

Agnieszka HYLA, SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

Witold WALKE, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

BADANIA WŁASNOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH STENTÓW WIĘNCOWYCH

Streszczenie: W pracy przeprowadzono ocenę właściwości elektrochemicznych stentu wieńcowego wykonanego ze stali austenitycznej Cr-Ni-Mo. W celu zasymulowania warunków występujących w środowisku naczyń krwionośnych człowieka badania przeprowadzono w sztucznym osoczu w temperaturze $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$. Badania odporności korozyjnej przeprowadzono w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej oraz metodę Sterna. Dla oceny zjawisk zachodzących na powierzchni badanego stentu zastosowano również metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy). Analizie poddano stenty przed i po procesie rozprężenia. W celach porównawczych badania wykonano również dla próbek pobranych ze stali Cr-Ni-Mo w stanie przesyconym o właściwościach mechanicznych odpowiadających stali wykorzystanej do produkcji stentów.

Słowa kluczowe: stent wieńcowy, stal Cr-Ni-Mo, badania potencjodynamiczne, EIS

1. WSTĘP

Na przestrzeni ostatnich lat kardiologia zabiegowa uległa znacznemu rozwojowi. Jednym z najważniejszych osiągnięć w tej dziedzinie jest wykorzystywanie w leczeniu choroby niedokrwiennej serca wewnątrznaczyniowych implantów zwanych stentami. Są to metalowe rusztowania, o walcowej, ażurowej konstrukcji, wszczepiane w zwężony przez tworzenie się blaszek miażdżycowych fragment naczynia. Podstawowe funkcje stentu to poszerzenie światła naczynia krwionośnego oraz trwałe podparcie jego ścian w celu zapobieżenia stanów zagrożenia życia pacjenta [1,2,4].

Od jakości stosowanych stentów naczyniowych zależy w dużej mierze przebieg zabiegu poszerzania wieńcowych naczyń krwionośnych, jak i jego powodzenie. Stent po implantacji, a także w trakcie samego zabiegu, narażony jest na oddziaływanie krwi, która bogata jest w jony chloru, potasu, wapnia, sodu czy magnezu. Ponadto środowisko to cechuje się zachodzącymi w nim procesami życiowymi, związanymi z wieloma zjawiskami bioelektrycznymi. Dlatego też stenty muszą spełniać szereg stawianych im wymagań oraz podlegać surowej kontroli jakości. Najczęściej na stenty naczyniowe stosuje się gatunki stali austenitycznej Cr-Ni-Mo. Wytwarza się z nich około 90% stentów dostarczanych obecnie przez producentów światowych. Ta grupa biomateriałów od wielu lat jest znana i powszechnie stosowana, głównie na implanty krótkotrwałe np. w chirurgii urazowo-ortopedycznej, szczękowo-twarzowej, torakochirurgii. Jednym z podstawowych cech jakimi powinien charakteryzować się stent jest odporność korozyjna w środowisku krwi człowieka. Dlatego też w pracy przeprowadzono badania potencjodynamiczne aktualnie stosowanej

postaci stentu wieńcowego w środowisku symulującym krew człowieka – sztucznym osoczu. Dodatkowo zaproponowano przeprowadzenie badań impedancyjnych jako uzupełniających dla kompleksowej oceny zachowania elektrochemicznego implantu kardiologicznego [1-3, 5].

2. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNYCH

Do badań wykorzystano stent wieńcowy JUPITER Olympus firmy InTek wykonany ze stali Cr-Ni-Mo (AISI 316L). Długość stentu wynosiła $l = 38$ mm, a średnica zewnętrzna $d = 2$ mm. Z kolei grubość ścianki stentu wynosiła $g = 0.1$ mm. Rozprężanie stentu przeprowadzono z użyciem dedykowanego systemu wykorzystywanego w zabiegach implantacji. Nominalne ciśnienie rozprężania wynosiło $p = 6$ bar. W celach porównawczych w badaniach wykorzystano również próbkę pobraną z pręta $\phi = 14$ mm ze stali Cr-Ni-Mo w stanie przesyconym, której skład chemiczny i właściwości mechaniczne były zgodne z normą ISO 5832-1:2007. Powierzchnię próbki poddano odpowiednio: procesowi szlifowania i polerowania elektrochemicznego, celem uzyskania porównywalnej chropowatości powierzchni, zalecanej dla tego typu implantów kardiologicznych ($R_a = 0,10$ μm). W celu zidentyfikowania zjawisk zachodzących na powierzchni stentów przed i po procesie rozprężania przeprowadzono badania potencjodynamiczne i impedancyjne. Badania zrealizowano w sztucznym osoczu o temperaturze $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$.

