



11th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Ocena przydatności warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni implantów dla potrzeb kardiologii zabiegowej

Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held

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

W pracy zbadano przydatność warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni stentów ze stali Cr-Ni-Mo dla potrzeb kardiologii zabiegowej. W szczególności przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową próbek przygotowanych w sposób uwzględniający poszczególne etapy kształtowania stentów i kolejność wykonywania obróbki powierzchniowej, a także ich technikę implantacji. Elektrochemiczne badania odporności korozyjnej prowadzono w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną w roztworze fizjologicznym Tyrode'a w temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Uzyskane wyniki badań wskazują na przydatność wytworzonej warstwy węglowej do uszlachetniania powierzchni stentów wieńcowych.

1. WPROWADZENIE

Początkowe doświadczenia związane z implantowaniem stentów nie były zbyt zachęcające, ponieważ często występowało zjawisko wykrzepiania krwi, które powodowało zamykanie się światła tętnicy i ostre powikłania, doprowadzające w konsekwencji do zawałów serca lub zgonu pacjenta. Przełomowym był rok 1993, w którym Antonio Colombo wprowadził wysokociśnieniową metodę rozprężania stentów (16÷20 atmosfer), kontrolując wyniki przy pomocy ultrasonografii wewnątrznaczyniowej (Intravascular Ultrasonography - IVUS) [1]. Właśnie wysokociśnieniowe rozprężanie oraz wprowadzenie leczenia przeciwzakrzepowego w sposób zdecydowany obniżyło częstość występowania zjawiska wykrzepiania. Spowodowało to szerokie zastosowanie stentów i po kilkuletnich badaniach okazały się one prawie idealnym rozwiązaniem dla leczenia choroby niedokrwiennej serca. Przeprowadzane zabiegi implantacyjne zmniejszyły o prawie połowę częstość występowania restenozy (wtórne zwężenie naczynia wieńcowego) u chorych, którzy byli poddani zabiegowi angioplastyki balonowej.

Obecnie w ośrodkach badawczych zajmujących się problematyką implantów stosowanych w kardiologii zabiegowej, prowadzonych jest wiele badań nad skonstruowaniem stentu o lepszej widoczności we fluoroskopii, co związane jest z ulepszeniem materiału o odpowiedniej postaci geometrycznej, zmniejszonej powierzchni kontaktowej ze ścianami naczynia, zwiększonej giętkości, a także pokrytego odpowiednimi substancjami przeciwzakrzepowymi, które obniżyłyby trombogenność [2÷4]. Dlatego też pozytywne wyniki zastosowania warstwy pasywno-węglowej na powierzchni implantów stosowanych w

chirurgii kostnej oraz twarzowo-szczękowej, skłoniły autorów do podjęcia badań nad opracowaniem jej warunków wytwarzania także na powierzchni stentów wieńcowych.

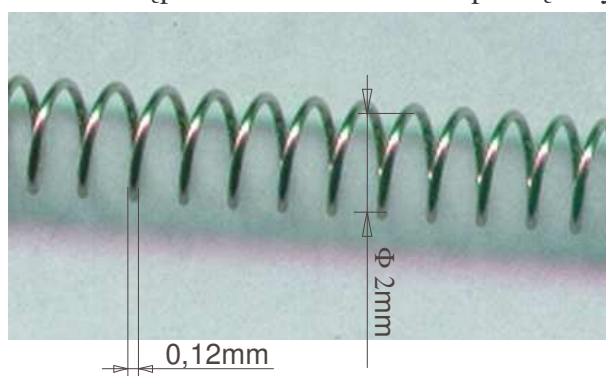
2. METODYKA BADAŃ

Oceny przydatności warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych dokonano na podstawie badań odporności korozyjnej. Badania te przeprowadzono metodą potencjodynamiczną rejestrując krzywe polaryzacji anodowej. Metoda ta stanowi jeden z podstawowych sposobów określania odporności korozyjnej materiałów stosowanych na implanty. Pomiary przeprowadzono w roztworze fizjologicznym Tyrode'a o $\text{pH}=6,8\div 7,4$ i temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Rejestracji krzywych polaryzacji anodowej dokonano za pomocą zestawu pomiarowego składającego się z:

- potencjostatu z generatorem typu P – G – 30/1,
- elektrody odniesienia – nasycona elektroda kalomelowa (NEK) typu KP – 113,
- elektrody pomocniczej – elektroda platynowa typu PtP – 201,
- anody – badana próbka,
- komputera klasy PC z odpowiednim oprogramowaniem rejestrującego wykresy krzywych polaryzacji anodowej.

Rejestrację krzywych polaryzacji anodowej prowadzono z szybkością zmiany potencjału, wynoszącą 1mV/s . Otrzymano wyniki w postaci krzywych, które przedstawiały zależność logarytmiczną natężenia prądu anodowego w funkcji zmieniającego się potencjału E.

Badania odporności korozyjnej prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie przeprowadzono badania, które były podstawą ustalenia kryterium optymalizacji warunków wytwarzania warstwy węglowej. Badania obejmowały ocenę odporności korozyjnej próbek w postaci odcinków drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. Proces nanoszenia warstwy węglowej realizowano w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej. Dodatkowo prowadzono wstępną ocenę podatności do odkształceń plastycznych warstwy węglowej z uwagi na stosowaną dla stentów technikę implantacji. Z tego względu pomiary prowadzono na próbkach z naniesioną warstwą, które następnie kształtowano w spiralę – rys. 1.



Rys. 1. Postać spirali po nawinięciu drutu na walec o średnicy 2mm

Drugi etap badań odporności korozyjnej obejmował pomiary prowadzone na próbkach, których sposób przygotowania uwzględniał poszczególne etapy kształtowania stentów oraz zróżnicowaną kolejność prowadzenia obróbki powierzchniowej. Proces kształtowania stentów jest dwuetapowy. Obejmuje on etap kształtowania tzw. „fali wyjściowej”

(„sinusoidy”) oraz nawijania jej na walec o średnicy 2 mm [5]. Dodatkowo oceniano podatność do odkształceń plastycznych wytworzonej na powierzchni stentów

warstwy węglowej, wynikających z techniki implantacji. W tym celu stenty rozprężano na baloniku o średnicy 3 mm, stosując ciśnienie 8 atm.

3. WYNIKI BADAŃ

Celem pierwszego etapu badań odporności korozyjnej było określenie optymalnych warunków obróbki powierzchniowej (polerowanie elektrolityczne, pasywacja, nanoszenie warstwy węglowej) drutu z przeznaczeniem na stenty wieńcowe. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rys. 2÷5 oraz w tablicy 1 i 2.

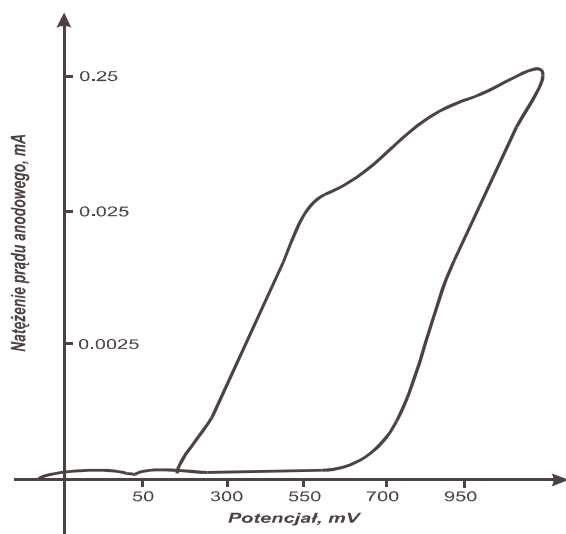
Przeprowadzone w celach porównawczych pomiary dla drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie (w warunkach opracowanych w pracy) wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego, ustalającego się po około 30 min., mieściły się w zakresie $E_{kor} = -170 \div -140$ mV – tablica 1. Polaryzacja badanych próbek z zadaną prędkością 1 mV/s powodowała wzrost natężenia prądu anodowego przy potencjałach z zakresu $E_{np} = +580 \div +650$ mV. Po osiągnięciu wartości natężenia prądu anodowego wynoszącej około 0,25 mA zmieniano kierunek polaryzacji anodowej próbek. Zarejestrowane w ten sposób krzywe polaryzacji anodowej charakteryzowały się występowaniem pętli histerezy, która świadczy o przebiegu korozji wżerowej - rys. 2.

