

BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STENTÓW WIEŃCOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM SPECYFIKI UKŁADU NACZYŃ WIEŃCOWYCH

Z. PASZENDA*, J. TYRLIK-HELD*, Z. NAWRAT**,
J. ŻAK***, K. WILCZEK****

*INSTYTUT MATERIALÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE
**PRACOWNIA BIOCYBERNETYKI, FUNDACJA ROZWOJU KARDIOCHIRURGII,
UL. WOLNOŚCI 345A, 41-800 ZABRZE
***WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE
****ŚLĄSKIE CENTRUM CHOROBY SERCA,
ŚLĄSKA AKADEMIA MEDYCZNA, UL. SZPITALNA 2, 41-800 ZABRZE

Streszczenie

W pracy zbadano przydatność warstwy pasywno-węglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych ze stali Cr-Ni-Mo dla potrzeb kardiologii zabiegowej. W szczególności przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową w sposób uwzględniający technikę implantacji. Przydatność warstwy oceniano również w warunkach zmiennych cykli obciążeń. Dla potrzeb pracy wykonano stanowisko do badań zmęczeniowych stentów symulujące pracę serca. Badania zmęczeniowe prowadzono przez okres 3 miesięcy w środowisku płynu fizjologicznego Tyrode'a z częstotliwością 180 cykli na minutę. Po zakończeniu badań implanty poddano również ocenie odporności korozyjnej. Ponadto zbadano topografię warstwy węglowej stosując metodę mikroskopii sił atomowych. Uzyskane w pracy wyniki wskazują na przydatność wytworzonej warstwy pasywno-węglowej do uszlachetniania powierzchni stentów wieńcowych.

Słowa kluczowe: stenty wieńcowe, warstwa pasywno-węglowa, stali Cr-Ni-Mo, badania korozyjne, badania zmęczeniowe, mikroskopia sił atomowych

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 26-33]

Wprowadzenie

Początkowe doświadczenia związane z implantowaniem stentów nie były zbyt zachęcające z uwagi na częste występowanie zjawiska wykrzepiania krwi, które powodowało zamykanie 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 niezwykle skutecznym

CORROSION RESISTANCE INVESTIGATIONS OF CORONARY STENTS WITH REGARD TO SPECIFICITY OF CORONARY VESSELS SYSTEM

Z. PASZENDA*, J. TYRLIK-HELD*, Z. NAWRAT**, J. ŻAK***,
K. WILCZEK****

*INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLAND
**BIOCYBERNETICS LABORATORY, FOUNDATION OF CARDIAC
SURGERY DEVELOPMENT,
UL. WOLNOŚCI 345A, 41-800 ZABRZE, POLAND
***DEPARTMENT OF CHEMISTRY, SILESIA UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY, UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE, POLAND
**** SILESIA CENTRE FOR CARDIAC DISEASES, SILESIA MEDICAL
ACADEMY, UL. SZPITALNA 2, 41-800 ZABRZE, POLAND

Abstract

In the work the usefulness of passive-carbon layer deposited on surface of coronary stents made from Cr-Ni-Mo steel has been investigated. Particularly, investigations of pitting corrosion resistance in conditions which are taking into consideration the technique of stents implantation have been carried out. Usefulness of the layer has also been evaluated in conditions of changing of cyclic loading. Special device for fatigue tests of the stents was made for better simulation of heart's work. Fatigue tests were carried out by 3 months in Tyrode's physiologic solution with frequency of 180 cycles per minute. After finishing that investigations the corrosion resistance tests of the implants have been additionally performed. Moreover, the topography of carbon layer by the use of atomic force microscopy method has been investigated. The obtained results have pointed out on the usefulness of passive-carbon layer for quality improvement of coronary stents surface.

