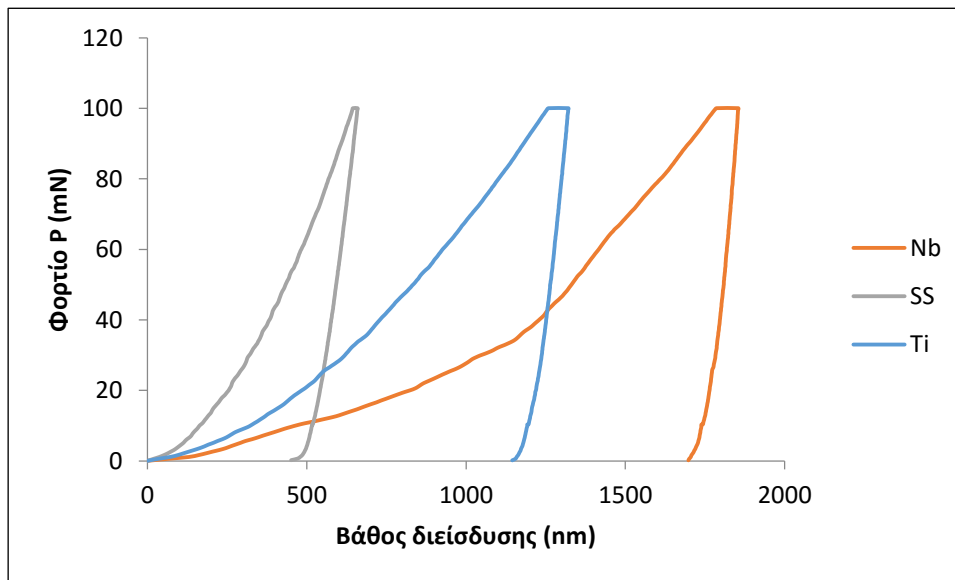
Διάγραμμα 6-4 - Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης Nb

Πίνακας 6 - Μηχανικές ιδιότητες νιοβίου που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest

|  |                  |
|--|------------------|
| Σκληρότητα                               | 1.44±0.25 GPa    |
| Μέτρο Ελαστικότητας                      | 125.19±13.29 GPa |
| Πλαστικό έργο                            | 63.49±10.81 nJ   |
| Ελαστικό έργο                            | 5.74±0.17 nJ     |
| Ποσοστό πλαστικού έργου ως προς το ολικό | 91.71 %          |

Στα Διαγράμματα 6-2, 6-3 και 6-4 παρουσιάζονται οι πέντε καμπύλες φορτίου - μετατόπισης που έγιναν στα τρία δείγματα, ανοξείδωτο χάλυβα, τιτάνιο και νιόβιο. Από τις γραφικές παραστάσεις παρατηρείται ότι ο ανοξείδωτος χάλυβας παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα η οποία οφείλεται στην ομοιογένεια του υλικού. Στα Διαγράμματα 6-3 και 6-4 παρατηρείται ότι το τιτάνιο και το νιόβιο δεν παρουσιάζουν τόσο καλή επαναληψιμότητα, το οποίο πιθανόν να οφείλεται σε πιθανή ανομοιογένεια των δειγμάτων, αυξημένη τραχύτητα αλλά και σε πειραματικά σφάλματα τα οποία μπορεί να προκληθούν λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της συσκευής. Η συσκευή νανοδιείσδυσης είναι εξαιρετικά ευαίσθητη σε παράγοντες όπως η θερμοκρασία, οι δονήσεις, οι κραδασμοί και ο θόρυβος. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή μέσω ενός θερμαντή. Ωστόσο, μπορεί να υπήρξε μικρή διακύμανση της

θερμοκρασίας, η οποία οφείλεται στις πολύ μικρές διαστάσεις, στην κλίμακα νανομέτρων που διεξήχθησαν τα πειράματα, η οποία μπορεί να επηρέασε τα αποτελέσματα. Επίσης, αποκλίσεις στις πειραματικές μετρήσεις μπορεί να προκλήθηκαν και από πιθανούς θορύβους που υπήρχαν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων.



Διάγραμμα 6-5 – Χαρακτηριστική καμπύλη φορτίου - μετατόπισης SS, Ti, Nb

Πίνακας 7 - Μηχανικές ιδιότητες SS, Ti, Nb που υπολογίστηκαν με την βοήθεια της συσκευής NanoTest

|                 | <b>E (GPa)</b> | <b>H (GPa)</b> | <b>W<sub>p</sub> (nJ)</b> | <b>W<sub>el</sub> (nJ)</b> | <b>W<sub>p</sub>/W<sub>t</sub> (%)</b> |
|-----------------|----------------|----------------|---------------------------|----------------------------|--|
| <b>STEEL</b>    | 233.57±4.97    | 12.28±0.56     | 18.13±1.21                | 7.22±0.12                  | 71.52                                  |
| <b>TITANIUM</b> | 131.55±18.02   | 2.74±0.53      | 45.39±4.99                | 6.18±0.21                  | 88.02                                  |
| <b>NIOBIUM</b>  | 105.16±13.29   | 1.44±0.25      | 63.49±10.81               | 5.74±0.17                  | 91.71                                  |

Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν από την τεχνική νανοδιείσδυσης παρατηρούμε ότι για σταθερό φορτίο 100 mN, ο ανοξείδωτος χάλυβας έχει το μικρότερο βάθος διείσδυσης, το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και τη μεγαλύτερη σκληρότητα. Αυτό το καθιστά καλή επιλογή σε εφαρμογές όπως είναι τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα λόγω της υψηλής αντοχής που έχει στην εφαρμογή φορτίου. Παρατηρείται ότι για το ίδιο εφαρμοζόμενο φορτίο 100 mN, παρατηρείται διαφορετικό βάθος διείσδυσης σε κάθε υλικό και επομένως διαφορετική

επιφάνεια επαφής. Η σκληρότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της επιφάνειας επαφής και επομένως ο χάλυβας έχει μεγαλύτερη σκληρότητα σε σχέση με το τιτάνιο και το νιόβιο. Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας που υπολογίστηκαν είναι πολύ κοντά με την βιβλιογραφία. Για το χάλυβα έχουμε το μικρότερο βάθος διείσδυσης 567.66 nm, επομένως μεγαλύτερη αντίσταση διείσδυσης της ακίδας στην επιφάνεια του δείγματος. Το βάθος διείσδυσης για το τιτάνιο και το νιόβιο είναι 1245.12 nm και 1796.57 nm αντίστοιχα. Επομένως το τιτάνιο και το νιόβιο έχουν αισθητά μικρότερη σκληρότητα από τον ανοξείδωτο χάλυβα. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ανάλογο της κλίσης της καμπύλης αποφόρτισης (S – δυσκαμψία) και αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της επιφάνειας επαφής, όσο μεγαλύτερη η κλίση τόσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο ελαστικότητας. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας έχει άμεση εξάρτηση από τους δεσμούς που σχηματίζουν τα άτομα, όσο μεγαλύτερο είναι τόσο πιο δύσκολο είναι να σπάσουν οι δεσμοί γεγονός που καθιστούν το υλικό πολύ ανθεκτικό.

### **6.3 Νανοτριβολογικός χαρακτηρισμός**

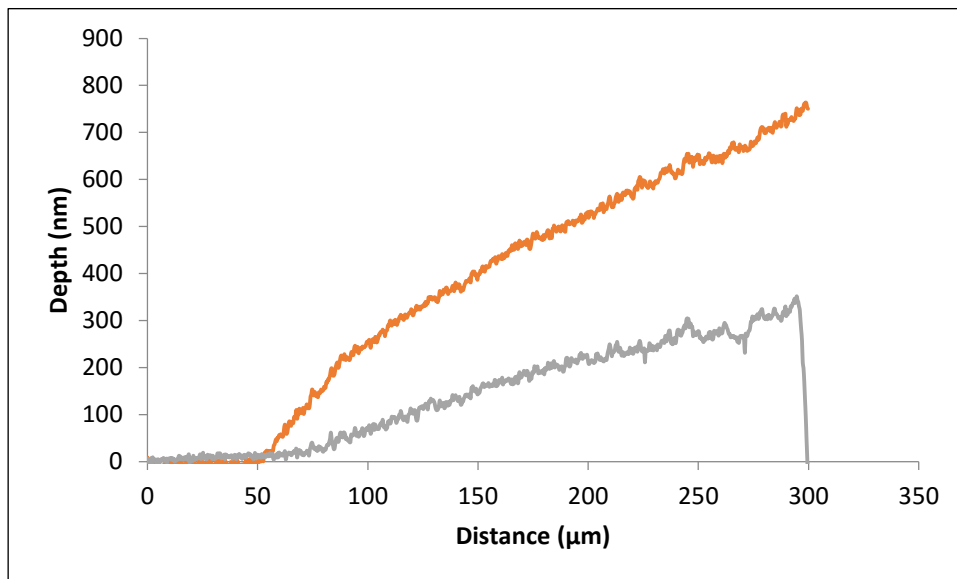
Όλα τα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς τις νανοτριβολογικές τους ιδιότητες με την ίδια διαδικασία και τις ίδιες πειραματικές παραμέτρους. Χρησιμοποιήθηκε η επιλογή νανοεγγάραξης (Multi-Pass Wear) με τρία περάσματα από το λογισμικό της συσκευής NanoTest. Σε κάθε υλικό έγιναν τρεις επαναλήψεις. Το πρώτο και τρίτο πέρασμα έγινε με σταθερό φορτίο 0.1 mN, το οποίο έδωσε την αρχική τοπογραφία της επιφάνειας και την τελική μετά την εφαρμογή του φορτίου. Το μέγιστο φορτίο που επιβλήθηκε ήταν 200 mN. Το φορτίο άρχισε να εφαρμόζεται μετά τα 50  $\mu\text{m}$  και ο ρυθμός αύξησης του φορτίου ήταν 1.6 mN/s. Η συνολική απόσταση νανοεγγάραξης ήταν 300  $\mu\text{m}$  και η ταχύτητα της ακίδας ήταν 2  $\mu\text{m/s}$ . Από την πειραματική ανάλυση υπολογίστηκε ο συντελεστής τριβής, το βάθος διείσδυσης και η επαπτομενική δύναμη τριβής.

**Πίνακας 8 - Πειραματικές παράμετροι κατά την τεχνική νανοεγχάραξης**

---

|                                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|
| Αριθμός περασμάτων                | 3                 |
| Αριθμός επαναλήψεων               | 3                 |
| Φορτίο τοπογραφίας                | 0.1 mN            |
| Μέγιστο φορτίο χάραξης            | 200 mN            |
| Ρυθμός αύξησης φορτίου            | 1.6 mN/s          |
| Ταχύτητα ακίδας                   | 2 $\mu\text{m/s}$ |
| Απόσταση χάραξης                  | 300 $\mu\text{m}$ |
| Εφαρμογή φορτίου μετά από         | 50 $\mu\text{m}$  |
| Απόσταση μεταξύ των 3 επαναλήψεων | 50 $\mu\text{m}$  |

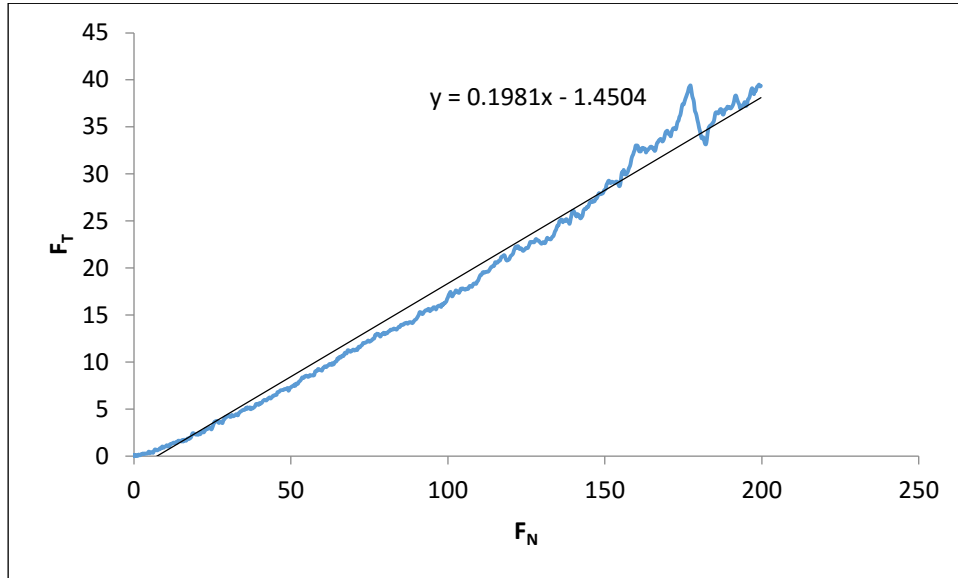
---



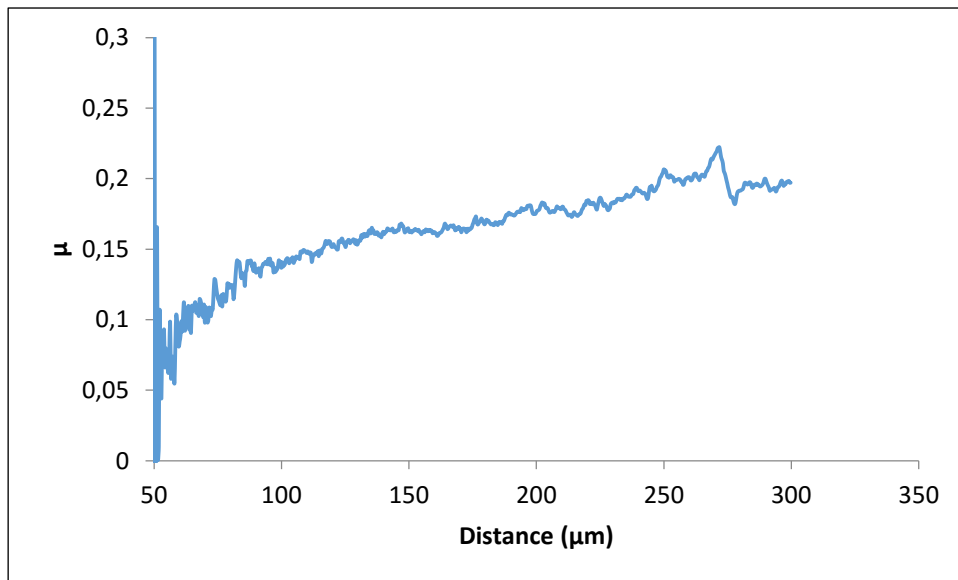
**Διάγραμμα 6-6 – Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης για SS**

**Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (πορτοκαλί γραμμή)**

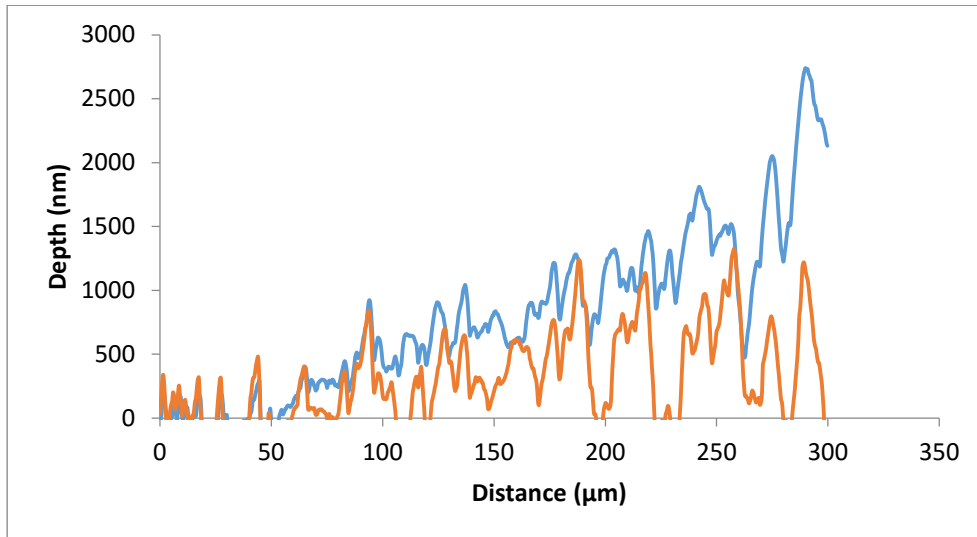
**Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (γκρίζα γραμμή)**



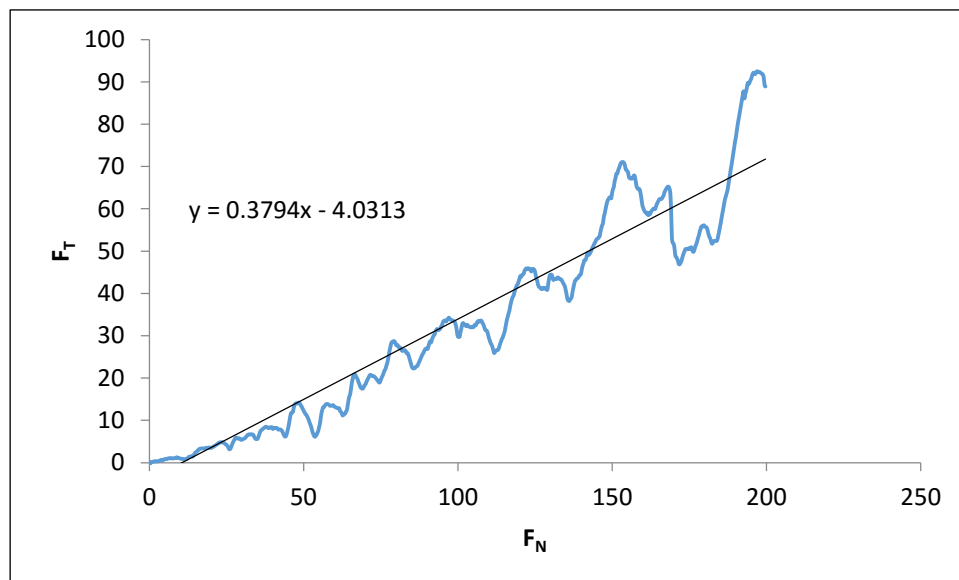
**Διάγραμμα 6-7 – Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου για SS**



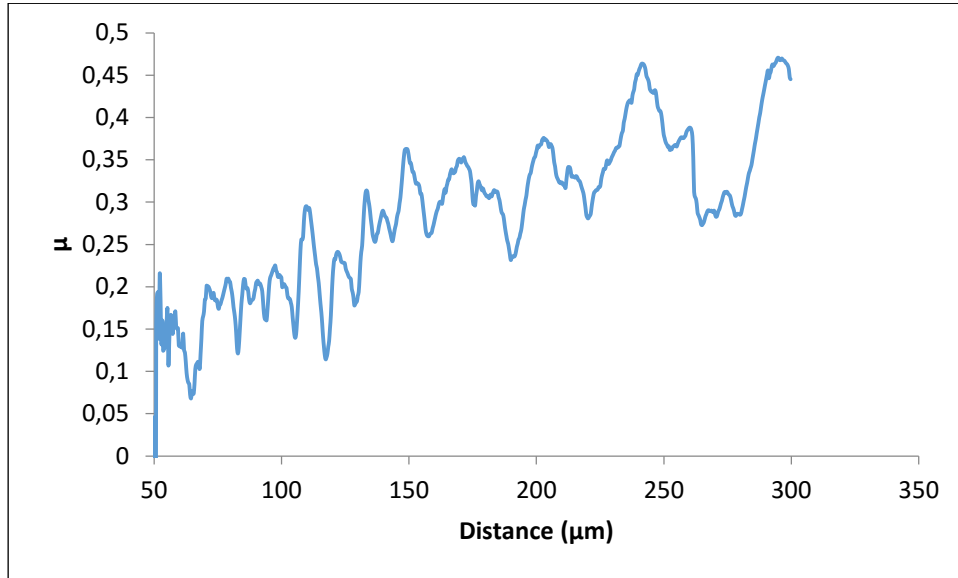
**Διάγραμμα 6-8 – Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης για SS**



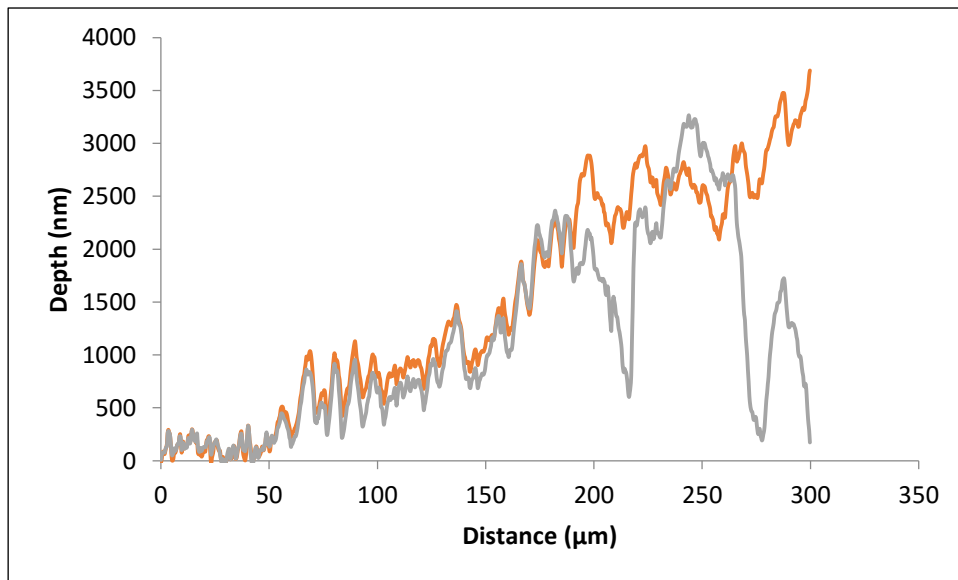
**Διάγραμμα 6-9 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης για Ti**  
**Βάθος διείδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (πορτοκαλί γραμμή)**  
**Τελικό εναπομείναν βάθος διείδυσης (γκρίζα γραμμή)**



**Διάγραμμα 6-10 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου για Ti**



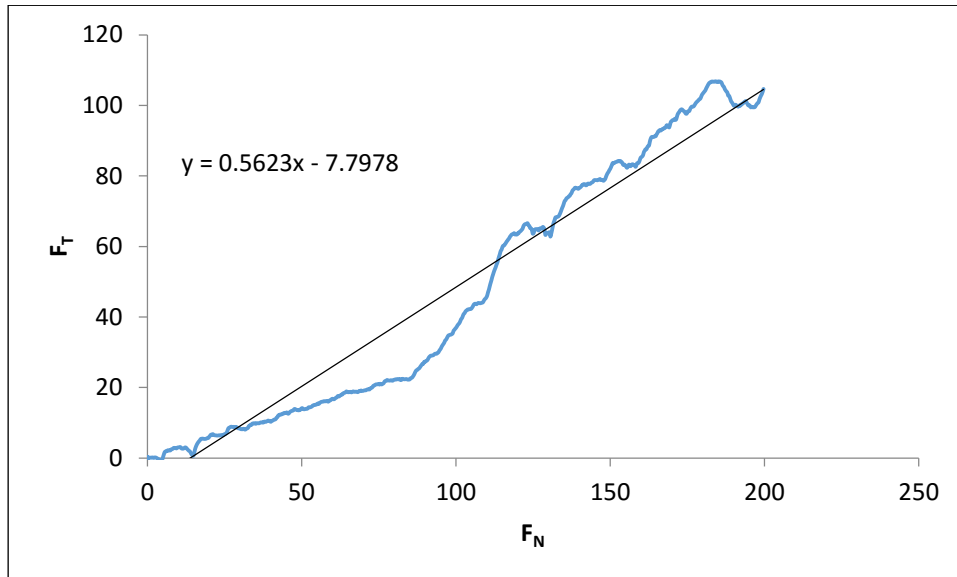
**Διάγραμμα 6-11 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης για Ti**



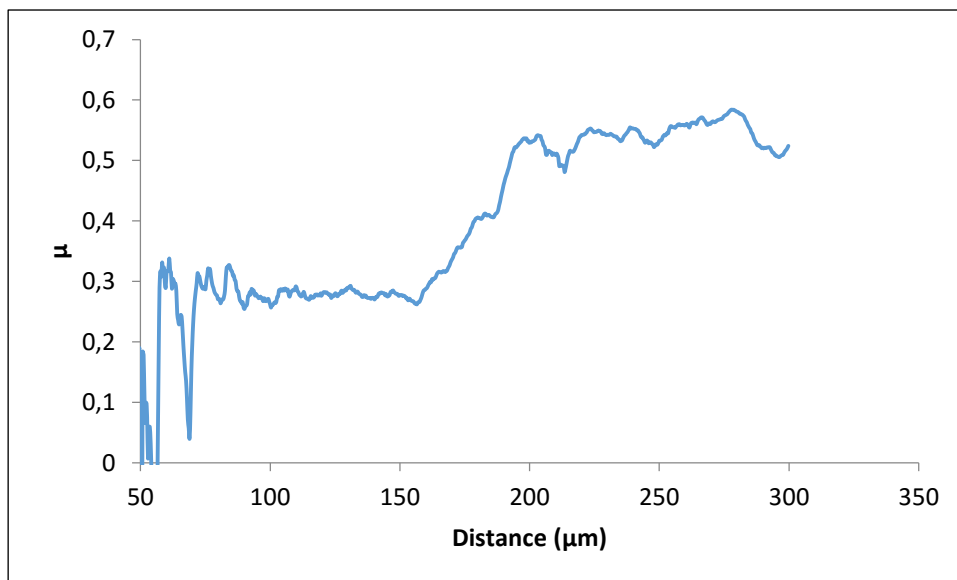
**Διάγραμμα 6-12 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης για Nb**

**Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (πορτοκαλί γραμμή)**

**Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (γκρίζα γραμμή)**



**Διάγραμμα 6-13 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου για Nb**



**Διάγραμμα 6-14 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης για Nb**

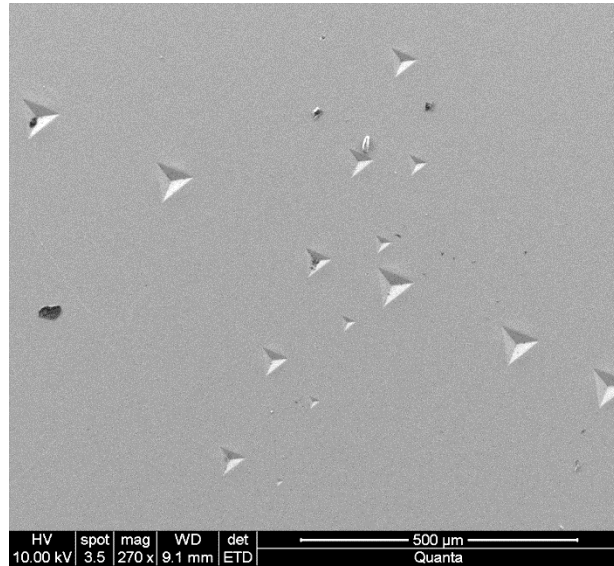
Από τις γραφικές παραστάσεις που έγιναν μετά τη διαδικασία νανοεγχάραξης παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με το φορτίο που μπορεί να προκαλέσει πλαστική παραμόρφωση ή θραύση στα τρία υλικά. Η ακίδα η οποία χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη τεχνική έχει αισθητήρες τριβής οι οποίοι λειτουργούν ως επιμηκυνσιόμετρα. Καθώς το κάθετο φορτίο αυξάνεται και το δείγμα κινείται, οι αισθητήρες τριβής μετρούν τη δύναμη τριβής που προκαλείται στον άξονα κίνησης. Ο λόγος της δύναμης τριβής ως προς τη δύναμη του



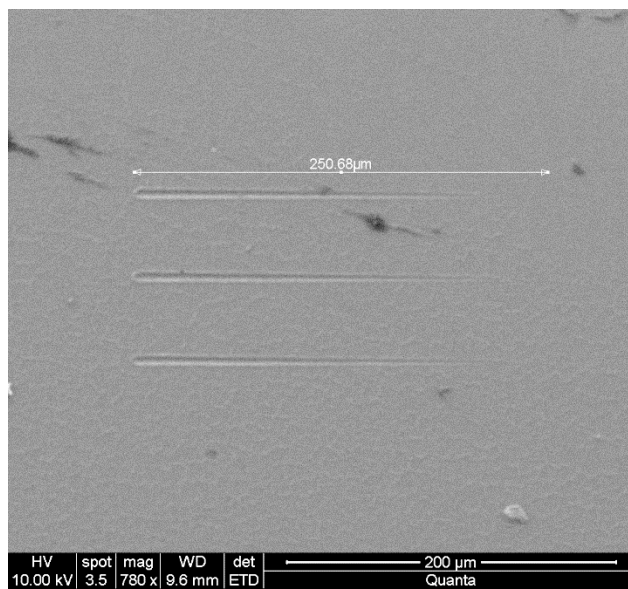
κάθετου φορτίου δίνει το συντελεστή τριβής του υλικού. Καθώς αυξάνεται το φορτίο παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση του συντελεστή τριβής μέχρι κάποιο σημείο και μετά σταθεροποιείται. Για τον ανοξειδωτο χάλυβα ο συντελεστής τριβής υπολογίστηκε να είναι 0.20, για το τιτάνιο 0.38 και για το νιόβιο 0.3. Παρατηρούμε ότι ο ανοξειδωτος χάλυβας έχει το μικρότερο συντελεστή τριβής που το καθιστά καταλληλότερο υλικό σε εφαρμογές που απαιτείται η μείωση της τριβής όπως είναι τα επικαλυπτόμενα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκαν οι ίδιες πειραματικές παράμετροι. Με την εφαρμογή του ίδιου αυξανόμενου φορτίου, το βάθος διείδυσης στον ανοξειδωτο χάλυβα έφτασε τα 750.27 nm, το τιτάνιο τα 2131.34 nm και το νιόβιο τα 3688.76 nm. Από το βάθος διείδυσης συμπεραίνουμε ότι ο χάλυβας είναι πολύ πιο δύσκαμπτο σε σχέση με το τιτάνιο και το νιόβιο στα οποία το βάθος διείδυσης είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από τον ανοξειδωτο χάλυβα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες που λήφθηκαν από το SEM, στις οποίες ο ανοξειδωτος χάλυβας παραμορφώθηκε πλαστικά. Ωστόσο δεν υπήρξε αποκόλληση του υλικού και η παραμόρφωση ήταν ομοιόμορφη και ομαλή, το οποίο δείχνει ότι δεν οδηγήθηκε σε αποκόλληση του υλικού και σε θραύση. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη σκληρότητα και το χαμηλό συντελεστή τριβής που έχει ο ανοξειδωτος χάλυβας. Σε αντίθεση, το τιτάνιο και το νιόβιο δεν παρουσιάζουν τις ίδιες ιδιότητες. Αυτό φαίνεται στις εικόνες που λήφθηκαν από το SEM πως υπήρξε ανομοιογενής πλαστική παραμόρφωση στα δύο υλικά, γεγονός που εξηγεί το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και τη χαμηλή σκληρότητα. Επίσης, το τιτάνιο και νιόβιο έχουν μεγαλύτερο συντελεστή τριβής, ο οποίος τα καθιστά ακατάλληλα για εφαρμογή σε επικαλυπτόμενα stents.

#### **6.4 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση του ατομικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)**

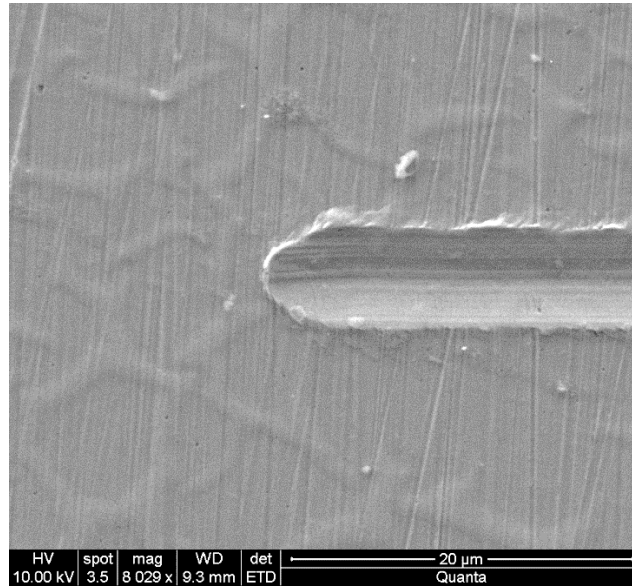
Τα τρία δείγματα παρατηρήθηκαν κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειας. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη τεχνική χαρακτηρισμού είναι για να ελέγξουμε την πλαστική παραμόρφωση που προκλήθηκε στα τρία δείγματα μετά την νανοδιείδυση και νανοεγχάραξη. Επιπλέον για να κατανοήσουμε πως συμπεριφέρονται τα συγκεκριμένα υλικά στην εφαρμογή κάποιου φορτίου ή στην παρουσία τριβής και αν προκλήθηκε θραύση ή αποκόλληση του υλικού.



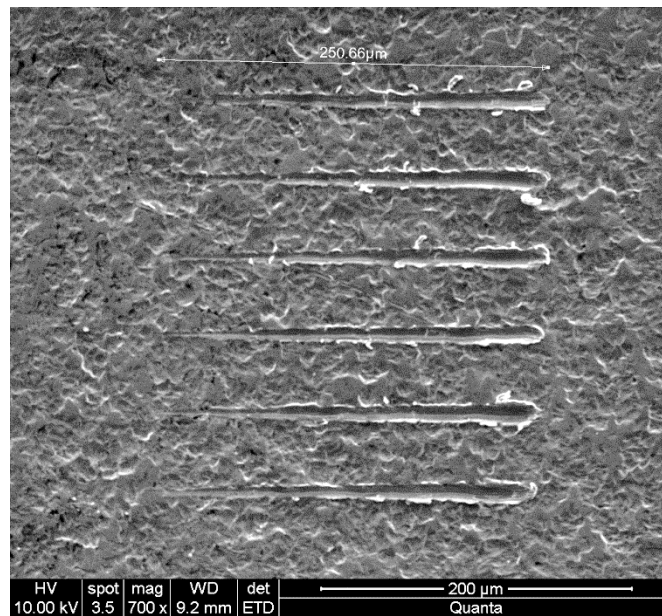
**Διάγραμμα 6-15 – Αποτυπώματα στο SS μετά την τεχνική νανοδιείσδυσης από το SEM**



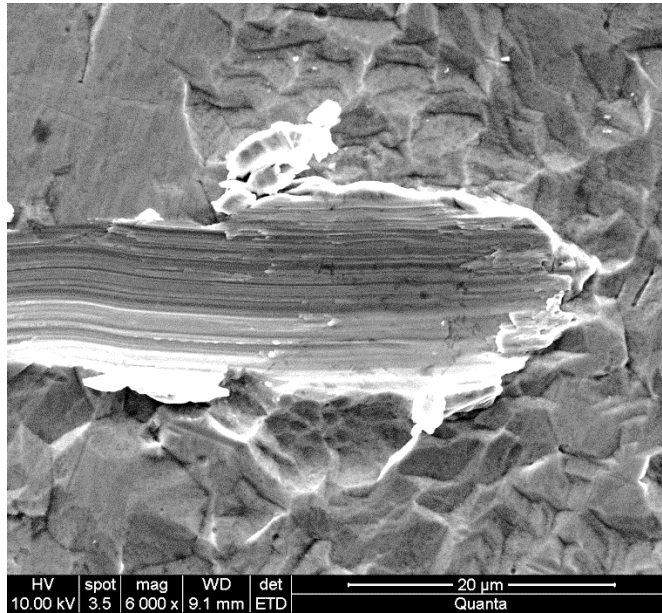
**Διάγραμμα 6-16 – Εικόνα SEM του SS μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης**



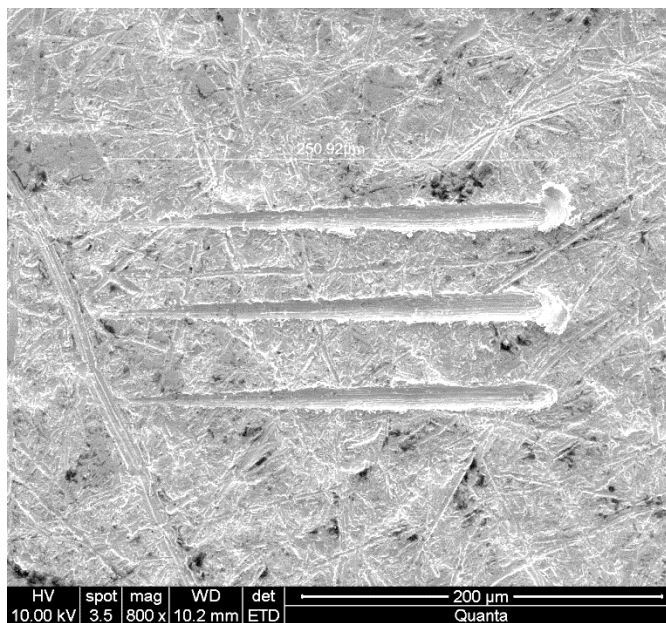
Διάγραμμα 6-17 – Εικόνα SEM του SS μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης



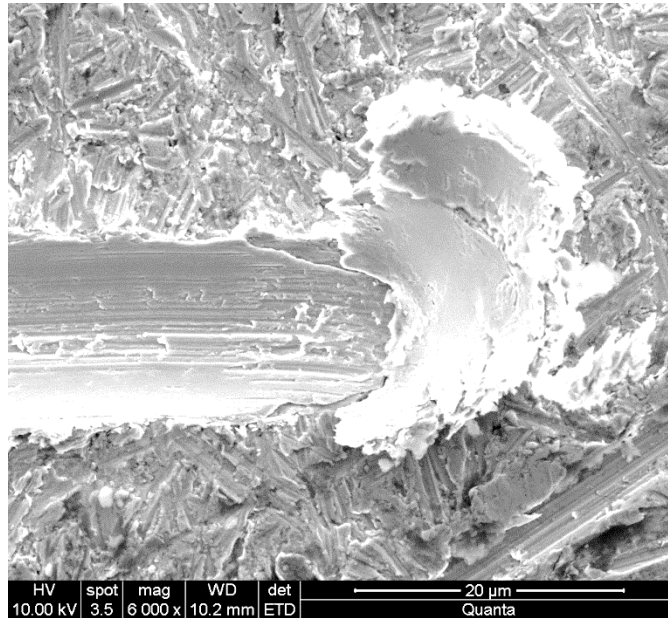
Διάγραμμα 6-18 - Εικόνα SEM του Ti μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης



Διάγραμμα 6-19 - Εικόνα SEM του Ti μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης



Διάγραμμα 6-20 - Εικόνα SEM του Nb μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης



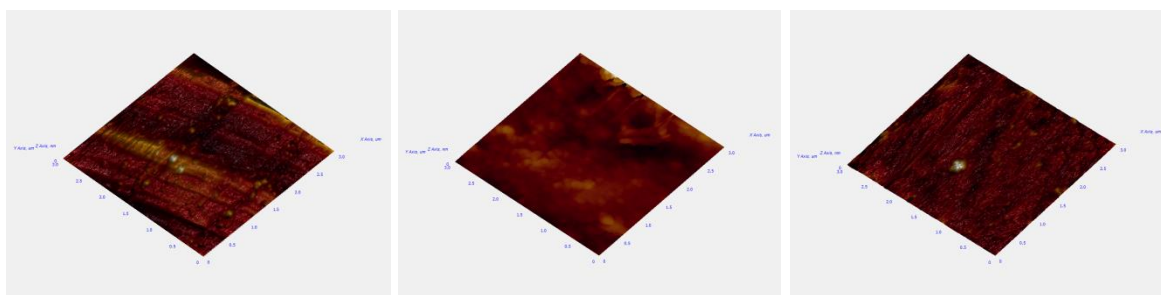
Διάγραμμα 6-21 - Εικόνα SEM του Nb μετά την διαδικασία νανοεγχάραξης

Από τις εικόνες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρείται ότι στο τιτάνιο και στο νιόβιο προκαλείται θραύση και αποκόλληση του υλικού. Φαίνεται ότι καθώς η ακίδα προχωρούσε προκλήθηκε αποκόλληση του υλικού και στα δύο δείγματα και το υλικό παρασύρθηκε μέχρι το τέλος της δοκιμής εγχάραξης. Από τις εικόνες καταλαβαίνουμε πως αυτό οφείλεται στις μηχανικές ιδιότητες των δύο υλικών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα συγκεκριμένα υλικά έχουν χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και επομένως είναι λιγότερο δύσκαμπτα. Όσο μικρότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας ενός υλικού παρατηρείται μεγαλύτερη παραμόρφωση, επομένως η ακίδα διεισδύει σε μεγαλύτερο βάθος και προκαλείται πλαστική παραμόρφωση και αποκόλληση του υλικού. Σε αντίθεση οι εικόνες που λήφθηκαν για τον ανοξείδωτο χάλυβα δείχνουν ομαλή παραμόρφωση του υλικού, δεν φαίνεται να υπήρξε αποκόλληση. Αυτό εξηγείται με τη μεγάλη σκληρότητα και το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας που έχει ο ανοξείδωτος χάλυβας, επομένως αντέχει σε μεγαλύτερα φορτία πριν να προκληθεί θραύση.