2.1. Badania potencjodynamiczne

W ramach badań potencjodynamicznych zarejestrowano krzywe polaryzacji anodowej, które stanowiły podstawę do wyznaczenia charakterystycznych wielkości opisujących odporność na korozję wżerową stentu przed i po procesie rozprężenia. Badania zrealizowano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 10993-15:2001 oraz ASTM F746-04(2009). Krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano z wykorzystaniem potencjostatu PGP-201 firmy Radiometer Analytical SAS. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) typu KP-113. Elektrodę pomocniczą stanowiła elektroda platynowa PtP-201. Do wyznaczenia parametrów charakteryzujących odporność korozyjną badanego stopu zastosowano metodę Sterna.

Badania rozpoczynano od ustalenia wartości potencjału otwarcia E_{OCP} ($t = 60$ min). W dalszym etapie rejestrowano krzywe polaryzacji anodowej od wartości $E_{\text{start}} = E_{\text{OCP}} - 100$ mV z szybkością zmian potencjału 1mV/s. Rejestrację prowadzono do momentu uzyskania gęstości prądu 1mA/cm². Po uzyskaniu tej wartości zmieniano kierunek polaryzacji, rejestrując w ten sposób krzywą powrotną. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny E_{kor} (V), potencjał przebiccia E_b (V) lub potencjał transpasywacji E_{tr} (V), potencjał repasywacji E_{cp} (V), opór polaryzacyjny R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), gęstość prądu korozyjnego i_{kor} (A/cm²) [7].