Keywords: coronary stents, passive-carbon layer, Cr-Ni-Mo steel, corrosion investigations, fatigue tests, atomic force microscopy

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 26-33]

Introduction

The initial experiences connected with implanting of stents were not too encouraging, as blood thrombosis used to occur often, closing the artery lumen and causing severe complications, leading in consequence to cardiac infarction or death of the patient. Year 1993 was the turning point when Antonio Colombo introduced the high-pressure method of stent deployment (16÷20 atmospheres), verifying the results with the intravascular ultrasonography (IVUS) [1]. It was the high pressure deployment and introducing the antithrombotic treatment that significantly lowered the frequency of thrombosis incidences. This led to wide use of stents and after

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, zmniejszonej powierzchni kontaktowej ze ścianami naczynia, zwiększonej giętkości, a także pokrytego odpowiednimi substancjami przeciwzakrzepowymi, które obniżyłyby trombogenność [2+10].

W ostatnim okresie w literaturze światowej pojawiły się doniesienia o korzystnym wpływie warstw węglowych na biotolerancję implantów z biomateriałów metalicznych [11+14]. Tej problematyce poświęcone były również badania interdyscyplinarne prowadzone pod kierunkiem J. Marciniaka i S. Mitury [15+18]. Badania skupiono na zagadnieniach wytwarzania warstwy pasywno-węglowej na powierzchni implantów ze stali AISI 316L stosowanych w chirurgii kostnej oraz twarzowo-szczękowej. W tym celu opracowano technologię polerowania elektrolitycznego i pasywacji zapewniającą w warstwie powierzchniowej implantów wzrost stężenia Cr o około 6% i Mo o około 2% w odniesieniu do podłoża. Na tak przygotowaną powierzchnię implantów nanoszona jest warstwa węglowa w procesie rf PACVD [19, 20]. Na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach in vitro stwierdzono, że powłoka ta gwarantuje implantom bardzo dobrą odporność na korozję wżerową, naprężeniową oraz szczelinową. Ponadto w badaniach przeprowadzonych w tkankach zwierząt doświadczalnych wykazano dobrą ich biotolerancję [16+18]. Pozytywne wyniki tych badań skłoniły autorów do podjęcia prób zmodyfikowania technologii wytwarzania warstwy węglowej w celu jej aplikacji na implantach stosowanych w kardiologii zabiegowej.

Stenty wieńcowe stanowią szczególną postać implantów wprowadzanych do układu sercowo-naczyniowego. Ich małe wymiary i specyficzne uwarunkowania biofizyczne stwarzają potrzebę doboru niekonwencjonalnych metod badań. W związku z różnorodnymi postaciami implantów wprowadzanych do praktyki klinicznej zarysowały się trudności w doborze skutecznych metod zalecanych w normach dla oceny ich jakości.

Ogólnie wiadomo, że biomateriał wprowadzony do układu krwionośnego nie może powodować [21]:

- nieodwracalnych uszkodzeń struktury białek,
- blokowania działania enzymów,
- zmian składu elektrolitu,
- uszkodzeń lub uwalniania zawartości składników upostaciowionych krwi,
- wykrzepiania krwi,
- inicjacji reakcji toksycznych, immunologicznych lub mutagenicznych.

Program badań musi być więc dostosowany do postaci funkcjonalnej stentów oraz uwzględniać:

- metody oceny struktury biomateriału w stanie wyjściowym i finalnym,
- metody oceny własności mechanicznych materiału i wyrobu finalnego,
- badania własności fizykochemicznych warstwy powierzchniowej,
- badania interakcji z krwią,
- właściwości stentu w fazie implantowania oraz użytkowania.

Dobór metod oceny jakości struktury i własności fizykochemicznych stentów na etapie badań poznawczych musi zapewnić możliwość ustalania korelacji pomiędzy strukturami chemiczną i fazową biomateriału oraz warstwy po-

several years long investigations they turned out to be nearly ideal solution for ischaemic heart disease. The implantation operations carried out reduced nearly by half the incidences of restenosis (secondary coronary vascular stenosis) with patients that were subjected to the balloon angioplasty operation.

Currently multiple research projects are carried out for designing a stent with a better radio-pacity, decreased stent-vessel walls contact area, improved elasticity, and also coated with the proper antithrombotic substances that would lower their thrombogenicity [2+10].