## 6.5 Μορφολογικός χαρακτηρισμός μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα με την βοήθεια του RF PECVD

Πίνακας 9 - Πειραματικές μετρήσεις τραχύτητας των τριών δειγμάτων μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα με την χρήση AFM

| Δείγμα                         | Τραχύτητα (nm) |
|--------------------------------|----------------|
| Ανοξειδωτος χάλυβας (SS) α-C:H | 6.76           |
| Τιτάνιο (Ti) α-C:H             | 28.99          |
| Νιόβιο (Nb) α-C:H              | 3.74           |



(α) Ανοξειδωτος χάλυβας α-C:H

(β) Τιτάνιο α-C:H

(γ) Νιόβιο α-C:H

Διάγραμμα 6-22 - Απεικόνιση των τριών δειγμάτων μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα από το AFM

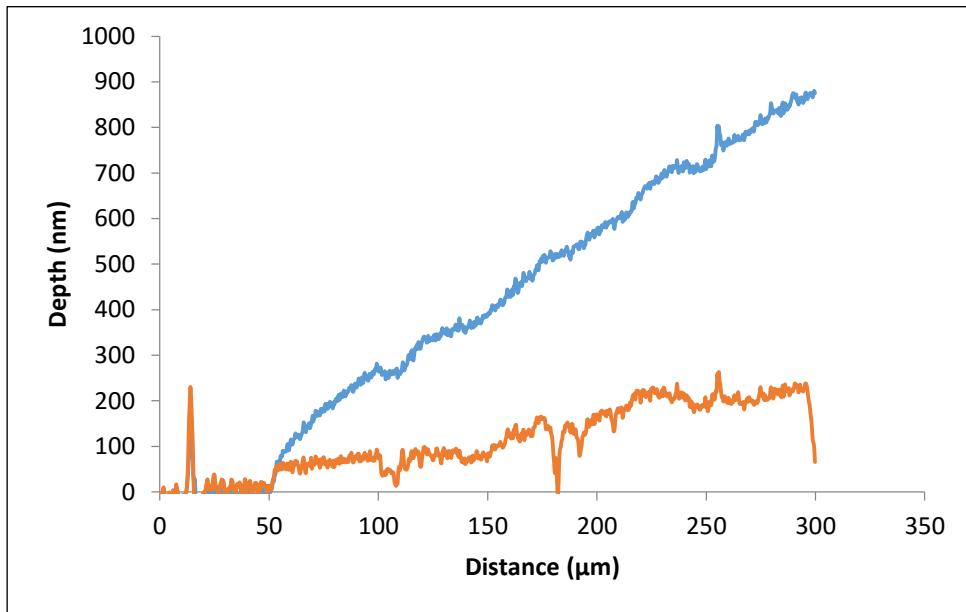
## 6.6 Νανοτριβολογικός χαρακτηρισμός μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα με την βοήθεια του rf PECVD.

Για όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν και πριν την εναπόθεση άμορφου άνθρακα.

Πίνακας 10 - Πειραματικές παράμετροι κατά την τεχνική νανοεγχάραξης

|                                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|
| Αριθμός περασμάτων                | 3                 |
| Αριθμός επαναλήψεων               | 3                 |
| Φορτίο τοπογραφίας                | 0.1 mN            |
| Μέγιστο φορτίο χάραξης            | 200 mN            |
| Ρυθμός αύξησης φορτίου            | 1.6 mN/s          |
| Ταχύτητα ακίδας                   | 2 $\mu\text{m/s}$ |
| Απόσταση χάραξης                  | 300 $\mu\text{m}$ |
| Εφαρμογή φορτίου μετά από         | 50 $\mu\text{m}$  |
| Απόσταση μεταξύ των 3 επαναλήψεων | 50 $\mu\text{m}$  |

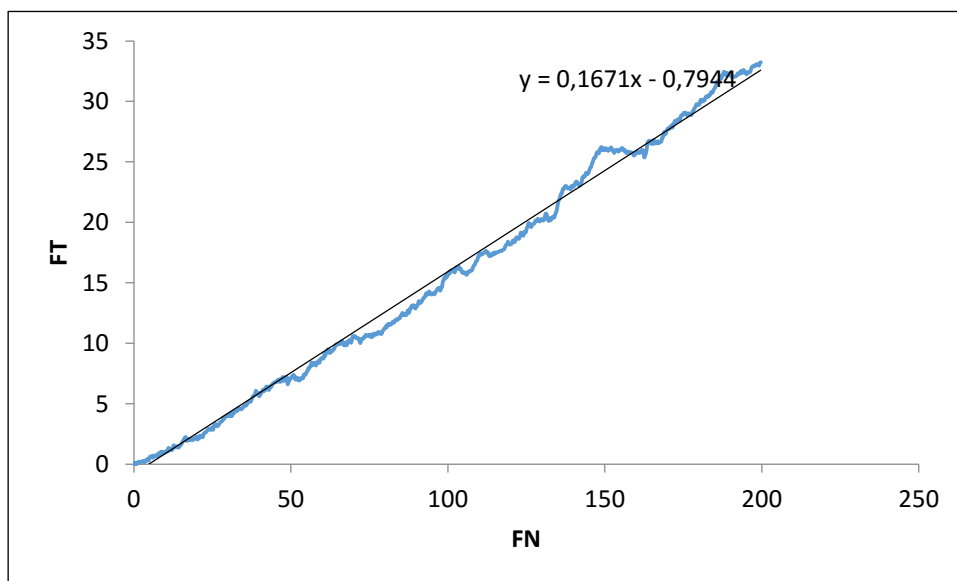
Το πρώτο δείγμα που εξετάστηκε ήταν ο ανοξειδωτος χάλυβας.



**Διάγραμμα 6-23 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάρους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS**

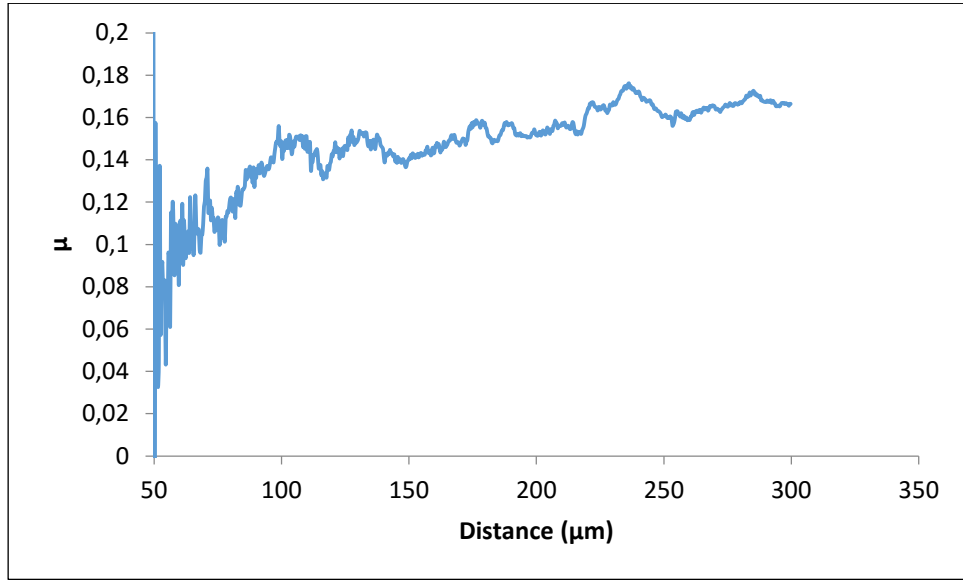
**Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (μπλε γραμμή)**

**Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (πορτοκαλί γραμμή)**



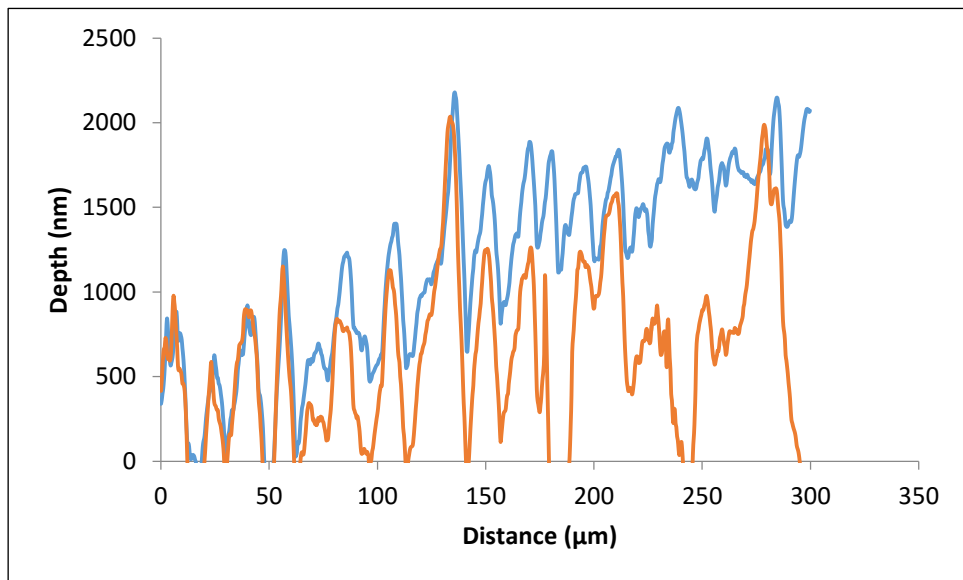
**Διάγραμμα 6-24 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS**





**Διάγραμμα 6-25 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS**

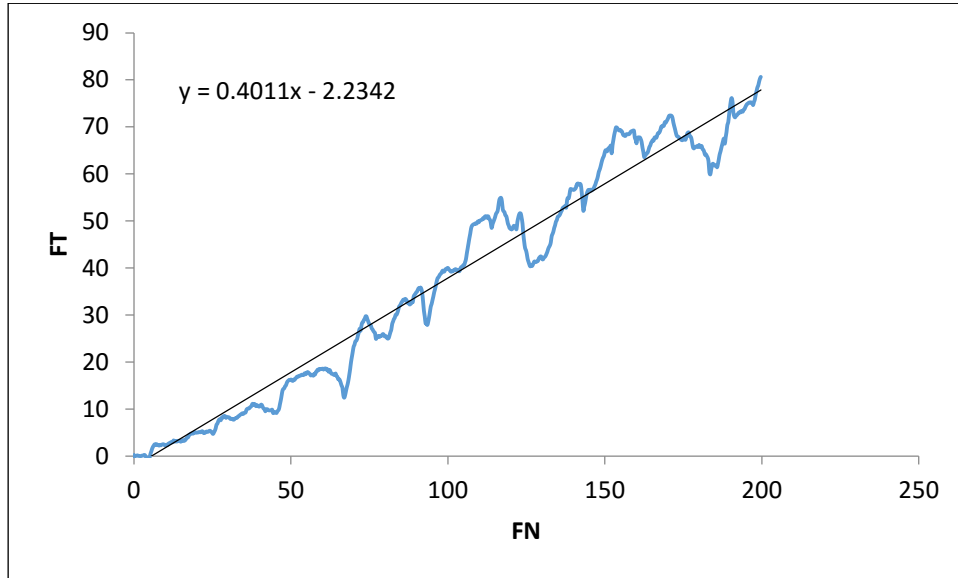
Το δεύτερο δείγμα που εξετάστηκε ήταν το τιτάνιο.