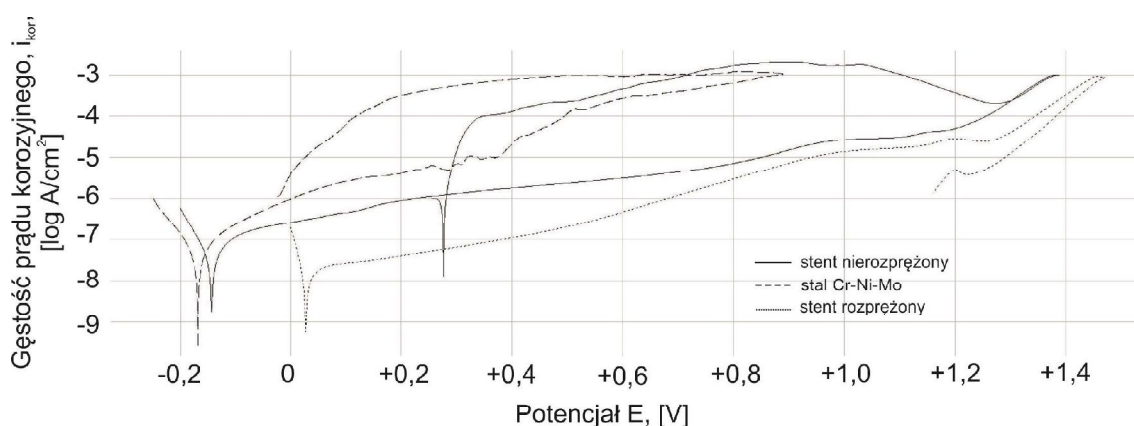
2.2. Badania impedancyjne

W celu uzyskania informacji o właściwościach elektrochemicznych powierzchni próbek przeprowadzono również badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego Auto Lab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). Zastosowany układ pomiarowy umożliwił prowadzenie badań w zakresie częstotliwości $10^4 \div 10^{-3}$ Hz. Amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału wzbudzającego wynosiła 10 mV. W badaniach wyznaczono impedancyjne widma układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Na tej podstawie wyznaczono wartości liczbowe oporności R i pojemności C analizowanych układów. Widma impedancyjne badanego układu przedstawiono w postaci diagramów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci diagramów Bode'go. Otrzymane spektra EIS interpretowano po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów do zastępczego układu elektrycznego. Dobór tej metody umożliwił scharakteryzowanie impedancji granicy faz biomateriał – warstwa pasywna – roztwór na drodze aproksymacji danych impedancyjnych za pomocą modelu elektrycznego obwodu zastępczego [4, 6].

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wyniki badań potencjodynamicznych

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne wykazały zróżnicowaną odporność na korozję stentów przed i po procesie rozprężania. Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej przedstawiono na rys.1. Z kolei uzyskane wartości parametrów opisujących odporność na korozję zestawiono w Tabeli 1.



Rys. 1. Krzywe polaryzacji anodowej zarejestrowane dla stentów przed i po procesie rozprężania oraz dla próbki referencyjnej.

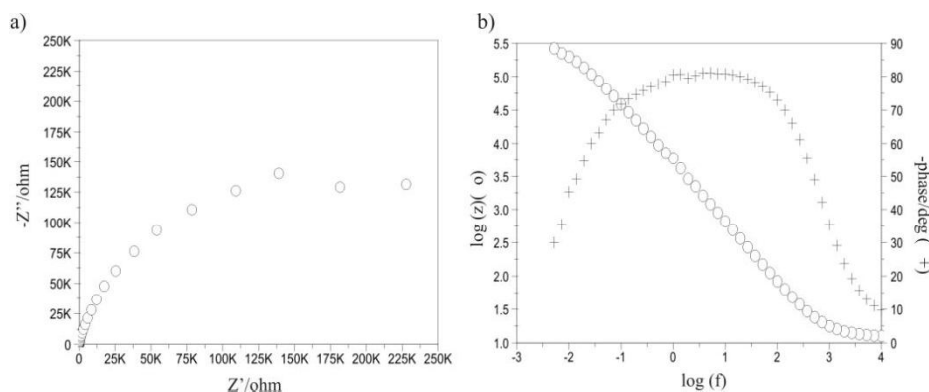
Tabela 1. Wyniki badań elektrochemicznych

Rodzaj próbki	E_{kor} , mV	E_b , mV	R_p , $k\Omega cm^2$	i_{kor} , $\mu A/cm^2$
Stent nierozprężony	-140	+1271	295	0,088
Stent rozprężony	+30	+1362	828	0,031
Stal Cr-Ni-Mo	-166	+420	296	0,088

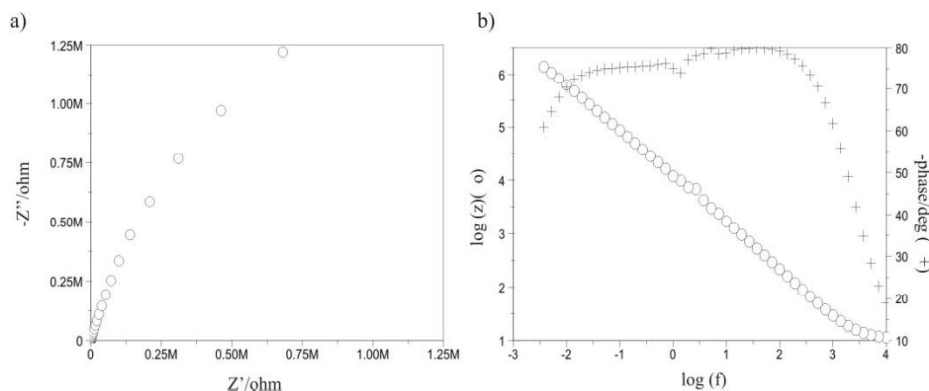
Potencjał korozyjny zarejestrowany dla stentu przed procesem rozprężania oraz dla próbki referencyjnej kształtował się na zbliżonym poziomie i przyjmował odpowiednio wartości: $E_{kor} = -140$ mV oraz $E_{kor} = -166$ mV. Z kolei wartość potencjału korozyjnego dla stentu po procesie rozprężania wynosiła $E_{kor} = +30$ mV. Również wartość oporu polaryzacyjnego wyznaczona metodą Sterna była zbliżona i wynosiła odpowiednio: $R_p = 295$ k Ω cm² dla stentu nierozprężonego oraz $R_p = 296$ k Ω cm² dla próbki referencyjnej. Dla stentu po procesie rozprężania wartość ta była zdecydowanie wyższa i wynosiła $R_p = 828$ k Ω cm². Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej charakteryzowały się występowaniem pętli histerezy jedynie w przypadku próbki referencyjnej. Świadczy to o inicjacji procesu korozji wżerowej.