Następną grupę próbek stanowiły druty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. Na tym etapie badano wpływ wytworzonych warstw na odporność korozyjną próbek oraz ich podatność do odkształceń plastycznych (wymaganą ze względu na stosowaną technikę implantacji stentów). Przeprowadzone badania dla próbek nieodkształconych wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego mieściły się w zakresie $E_{kor} = +8 \div +20$ mV i były większe od wartości uzyskanych dla próbek polerowanych elektrolitycznie – tablica 1. Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej wskazują na występowanie szerokiego zakresu pasywnego. Gwałtowny wzrost natężenia prądu anodowego obserwowano przy potencjałach z zakresu $E_{np} = +1030 \div +1070$ mV. Zmiana kierunku polaryzacji anodowej próbek powodowała gwałtowne zmniejszenie natężenia prądu anodowego, co było efektem repasywacji powierzchni próbek – rys. 3.

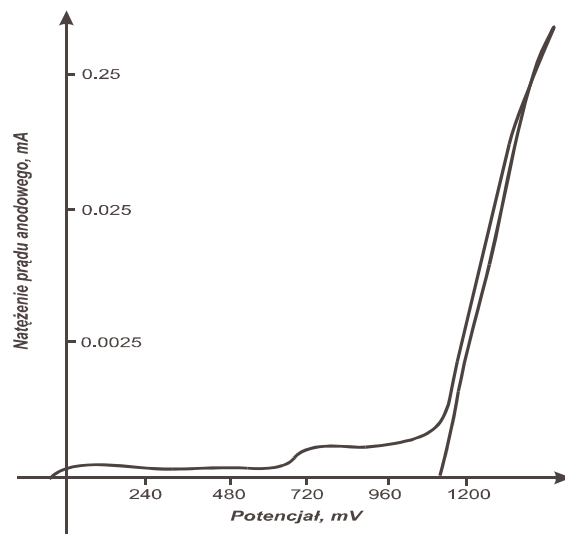
Tablica 1

Wyniki badań odporności korozyjnej drutu z przeznaczeniem na stenty wieńcowe

Sposób przygotowania próbek	Potencjał korozyjny E_{kor} , mV	Potencjał przebicia E_{np} , mV
drut polerowany elektrolitycznie	-170 ÷ -140	+580 ÷ +650
drut polerowany elektrolitycznie + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej	+8 ÷ +20	+1030 ÷ +1070
drut polerowany elektrolitycznie + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej + kształtowanie spirali	-50 ÷ -20	+980 ÷ +1000