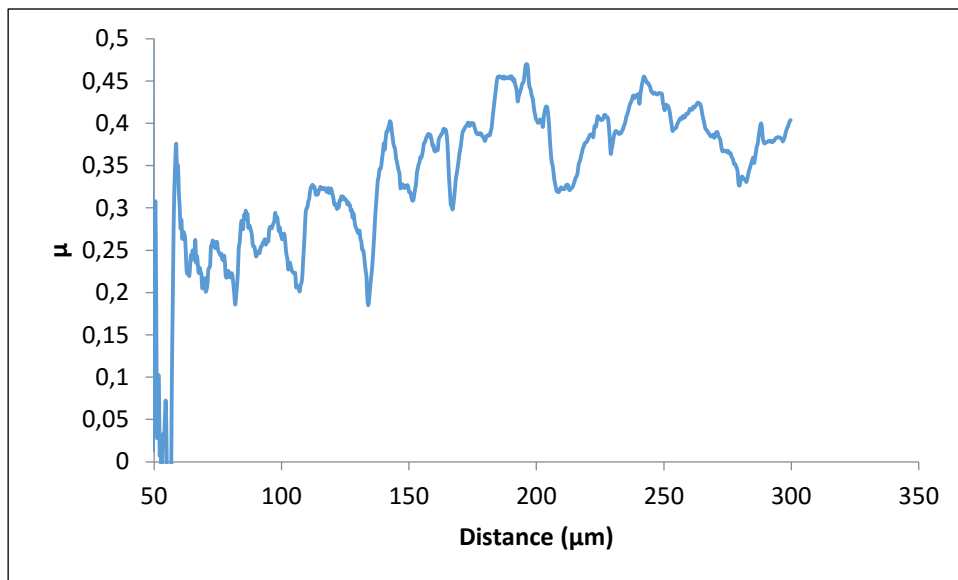
**Διάγραμμα 6-26 – Χαρακτηριστική καμπύλη βάθους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti**

**Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (μπλε γραμμή)**

**Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (πορτοκαλί γραμμή)**

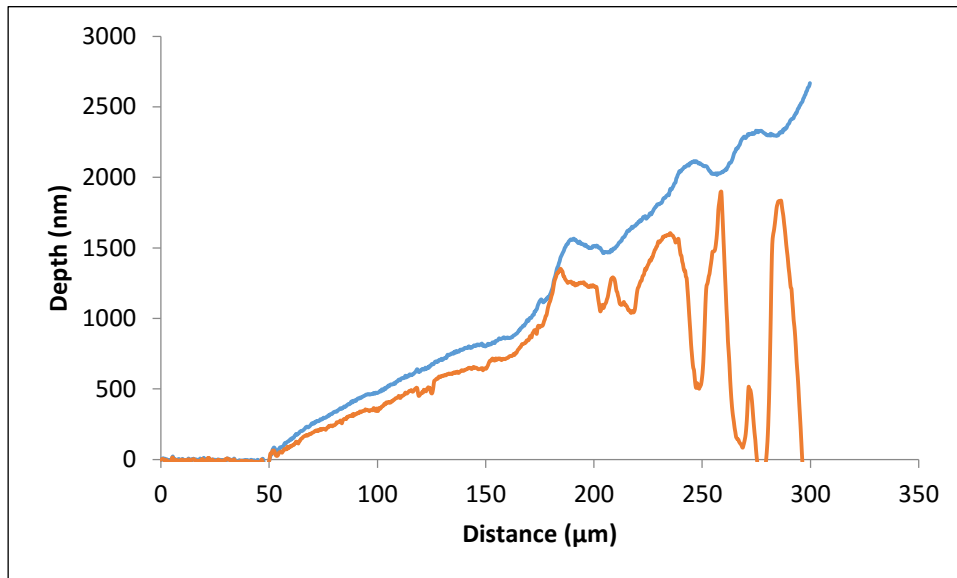


**Διάγραμμα 6-27 – Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti**



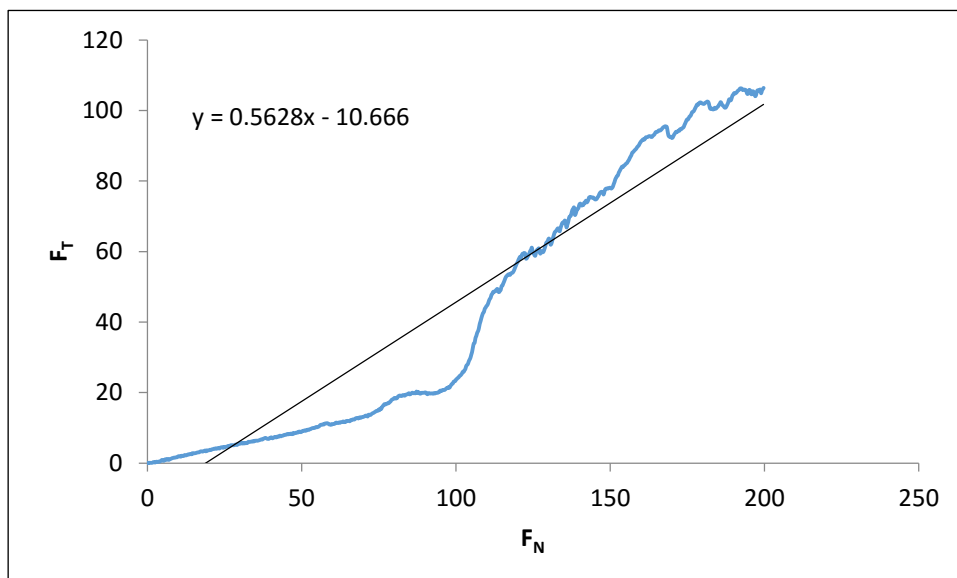
**Διάγραμμα 6-28 – Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti**

Το τρίτο δείγμα που εξετάστηκε ήταν το νιόβιο.

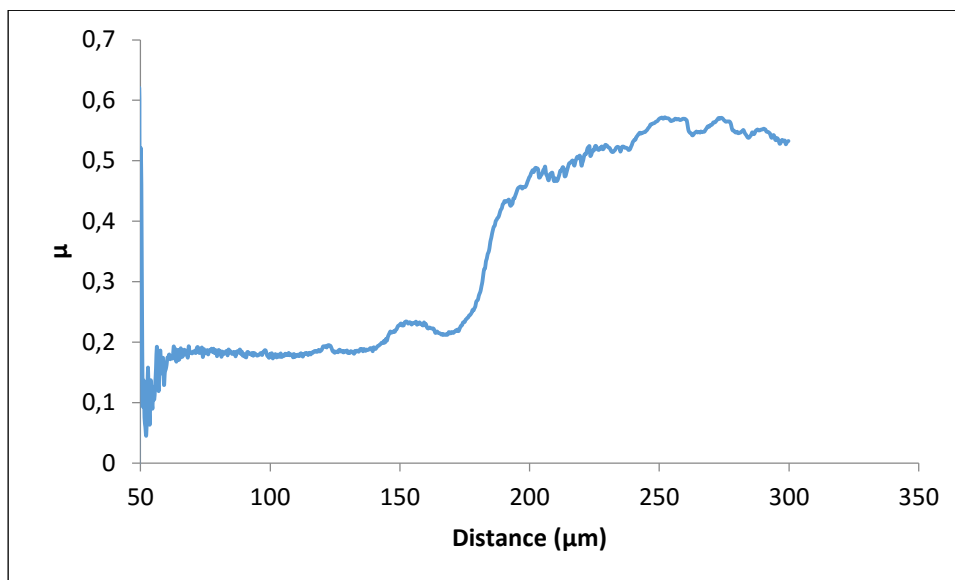


**Διάγραμμα 6-29 – Χαρακτηριστική καμπύλη βάρους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb**

**Βάθος διείσδυσης υπό την εφαρμογή αυξανόμενου φορτίου (μπλε γραμμή)  
Τελικό εναπομείναν βάθος διείσδυσης (πορτοκαλί γραμμή)**



**Διάγραμμα 6-30 - Καμπύλη δύναμης τριβής – κάθετης δύναμης φορτίου μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb**

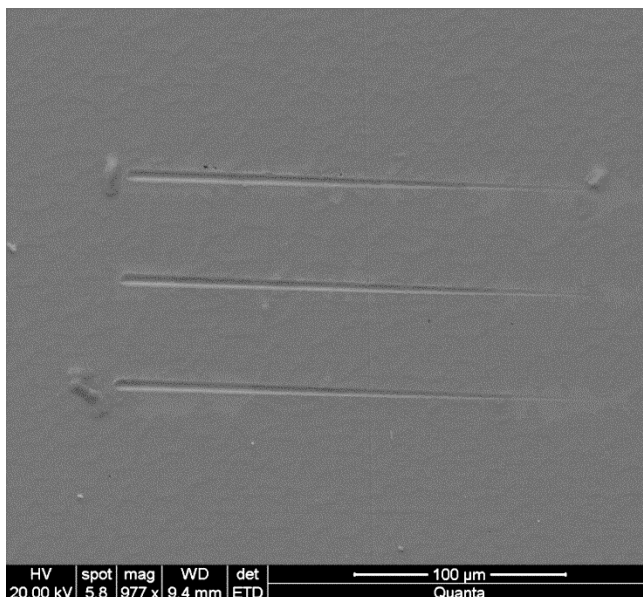


**Διάγραμμα 6-31 - Καμπύλη συντελεστή τριβής – απόστασης μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb**

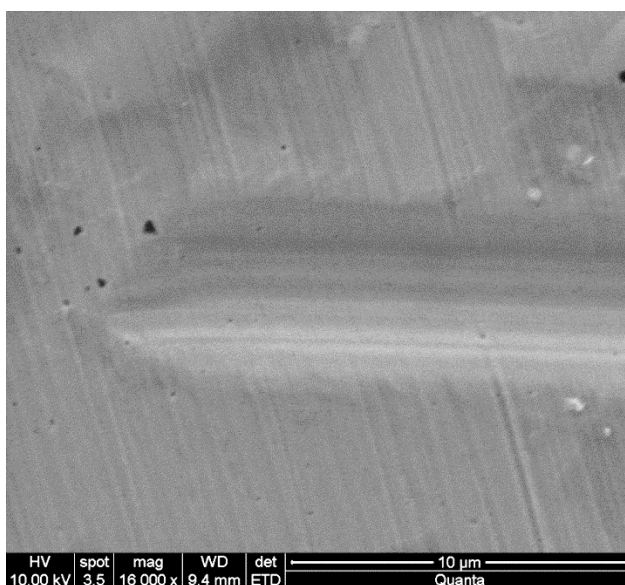
Εφόσον τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τις νανοτριβολογικές και μορφολογικές τους ιδιότητες ακολούθησε η επίστρωση τους με λεπτό υμένιο άμορφου άνθρακα και ελέγχθηκαν ξανά με τις ίδιες πειραματικές παραμέτρους. Από τα Διαγράμματα 6-23 - 6-37 παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στο συντελεστή τριβής. Η επικάλυψη με άμορφο άνθρακα μείωσε την τριβή μεταξύ ακίδας και υμενίου. Ο συντελεστής τριβής του ανοξειδωτού χάλυβα πριν την εναπόθεση άμορφου άνθρακα υπολογίστηκε 0.20 και μετά την εναπόθεση υπήρξε βελτίωση, με το συντελεστή τριβής να μειώνεται στο 0.16. Αντίστοιχα, ο συντελεστής τριβής του τιτανίου από 0.38 μειώθηκε στο 0.25 μέχρι το σημείο που προκλήθηκε πλήρης αστοχία του υμενίου και ο συντελεστής τριβής αυξήθηκε στο 0.40 όπως υπολογίστηκε αρχικά πριν την επικάλυψη. Τέλος, ο συντελεστής τριβής του νιόβιου από 0.3 μειώθηκε στο 0.20 μέχρι το σημείο που προκλήθηκε θραύση του υμενίου και αυξήθηκε στο 0.3 λόγω του υποστρώματος. Συμπεραίνουμε πως η επικάλυψη του υποστρώματος βελτιώνει τις ιδιότητες των υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου υπάρχει περιορισμός για μείωση της τριβής.

## 6.7 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση του ατομικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα

Το πρώτο δείγμα που εξετάστηκε με το SEM μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης ήταν ο ανοξειδωτος χάλυβας.