3.2. Wyniki badań impedancyjnych

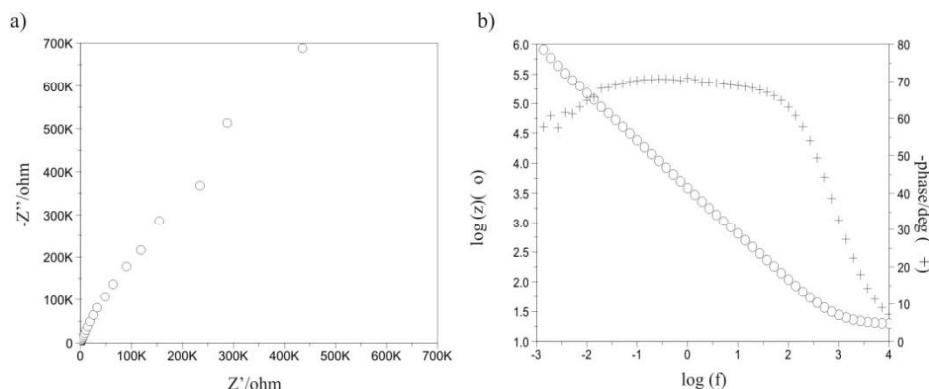
Przeprowadzone badania impedancyjne wykazały obecność warstwy pasywnej zarówno na powierzchni stentów, jak i próbki referencyjnej. Zarejestrowane widma impedancyjne dla stentu przed i po procesie rozprężania oraz dla próbki pobranej ze stali Cr-Ni-Mo przedstawiono na rys. 2, 3 i 4. Z kolei uzyskane wartości parametrów opisujących właściwości struktury powierzchni próbek przedstawiono w Tabeli 2.



Rys. 2. Widma impedancyjne zarejestrowane dla stentu nierozprężonego: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode.



Rys. 3. Widma impedancyjne zarejestrowane dla stentu rozprężonego: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode.



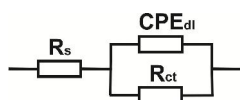
Rys. 4. Widma impedancyjne zarejestrowane dla stali Cr-Ni-Mo: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode.

Tabela 2. Wyniki badań impedancyjnych

Rodzaj próbki	E_{OCP} , mV	R_s , Ωcm^2	R_{ct} , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	CPE_{dl}	
				Y_0 , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	n
Stent nierozprężony	-129	21	313	$0,3808\text{e-}4$	0,89
Stent rozprężony	+116	20	4040	$0,1681\text{e-}4$	0,88
Stal Cr-Ni-Mo	-111	20	553	$0,2243\text{e-}4$	0,90

Diagramy Nyquista przedstawiają fragmenty dużych niepełnych półokręgów, które są typową odpowiedzią impedancyjną dla cienkich warstw tlenkowych – rys. 2a, 3a i 4a. Przedstawione na diagramach Bode, maksymalne wartości kątów przesunięcia fazowego w szerokim zakresie częstotliwości, są zbliżone i wynoszą $\theta \approx 80^\circ$. Nachylenia $\log |Z|$ w całym zakresie zmian częstotliwości są bliskie -1, co świadczy o pojemnościowym charakterze wytworzonej warstwy pasywnej – rys. 2b, 3b i 4b.