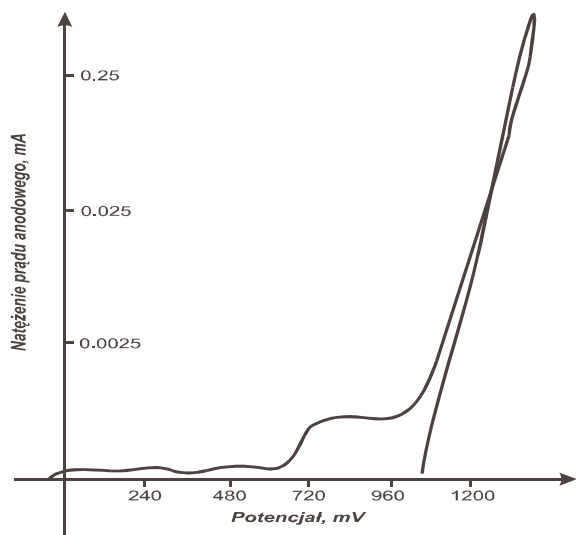


Rys. 2. Krzywa polaryzacji anodowej drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie



Rys. 3. Krzywa polaryzacji anodowej drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową

Ukształtowanie próbek z warstwą węglową w spiralę w nieznacznym stopniu zmniejszyło wartości parametrów opisujących ich odporność korozyjną. Przeprowadzone pomiary



Rys. 4. Krzywa polaryzacji anodowej próbki w postaci spirali o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową

wykazały, że wartości potencjału korozyjnego dla próbek w postaci spirali wynosiły $E_{kor} = -50 \div -20$ mV i również były większe od wartości uzyskanych dla próbek polerowanych elektrolitycznie – tablica 1. Natomiast gwałtowny wzrost natężenia prądu anodowego w czasie rejestracji krzywych polaryzacji anodowej obserwowano przy potencjałach z zakresu $E_{np} = +980 \div +1000$ mV. Również dla tego rodzaju próbek po zmianie kierunku polaryzacji anodowej obserwowano zmniejszenie natężenia prądu anodowego, będące efektem repasywacji ich powierzchni – rys. 4.

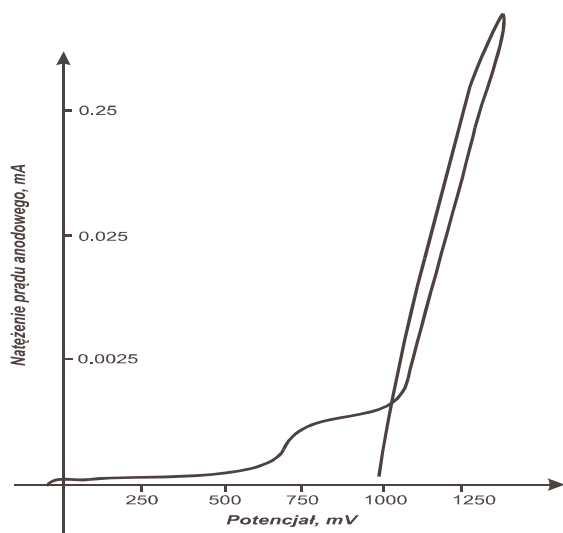
Następnie przeprowadzono badania odporności korozyjnej stentów wieńcowych z uwzględnieniem poszczególnych etapów ich kształtowania oraz kolejności realizowania zabiegów obróbki powierzchniowej (pasywacji chemicznej i nanoszenia warstwy węglowej). Dodatkowo oceniono podatność do odkształceń warstwy pasywnej i węglowej wytworzonych na powierzchni stentów

(rozprężanie za pomocą balonika). Wyniki tej części badań odporności korozyjnej przedstawiono w tablicy 2 i na rys. 5.

Tablica 2

Wyniki badań odporności korozyjnej stentów wieńcowych

Sposób przygotowania próbek	Potencjał korozyjny E_{kor} , mV	Potencjał przebicia E_{np} , mV
kształtowanie „fali wyjściowej” + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej + nawijanie stentu	-20 ÷ +5	+990 ÷ +1030
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej	0 ÷ +20	+1030 ÷ +1080
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej + rozprężenie na baloniku	-30 ÷ -5	+980 ÷ +1020



Rys. 5. Krzywa polaryzacji anodowej stentu wieńcowego rozprężonego na baloniku o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową

Kształtowanie stentów wieńcowych jest procesem dwuetapowym. Dlatego też badaniom poddano stenty wieńcowe, dla których proces pasywacji i nanoszenia warstwy węglowej realizowano dla próbek w postaci tzw. „fali wyjściowej”, z następnym kształtowaniem ostatecznej formy implantu oraz jako proces końcowy (na ukształtowanej postaci stentów). Przeprowadzone pomiary wykazały niewielkie zróżnicowanie odporności korozyjnej

tak przygotowanych próbek. Wartości potencjału korozyjnego wynosiły odpowiednio $E_{kor} = -20 \div +5$ mV (pasywacja i nanoszenie warstwy węglowej przed ostatecznym ukształtowaniem stentu) oraz $E_{kor} = 0 \div +20$ mV (obróbka powierzchniowa ukształtowanej postaci stentu wieńcowego) – tablica 2. Wzrost natężenia prądu anodowego w czasie polaryzacji badanych próbek obserwowano przy potencjałach z zakresu odpowiednio $E_{np} = +990 \div +1030$ mV oraz $E_{np} = +1030 \div +1080$ mV. Po osiągnięciu wartości natężenia prądu anodowego wynoszącej około 0,25

mA zmieniano kierunek polaryzacji anodowej próbek. Zmiana kierunku polaryzacji powodowała gwałtowne zmniejszenie natężenia prądu anodowego, co było efektem repasywacji powierzchni próbek. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że proces pasywacji i nanoszenia warstwy węglowej powinien być realizowany po ostatecznym ukształtowaniu stentów wieńcowych. Dlatego też tak przygotowane stenty poddano procesowi rozprężania na baloniku. Przeprowadzone pomiary wykazały, że dla próbek tych wartości potencjałów korozyjnych mieściły się w zakresie $E_{kor} = -30 \div -5$ mV, a potencjałów przebiccia w zakresie $E_{np} = +980 \div +1020$ mV – tablica 2. Również i w tym przypadku na krzywych polaryzacji anodowej obserwowano gwałtowne zmniejszenie natężenia prądu po zmianie kierunku polaryzacji anodowej – rys. 5.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w pracy badania odporności korozyjnej wykazały przydatność warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych z uwagi na stosowaną technikę implantacji. W ramach badań wytworzona warstwa pasywno-węglowa (warstwa pasywna + naniesiona warstwa węglowa) została poddana szczegółowym badaniom w warunkach *in vitro*. Prowadzono je po kolejnych stadiach obróbki powierzchniowej – po polerowaniu elektrolitycznym, pasywacji chemicznej i etapie nanoszenia warstwy węglowej, a także po różnych stadiach formowania stentu wieńcowego. Uzyskane wyniki wskazują, że wytworzona warstwa w pełni zabezpiecza stent przed rozwojem korozji wżerowej. Badania wykazały, że warstwa pasywno-węglowa dwukrotnie zwiększa odporność stentów na korozję wżerową – tablica 1. Ustalono też, że najkorzystniej jest prowadzić proces zarówno pasywacji, jak i nanoszenia warstwy węglowej na ostatecznie ukształtowaną postać stentu – tablica 2.

LITERATURA

1. Brzostek T.: Stenty w chorobie niedokrwiennej serca. *Kardiologia Polska* 45, (1996), 541-546.
2. Sigwart U., Puel J. et al.: Intraluminal stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty. *N. Engl. J. Med* 316, (1987), 701-706.
3. Lahann J., Klee D. et al.: Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10, (1999), 443-448.
4. Christensen K., Larsson R. et al.: Heparin coating of the stent graft – effects on platelets, coagulation and complement activation. *Biomaterials*, 22, 4, (2001), 349-355.
5. Paszenda Z., Tyrlik-Held J.: Forming the physicochemical properties of coronary stents surface. 13th Conference of the European Society of Biomechanics ESB'2002, 1-4.09.2002, Wrocław, s.539-540.