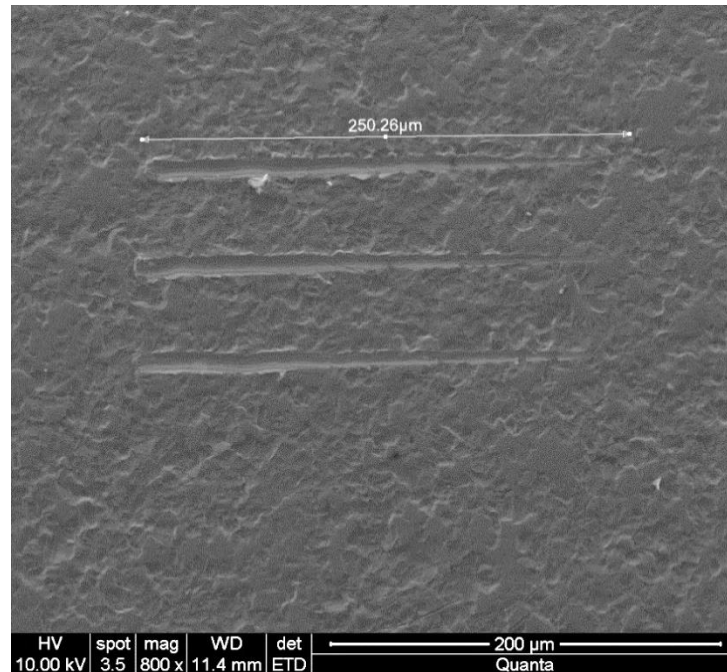


Διάγραμμα 6-32 - Εικόνα SEM του SS μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης

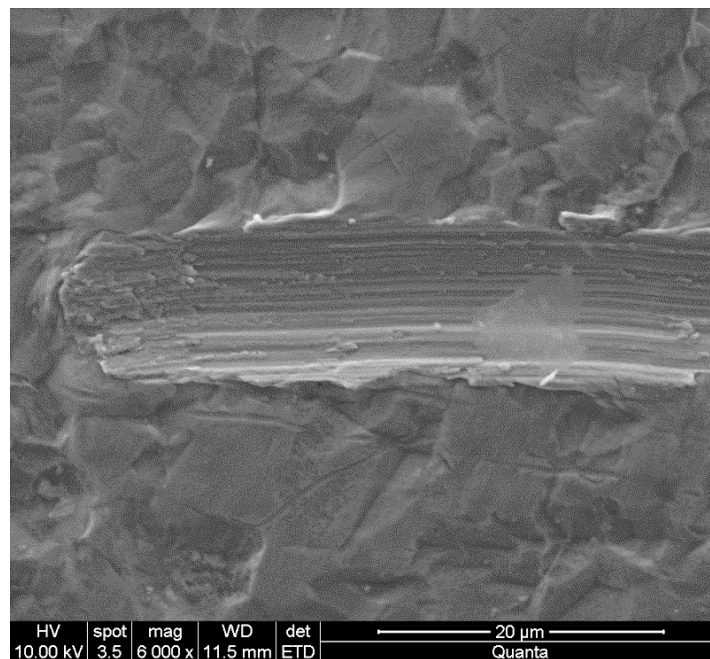


Διάγραμμα 6-33 - Εικόνα SEM του SS μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης

Το δεύτερο δείγμα που εξετάστηκε με το SEM μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης ήταν το τιτάνιο.

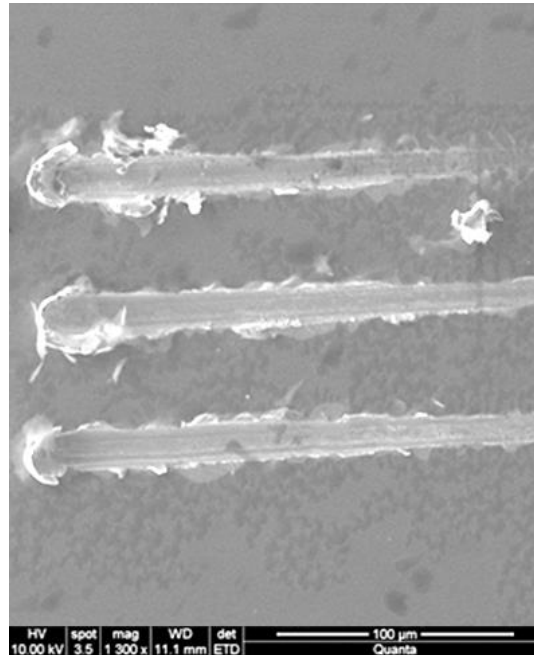


**Διάγραμμα 6-34 - Εικόνα SEM του Τι μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης**

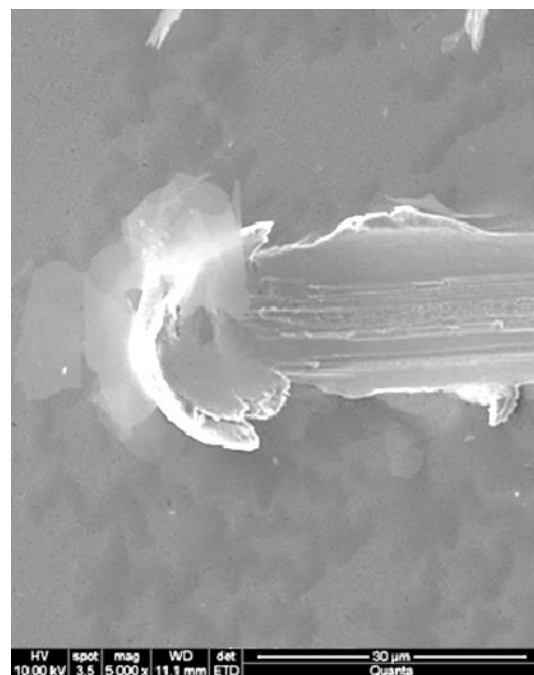


**Διάγραμμα 6-35 - Εικόνα SEM του Τι μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης**

Το τρίτο δείγμα που εξετάστηκε με το SEM μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης ήταν το νιόβιο.



**Διάγραμμα 6-36 - Εικόνα SEM του Nb μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης**



**Διάγραμμα 6-37 - Εικόνα SEM του Nb μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα και την τεχνική νανοεγχάραξης**

Οι πληροφορίες που εξήχθησαν από τον νανοτριβιολογικό χαρακτηρισμό των υλικών για την αντοχή τους στην τριβή και το πόσο δύσκαμπτα είναι επιβεβαιώθηκαν και από το μορφολογικό χαρακτηρισμό με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6-33, το οποίο δείχνει την πλαστική παραμόρφωση που προκλήθηκε στον ανοξειδωτο χάλυβα κατά τη διαδικασία χάραξης σε σύγκριση με την αντίστοιχη εικόνα του ανοξειδωτού χάλυβα πριν την εναπόθεση άμορφου άνθρακα είναι ξεκάθαρο πως η επικάλυψη βοήθησε στη μείωση του συντελεστή τριβής λόγω της ομοιόμορφης παραμόρφωσης. Δεν φαίνεται να υπήρξε οποιαδήποτε αποκόλληση του λεπτού υμενίου στο φορτίο που του ασκήθηκε κατά τη διαδικασία χάραξης. Ωστόσο, το τιτάνιο και το νιόβιο στα Διαγράμματα 6-35 και 6-37 φαίνεται ότι παραμορφώθηκαν πλαστικά αλλά δεν είναι τόσο έντονη όσο ήταν πριν γίνει η επικάλυψη. Επομένως, η επικάλυψη με άμορφο άνθρακα βοήθησε στην πιο ομαλή παραμόρφωση των υλικών και στη μείωση του συντελεστή τριβής μέχρι το σημείο στο οποίο προκλήθηκε αποκόλληση του υμενίου και ξεκίνησε η πλαστική παραμόρφωση του υποστρώματος. Η μείωση του συντελεστή τριβής οφείλεται στον άμορφο άνθρακα, του οποίου ο συντελεστής τριβής είναι περίπου 0.1.

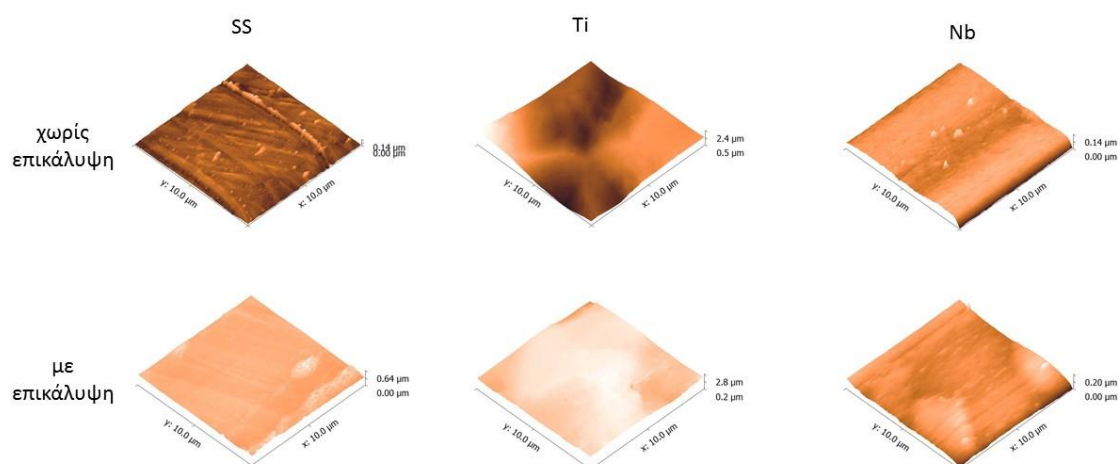
## **6.8 Σύνοψη Κεφαλαίου**

Τα πειραματικά αποτελέσματα του κεφαλαίου συνοψίζονται στον Πίνακα 11 και Διαγράμματα 6-38 – 6-41. Με βάση τις πειραματικές διαδικασίες και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν καταλήγουμε στο συμπέρασμα το οποίο είναι η βελτίωση των νανοτριβιολογικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο στόχος της πτυχιακής ήταν να μειωθεί η τριβή των υλικών ώστε να καθιστούν ικανά για τη χρήση τους σε επικαλυπτόμενα stents. Ο στόχος επιτεύχθηκε εν μέρει, με την επικάλυψη των υλικών με λεπτό υμένιο άμορφου άνθρακα, ο οποίος κατάφερε να μειώσει αισθητά το συντελεστή τριβής. Από τα Διαγράμματα 6-25, 6-28 και 6-31 παρατηρείται μείωση του συντελεστή τριβής μέχρι το σημείο στο οποίο προκαλείται θραύση ή αποκόλληση του υμενίου και επομένως αύξηση του συντελεστή τριβής ανάλογα με το συντελεστή τριβής κάθε υποστρώματος.

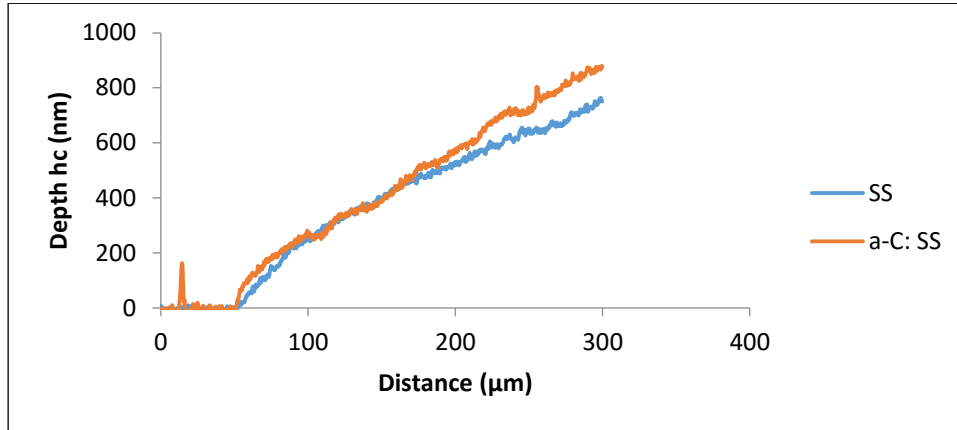


**Πίνακας 11 – Σύνοψη πειραματικών αποτελεσμάτων σε ‘γυμνά’ υποστρώματα και επικαλυμμένα με άμορφο άνθρακα**

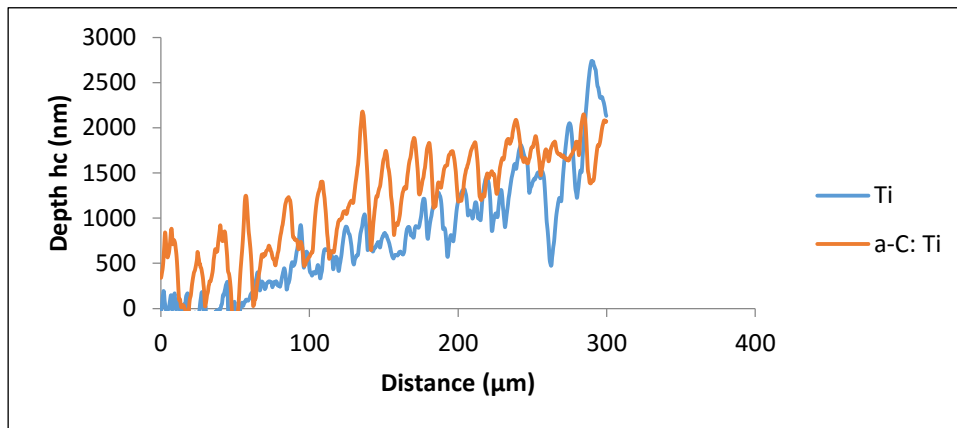
| Δείγμα                   | Τραχύτητα (nm)  |              | Συντελεστής Τριβής (nm) |              | Μέγιστο Βάθος Εγχάραξης (nm) |                |
|--------------------------|-----------------|--------------|-------------------------|--------------|------------------------------|----------------|
|                          | Χωρίς Επικάλυψη | Με επικάλυψη | Χωρίς Επικάλυψη         | Με επικάλυψη | Χωρίς Επικάλυψη              | Με επικάλυψη   |
| Ανοξείδωτος χάλυβας (SS) | 12.89±1.39      | 6.75±4.12    | 0.20                    | 0.16         | 717.81±28.75                 | 816.44±57.10   |
| Τιτάνιο (Ti)             | 431±200         | 251±46       | 0.38                    | 0.25         | 2292.67±176.99               | 2051.65±112.58 |
| Νιόβιο (Nb)              | 17.03±7.00      | 14.46±3.45   | 0.56                    | 0.20         | 3201.62±433.76               | 2683.42±57.75  |