Stwierdzono, że najlepsze dopasowanie eksperymentalnego widma impedancyjnego z generowaną programowo krzywą modelową dla rzeczywistej i urojonej składowej impedancji obwodu w zależności od zmian sygnału pomiarowego uzyskuje się stosując elektryczny obwód zastępczy złożony z równoległego układu elementu stałofazowego (CPE – Constans Phase Element) połączonego z oporem przejścia jonów przez granicę faz elektroda – roztwór R_1 i oporu przy wysokich częstotliwościach, który może być przypisany oporowi elektrolitu (sztuczne osocze) R_s – tab. 2. Charakterystykę impedancji granicy faz metal – warstwa pasywna – sztuczne osocze dokonano poprzez aproksymację danych eksperymentalnych za pomocą fizycznego modelu elektrycznego obwodu zastępczego – rys. 5.



Rys. 5. Model elektrycznego obwodu zastępczego dla układu: stal Cr-Ni-Mo – warstwa pasywna – sztuczne osocze

Matematyczny model impedancji dla układu: stal Cr-Ni-Mo – warstwa pasywna – sztuczne osocze przedstawia równanie (1):

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

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Analiza uzyskanych wyników wykazała zróżnicowaną odporność korozyjną stentów przed i po rozprężeniu. Stwierdzono wyższą wartość potencjału korozyjnego E_{kor} i oporu polaryzacyjnego R_p w przypadku stentów po procesie rozprężania, co jest zjawiskiem korzystnym. Wyniki badań impedancyjnych wykazały obecność warstwy pasywnej na powierzchni stentów. Uzyskane dane dopasowano do najprostszego modelu warstwy tlenkowej, tzn. złożonego z równoległego układu elementu stałofazowego (CPE – Constans Phase Element). Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że zastosowany rodzaj materiału, postać geometryczna, sposób przygotowania powierzchni stentu są prawidłowe. Proces rozprężania stentu nie wpłynął negatywnie na jego właściwości elektrochemiczne.

LITERATURA

- [1] Marciniak J. i inni: Stenty w chirurgii małoinwazyjnej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2006.
- [2] Serruys P. W., Kutryk J. B.: Handbook of the coronary stents. Third edition. Martin Dunitz Ltd., London, 2000.
- [3] Paszenda Z., Walke W., Jadacka S.: Elektrochemiczne badania odporności korozyjnej stopu Ti-6AL-7Nb w warunkach symulujących środowisko układu kostnego. Ochrona przed Korozją vol.53, nr 12, pp 670-674, 2010/
- [4] Chirurgia naczyń wieńcowych pod red. Prof. dr. hab. med. Mariana Zembali, przy współpracy prof. dr. hab. med. Andrzeja Bochenka i prof. dr. hab. med. Stanisława Wosia, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa
- [5] Zarys angiologii czynnościowej prof. zw. dr hab. med. Bogusław Gołąb, Wydawnictwo Ośrodek Doradztwa i Szkolenia "TUR", Łódź 1998
- [6] Witold Jurkiewicz, Zbigniew Paszenda: Analiza wybranych własności użytkowych stentów trójwarstwowych stosowanych w kardiologii interwencyjnej, 2013, Gliwice
- [7] Anthony Bavry, R. David Anderson, William Brearley: Coronary Stenting, 2010, Oxford American Pocket Notes

EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CORONARY STENTS

Abstract: The study includes the evaluation of electrochemical properties of coronary stent made of Cr-Ni-Mo austenitic stainless steel. In order to simulate the conditions found in the human vascular environment studies were carried out in the artificial plasma at a temperature of $T = 37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$. Corrosion resistance tests were carried out on the basis of registration of the anodic polarization curves and the method of Stern. In order to assess developments on the surface of a stent the method of electrochemical impedance spectroscopy was used. Stents were analyzed before and after expansion. For comparative purposes, tests were also performed to samples of the Cr-Ni-Mo in the supersaturated state of the corresponding mechanical properties of steel used for the production of stents.