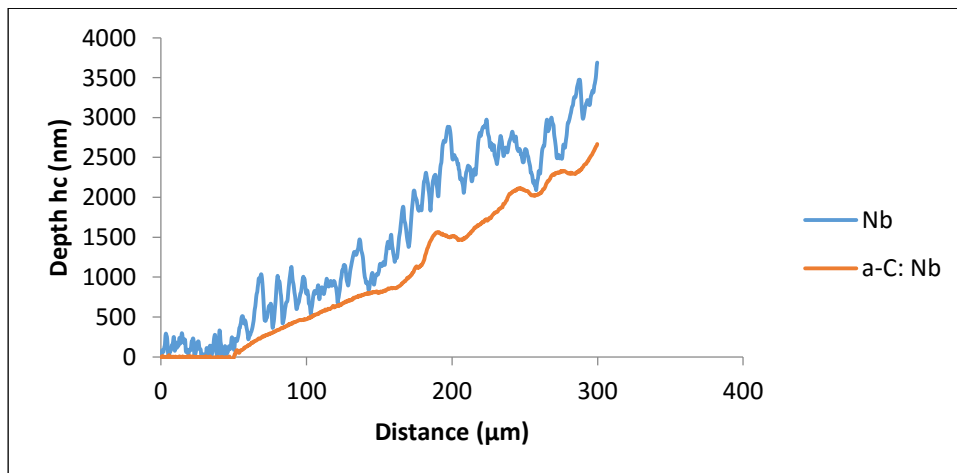
**Διάγραμμα 6-38 - Εικόνες 10µm x 10µm AFM για τον (α) ανοξείδωτο χάλυβα (SS), (β) τιτάνιο (Ti) και (γ) νιόβιο (Nb)**



**Διάγραμμα 6-39 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάρους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για SS**



**Διάγραμμα 6-40 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάρους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Ti**

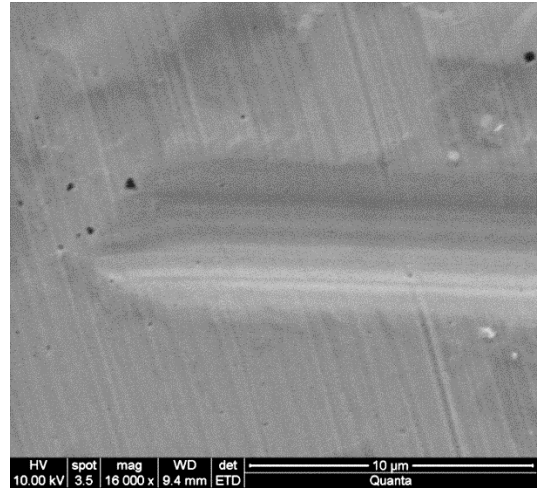
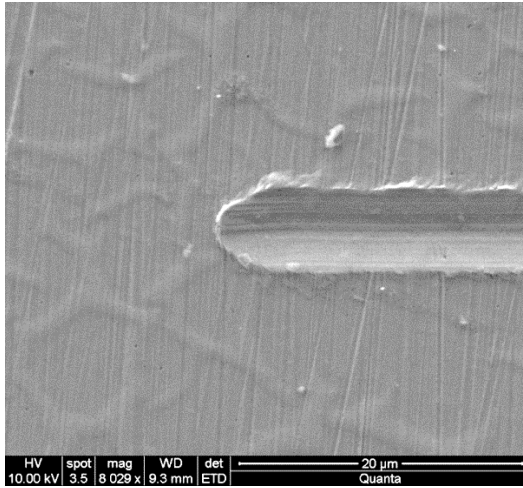


**Διάγραμμα 6-41 - Χαρακτηριστική καμπύλη βάρους διείσδυσης – απόστασης νανοεγχάραξης πριν και μετά την εναπόθεση άμορφου άνθρακα για Nb**

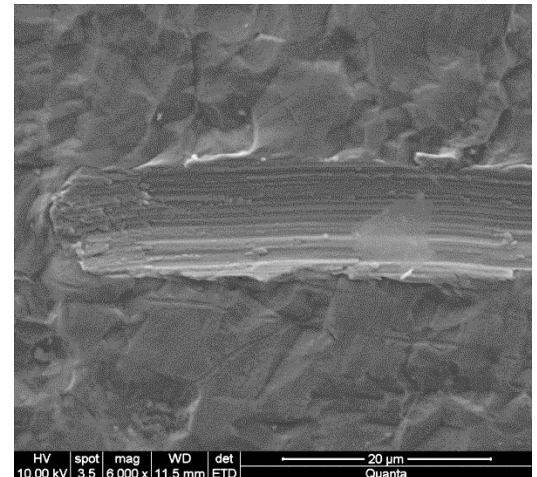
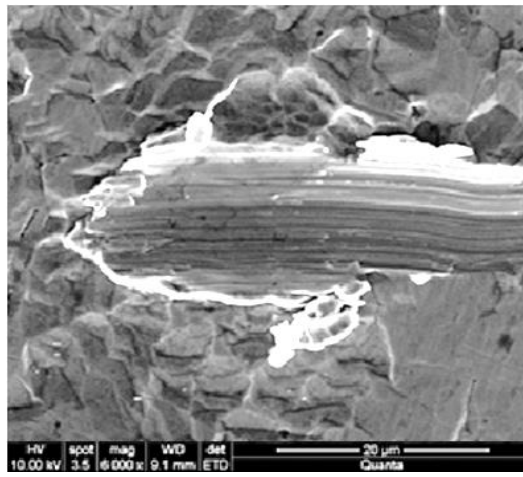
Χωρίς επικάλυψη

Με επικάλυψη

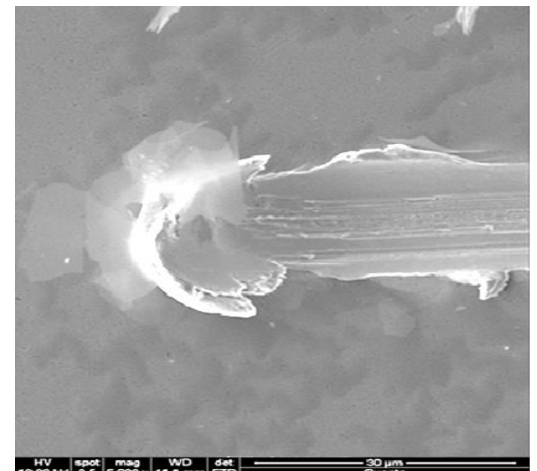
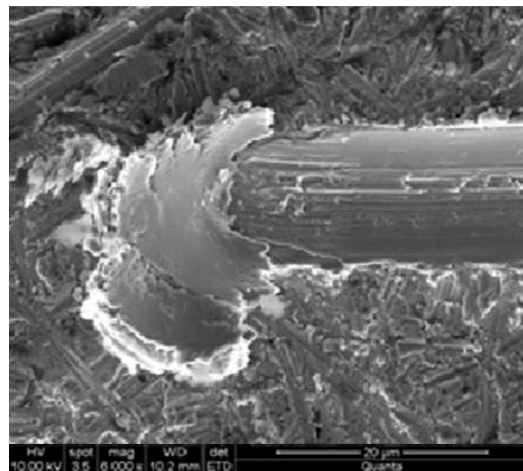
SS



Ti



Nb



Διάγραμμα 6-42 – Σύνοψη εικόνων SEM σε ‘γυμνά’ υποστρώματα και επικαλυμμένα με άμορφο άνθρακα μετά την τεχνική νανοεγχάραξης

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΙΣΗΓΗΣΕΙΣ

### 7.1 Συμπεράσματα Μελέτη

Σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας ήταν να μελετηθούν υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται είδη σε stents ή τα οποία έχουν τα απαραίτητα χαρακτηριστικά για να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή καρδιαγγειακών εμφυτευμάτων στο μέλλον. Η επιλογή των υλικών για stents αποτελεί σημαντικό κομμάτι στον εμβιομηχανικό σχεδιασμό ενδοστεφανιαίων προθεμάτων αλλά και όλων των εμφυτευμάτων γενικότερα. Τα υλικά πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις: να είναι ευέλικτα, να έχουν υψηλή ακτινική αντοχή και να είναι βιοσυμβατά. Τα συγκεκριμένα δείγματα μελετήθηκαν ως προς το νανομηχανικό και νανοτριβολογικό τους χαρακτηρισμό με τη βοήθεια της συσκευής νανοδιείσδυσης. Η διαδικασία των τεχνικών χαρακτηρισμού των τριών δειγμάτων, του ανοξείδωτου χάλυβα, του τιτανίου και του νιόβιου, είχε σκοπό να καθορίσει τις μηχανικές τους ιδιότητες και την καταλληλότητα τους για τη χρήση τους σε καρδιαγγειακά εμφυτεύματα. Στα πλαίσια της πτυχιακής εργασίας τα δείγματα επιστρώθηκαν με ένα λεπτό στρώμα άμορφου άνθρακα με τη συσκευή χημικής εναπόθεσης ατμών με τη βοήθεια πλάσματος. Τελικά, τα υλικά υποβλήθηκαν σε διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού με τις οποίες υπολογίστηκαν οι μηχανικές και μορφολογικές τους ιδιότητες, τόσο των υποστρωμάτων όσο και των λεπτών υμενίων άμορφου άνθρακα.

Αρχικά τα τρία δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις νανομηχανικές, νανοτριβολογικές, και μορφολογικές τους ιδιότητες με τη χρήση της συσκευής νανοδιείσδυσης, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συμπεραίνουμε την ακαταλληλότητα του τιτανίου και του νιόβιου σε ιατρικές εφαρμογές όπως είναι τα καρδιαγγειακά εμφυτεύματα. Σημαντικός παράγοντας που οδήγησε στο συμπέρασμα αυτό είναι ο υψηλός συντελεστής τριβής που παρουσιάζουν, το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και η χαμηλή σκληρότητα. Επομένως, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επικαλυπτόμενα stents. Λόγω του υψηλού συντελεστή τριβής, σε αλληλοεπικαλυπτόμενες δοκούς, θα προκληθεί απελευθέρωση ιόντων τιτανίου και νιόβιου τα οποία είναι τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Με την απελευθέρωση των τοξικών ιόντων θα προκληθεί υπερπλασία του νέου έσω χιτώνα που θα οδηγήσει σε επαναστένωση του αγγείου και θρόμβωση. Επιπλέον δεν έχουν μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και σκληρότητα, το οποίο είναι απαραίτητη προϋπόθεση στις συγκεκριμένες

εφαρμογές. Τα stent πρέπει να έχουν την απαραίτητη αντοχή ώστε να αντέξουν την δύναμη που θα ασκηθεί από το μπαλονάκι για τη διαστολή τους στο μέγεθος του αγγείου και την παλμική ακτινική δύναμη που θα ασκηθεί από τα αγγεία. Μετά την επιστροφή των υποστρωμάτων με άμορφο άνθρακα με τη χρήση της συσκευής RF PECVD, τα δείγματα ελέγχθηκαν ξανά ως προς τις νανοτριβολογικές τους ιδιότητες. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως μειώθηκε σημαντικά ο συντελεστής τριβής. Επιπλέον, ο άμορφος άνθρακας έχει σκληρότητα 20 GPa και μέτρο ελαστικότητας 250 GPa, τα οποία είναι πολύ κοντά με τις τιμές του ανοξειδώτου χάλυβα, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των τριβολογικών του ιδιοτήτων. Σε αντίθεση, το τιτάνιο και νιόβιο έχουν πολύ χαμηλά μέτρα ελαστικότητας και σκληρότητα, τα οποία δεν είναι συμβατά με τις ιδιότητες του άμορφου άνθρακα και επομένως οδηγεί σε αστοχία των υμενίων. Το υμένιο στο υπόστρωμα νιοβίου, το οποίο έχει τη μικρότερη σκληρότητα παρατηρείται να αστοχεί λόγω τριβής στο φορτίο των 94.31 mN και το τιτάνιο στο φορτίο των 128.43 mN. Το αντίστοιχο υμένιο στο υπόστρωμα ανοξειδώτου χάλυβα δεν αστοχεί λόγω της υψηλής σκληρότητας του. Επομένως, η επικάλυψη άμορφου άνθρακα σε εμφυτεύματα μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες των εμφυτευμάτων. Ανάλογα με το πάχος που θα έχει το λεπτό υμένιο θα μπορεί να αντέξει τα ανάλογα φορτία. Με την αύξηση του πάχους υμενίου μπορεί να εφαρμοστεί μεγαλύτερο φορτίο πριν προκληθεί αποκόλληση, ρωγμές ή θραύση. Το σημαντικότερο είναι ότι με την επικάλυψη μειώνεται ο συντελεστής τριβής. Με τη μείωση της τριβής τα stents με επικάλυψη άμορφου άνθρακα θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε επικαλυπτόμενα stents. Τα επικαλυπτόμενα stents τοποθετούνται σε περιοχές που η στένωση είναι μεγάλου μήκους, σε περιοχές που υπάρχει μεγάλη καμπυλότητα και η ροή του αίματος είναι ασταθής και υπάρχει αυξημένη τριβή. Επιπλέον, μειώνονται οι ανοσολογικές αντιδράσεις του οργανισμού επειδή δεν θα υπάρχει απελευθέρωση ιόντων διαφόρων μετάλλων που είναι τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν για τις μορφολογικές τους ιδιότητες από το SEM και το AFM. Το AFM έδωσε την τοπογραφία των επιφανειών των δειγμάτων και την τραχύτητα τους. Το SEM χρησιμοποιήθηκε για να δούμε την αστοχία που προκλήθηκε και την αποκόλληση του υλικού. Επίσης, με τη χρήση της τεχνικής χαρακτηρισμού XRR υπολογίστηκε το πάχος του λεπτού υμενίου 37 nm, η τραχύτητα και η πυκνότητά του 1.9 g/cm<sup>3</sup>.

## 7.2 Εισηγήσεις για Μελλοντική Διερεύνηση

Η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία θα μπορούσε να συνεχιστεί με χρήση άλλων υλικών τα οποία ικανοποιούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για εφαρμογή σε καρδιαγγειακά εμφυτεύματα. Θα μπορούσαν να μελετηθούν υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται είδη ή καινούρια υποσχόμενα υλικά. Ένα παράδειγμα θα μπορούσε να είναι το κράμα κοβαλτίου χρωμίου το οποίο χρησιμοποιείται είδη σε stents. Επιπλέον ενδιαφέρον θα ήταν να διεξάγονταν δοκιμές ναοσκληρομέτρησης, ναοεγχάραξης καθώς και εναπόθεση άμορφου άνθρακα πάνω σε καρδιαγγειακά εμφυτεύματα. Τα ίδια πειράματα θα μπορούσαν να διεξαχθούν με διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους κατά τη διάρκεια εναπόθεσης, τα οποία θα έδιναν διαφορετικά αποτελέσματα. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί διαφορετική αναλογία αερίων και μεγαλύτερος χρόνος εναπόθεσης, ώστε να αλλάξει το πάχος του υμενίου και η ποσότητα υδρογόνου που ίσως να βελτίωναν τις ναοτριβολογικές και ναομηχανικές τους ιδιότητες. Γενικά η μελέτη υλικών που χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές είναι ιδιαίτερο κομμάτι στη μηχανική υλικών και θα μπορούσε να επεκταθεί σε καινούριες εφαρμογές όχι μόνο σε καρδιαγγειακά εμφυτεύματα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agilent technologies. (2013). Nanotribology of Hard Thin Film Coatings: A Case Study Using the G200 Nanoindenter.
- Beake, B. D., Harris, a J., & Liskiewicz, T. W. (2013). Review of recent progress in nanoscratch testing. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, 7(2), 87–96. <http://doi.org/10.1179/1751584X13Y.0000000037>
- Blausen, B. (2014). Blausen gallery 2014. *Wikiversity, Journal of Medicine*, 1 (2)(3), 144–149. <http://doi.org/10.15347/wjm/2014.010>.
- Cheney, B. (2007). Introduction to scanning electron microscopy. *Mondo Odontostomatologico*, 29(2), 29–36.
- Chu, P. K., & Li, L. (2006). Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2-3), 253–277. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>
- Constantinides, G. (2013). Mechanical Testing of Biomaterials Mechanical Testing of Biomaterials.
- Cripps, A. C. F. (2011). *Nanoindentation*.
- Dehmer, G. J., & Smith, K. J. (2009). Drug-eluting coronary artery stents. *American Family Physician*, 80(11), 1245–51. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19961137>
- Duerig, T. W., Tolomeo, D. E., & Wholey, M. (2000). An overview of superelastic stent design. *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies : MITAT : Official Journal of the Society for Minimally Invasive Therapy*, 9(3-4), 235–246. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.394-395.1>
- Fallis, a. . (2013). Νανομηχανικές ιδιότητες επιφανειών με χρήση AFM και Nanoindenter". *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ferrari, a. ., Kleinsorge, B., Adamopoulos, G., Robertson, J., Milne, W. ., Stolojan, V., ... Tanner, B. . (2000). Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 266-269, 765–768. [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00035-1](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00035-1)
- Grotenhuis, D. R. a. (2011). Structure and function of the aorta in inherited and congenital heart disease and the role of MRI. *Heart.*, 97(1), 66–74. <http://doi.org/10.1136/hrt.2010.198713>
- Hanawa, T. (2009). Materials for metallic stents. *Journal of Artificial Organs*, 12(2), 73–79. <http://doi.org/10.1007/s10047-008-0456-x>

- Health, N. I. of. (2015). What Is a Stent? *Www.Nhlbi.Nih.Gov/Health/Health-Topics/Topics/Stents/*. Retrieved from <http://www.nhlbi.nih.gov/health/health-topics/topics/stents/>
- Hoang, V. (2010). *Stent Design and Engineer Coating Over Flow Removal Tool*.
- [Http://www.texasheartinstitute.org](http://www.texasheartinstitute.org). (2014). Anatomy of the Heart - Texas Heart Institute Heart Information Center. Retrieved from <http://www.texasheartinstitute.org/HIC/Anatomy/anatomy2.cfm>
- Kaiser, C., Galatius, S., Erne, P., Eberli, F., Alber, H., Rickli, H., ... Pfisterer, M. (2010). Drug-eluting versus bare-metal stents in large coronary arteries. *The New England Journal of Medicine*, 363(24), 2310–9. <http://doi.org/10.1056/NEJMoa1009406>
- Kang, C. K., Lim, W. H., Kyeong, S., Choe, W. S., Kim, H. S., Jun, B. H., & Lee, Y. S. (2013). Fabrication of biofunctional stents with endothelial progenitor cell specificity for vascular re-endothelialization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 744–751. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.008>
- Kapnisis, K., Constantinides, G., Georgiou, H., Cristea, D., Gabor, C., Munteanu, D., ... Anayiotos, A. (2014). Multi-scale mechanical investigation of stainless steel and cobalt-chromium stents. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 40(SEPTEMBER), 240–251. <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.09.010>
- Kemp, T., & Ritchey, J. (n.d.). Testing of Stents and Stent Materials. *Test*.
- Kenneth E. Perry. (n.d.). Cardiovascular Test Methods : Part II.
- Kwon, D. Y., Kim, J., Kim, D. Y., Kang, H. J., Lee, B., & Lee, K. W. (2012). Biodegradable stent. *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 05(04), 208–216. <http://doi.org/10.4236/jbise.2012.54028>
- Li, H. Z., & Xu, J. (2014). MRI compatible Nb-Ta-Zr alloys used for vascular stents: Optimization for mechanical properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 32, 166–176. <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.12.015>
- Li, H.-Z., Zhao, X., & Xu, J. (2015). MRI-compatible Nb–60Ta–2Zr alloy for vascular stents: Electrochemical corrosion behavior in simulated plasma solution. *Materials Science and Engineering: C*, 56, 205–214. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.027>
- Li, X. M., Li, H. Z., Wang, S. P., Huang, H. M., Huang, H. H., Ai, H. J., & Xu, J. (2014). MRI-compatible Nb-60Ta-2Zr alloy used for vascular stents: Haemocompatibility and its correlation with protein adsorption. *Materials Science and Engineering C*, 42, 385–395. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.051>
- Mahtani, P. (2010). Optical and Structural Characterization of Amorphous Carbon Films. Retrieved from <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/24267>



- Mani, G., Feldman, M. D., Patel, D., & Agrawal, C. M. (2007). Coronary stents: A materials perspective. *Biomaterials*, 28(9), 1689–1710. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.042>
- Melanie Nichols, Nick Townsend, P. S. and M. R. (2012). *European Cardiovascular Disease Statistics (European Heart Network)*. *European Heart Network*. <http://doi.org/978-2-9537898-1-2>
- O'Brien, B., Stinson, J., & Carroll, W. (2008). Development of a new niobium-based alloy for vascular stent applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(4), 303–312. <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.11.003>
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(01), 3–20. <http://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (2011). Nanoindentation in materials research: Past, present, and future. *MRS Bulletin*, 35(11), 897–907. <http://doi.org/10.1557/mrs2010.717>
- Ormiston, J. a., & Serruys, P. W. S. (2009). Bioabsorbable coronary stents. *Circulation: Cardiovascular Interventions*, 2(3), 255–260. <http://doi.org/10.1161/CIRCINTERVENTIONS.109.859173>
- Pioneering, a, & In, E. (n.d.). Materials a Pioneering Progressive Company Supporting Assuring Testing Scratch Testing Testing Impact Testing Excellence in Materials Testing Materials. *Micro*.
- Poncin, P., & Proft, J. (2003). Stent Tubing: Understanding the Desired Attributes. *In: Proceedings of ASM Conference on Materials Processes for Medical Devices*, (September), 253–259.
- Puskas, J. E., Muñoz-Robledo, L. G., Hoerr, R. a., Foley, J., Schmidt, S. P., Evancho-Chapman, M., ... Haugstad, G. (2009). Drug-eluting stent coatings. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 1(4), 451–462. <http://doi.org/10.1002/wnan.38>
- Raval, A., Choubey, A., Engineer, C., & Kothwala, D. (2004). Development and assessment of 316LVM cardiovascular stents. *Materials Science and Engineering A*, 386(1-2), 331–343. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.051>
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4-6), 129–281. [http://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](http://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
- Santos, M., Bilek, M. M. M., & Wise, S. G. (2015). Plasma-synthesised carbon-based coatings for cardiovascular applications. *Biosurface and Biotribology*, 1(3), 146–160. <http://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.001>
- Schweitzer, J. (2011). Purdue University, Scanning Electron Microscope. Retrieved from <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>

- Simard, T., Hibbert, B., Ramirez, F. D., Froeschl, M., Chen, Y. X., & O'Brien, E. R. (2014). The Evolution of Coronary Stents: A Brief Review. *Canadian Journal of Cardiology*, 30(1), 35–45. <http://doi.org/10.1016/j.cjca.2013.09.012>
- Solver-, M. D. T. (n.d.). AFM / STM.
- Susan C. Dewit. (2009). *Παθολογική Χειρουργική Νοσηλευτική Έννοιες & Πρακτική Τόμος Ι*. Nicosia: Broken Hill. Retrieved from <http://www.brokenhill.com.cy>
- Vander, A. M. ., J. Sherman, P. ., D. Luciano, P. ., & Μ. Τσακόπουλος, Μ. . (2011). *Φυσιολογία του Ανθρώπου - Μηχανισμοί της Λειτουργίας του Οργανισμού*.
- Weiss, S., & Mitevski, B. (2015). Microstructure and Deformation of Coronary Stents from CoCr-Alloys with Different Designs. *Materials*, 8(5), 2467–2479. <http://doi.org/10.3390/ma8052467>
- West, E. M. (2013). Βιοδιαβρωτική και Βιομηχανική Ανάλυση Εκφυτευθέντων Συσκευών. *Υγιεινή*, 41(June), 35–39.
- Yasaka, M. (2010). V ., 26(2), 1–9.
- Zambare, M. R., Talpate, K. A., & Bafna, P. A. (2011). STENTS : AN OVERVIEW. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2(3), 271–276.
- Αγγελίδης, Ε. (2012). *ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ « ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ » Υπολογιστική προσομοίωση της ροής στα στεφανιαία αγγεία βασισμένη σε πραγματικά ανατομικά δεδομένα Περιεχόμενα*.
- Γουλιέλμος, Β. (2014). Επεμβάσεις αορτοστεφανιαίας παράκαμψης (bypass) \_ Βασίλης Γουλιέλμος. Retrieved from [http://www.vgoulielmos.gr/com/68\\_Epembaseis-aortostefaniaias-parakamuhs-\(bypass\)](http://www.vgoulielmos.gr/com/68_Epembaseis-aortostefaniaias-parakamuhs-(bypass))
- Δάρδας, Π. Σ. (2011). Η χρήση της Περιτροφικής Αθηρεκτομής και των Επικαλυμμένων Ενδοστεφανιαίων Προθέσεων στην Αντιμετώπιση Έντονα Επασβεστωμένων Στεφανιαίων Βλαβών. *Hellenic Journal of Cardiology*, 52(October), 19–26.
- Καρου, Μ. (2013). *Νανομηχανικός χαρακτηρισμός κελύφων: Μαθήματα Σχεδιασμού από τη φύση*.
- Κατέρης, Π. (2008). *Μελέτη των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων υμενίου αμόρφου άνθρακα ανεπτυγμένου σε υπόστρωμα PET (Polyethylene terephthalate) καθώς και του ρόλου της θυμόλης*.
- Κοκκινίδου, Δ. (2014). *ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΜΟΝΟΚΥΤΤΑΡΙΚΩΝ ΠΛΗΘΥΣΜΩΝ ΓΙΑ IN VIVO ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΦΛΕΓΜΟΝΩΔΟΥΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΚΑΡΔΕΙΑΓΓΕΙΑΚΑ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΑ (ΣΤΕΝΤ)*.
- Κυριακίδης, Κ. Γ. (2014). Ηλεκτρονική Μικροσκοπία.

Μ.Κουή, & Θ.Λυμπεροπούλου. (n.d.). Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectrometer. Retrieved from <http://wiscmat.org/equipment/evo-hd-scanning-electron-microscope-sem/>

Νταλαχάνη, Θ. Κ. (2011). *ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ) (PMMA) ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (O<sub>2</sub> PLASMA)*.

Ξενοφόντος, Θ. (2015). *ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ*.

*Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*. (2000).

Παπαδόπουλος, Χ. (2012). Στεφανιαία Νόσος - Αγγειοπλαστική & Stent (Μπαλονάκι).

*Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*. (2004).

Σιμιτζή, Α. Β. (2013). *Μελετη Φυσικων Χαρακτηριστικων & Εφελκυστικων Ιδιοτητων Ιατρικων Stents*.

Τρακάκη, Γ. (2010). *Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών*.