Reports appeared recently in the world literature are pointing out on the advantageous effect of carbon coatings on biotolerance of implants made from the metallic biomaterials [11+14]. The interdisciplinary research headed by J. Marciniak and S. Mitura was also dedicated to these problems [15+18]. The research was focused on problems of developing the passive-carbon coating on surfaces of implants made from AISI 316L steel used in bone and maxillo-facial surgery. The electrolytic polishing and passivation technology was developed to this end, ensuring the increase of the Cr concentration in the implant's surface layer by about 6% and of Mo by about 2% compared to the substrate. The carbon coating is deposited in the rf PACVD process onto the implant surface prepared in this way [19, 20]. Basing on the in vitro tests it was found out that this coating guarantees to the implants a very good resistance to the pitting, stress, and crevice corrosion. Moreover, tests carried out in the experimental animals' tissues demonstrated their good biotolerance [16+18]. The positive results of these investigations have induced the authors to make an attempt to modify the technology of carbon coating deposition in order to its application on implants used in interventional cardiology.

Coronary stents are special kind of implants inserted in cardiovascular system. Their small dimensions and specific biophysical determinations require selection of unconventional investigations methods. According to different implants shapes applied in clinical practice the difficulties in selection of effective qualification methods included in the relevant recommended standards are appearing.

Basically, biomaterial inserted in blood system should not cause [21]:

- irreversible damages of proteins' structure,
- blocking of enzymes' activity,
- changes of electrolyte's composition,
- damages and releasing of the blood cells' contents,
- blood clotting,
- initiation of toxic, immunological and mutagenic reactions.

Therefore, research program should be adapted to functional shape of the stents and take into account the following aspects:

- method of evaluation of biomaterial structure in inputting and final state,
- method of evaluation of mechanical properties of material and final product,
- investigations of physicochemical properties of surface coating,
- investigations of interactions with blood,
- stents properties in implanting and using phase.

Selection of evaluation methods of structure quality and physicochemical properties of stents on the stage of pre-cognitive investigations have to ensure the possibility of determining the correlations between chemical and phase structure of biomaterial and of surface coating as well as of complex of functional properties. Basing on the preliminary correlations the final method of evaluations of stents properties that could be used by the producers should be proposed. Thus, the methodology of evaluation of physicochemi-

wierzchniowej, a zespołem własności użytkowych. Na bazie wstępnych metod i ustalonych korelacji należy zaproponować końcowe metody oceny własności finalnych stentów, które może zastosować wytwórca. Na tle tych przesłanek w pracy zaproponowano metodologię oceny własności fizykochemicznych stentów wieńcowych w warunkach symulujących ich technikę implantacji oraz zmiennych cykli obciążeń.

Materiał i metodyka badań

Badania prowadzono na stentach wieńcowych typu coil o postaci zaproponowanej przez zespół prof. L. Polońskiego ze Śląskiego Centrum Chorób Serca w Zabrzu [22+25]. Oceny przydatności warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni implantów wytworzonych ze stali Cr-Ni-Mo 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. Pomiar 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,
- elektrody odniesienia - nasycona elektroda kalomelowa (NEK),
- elektrody pomocniczej - elektroda platynowa,
- anody - badana próbka,
- komputera klasy PC z odpowiednim oprogramowaniem.

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 oraz spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. Polerowanie elektrolityczne drutu prowadzono w sposób ciągły na stanowisku opracowanym w Instytucie Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach [26]. Proces nanoszenia warstwy węglowej realizowano w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej. Dodatkowo dokonano wstępnej oceny podatności do odkształceń plastycznych warstwy węglowej. W tym celu pomiary prowadzono na próbkach z naniesioną warstwą, które następnie kształtowano w spiralę - RYS. 1.

Drugi etap badań odporności korozyjnej obejmował pomiary prowadzone na uprzednio spasywowanych stentach wieńcowych z naniesioną warstwą węglową. Oceniano podatność do odkształceń plastycznych wytworzonej warstwy na powierzchni implantów z uwagi na stosowaną technikę ich implantacji. W tym celu stenty rozprężano na baloniku firmy Cordis o średnicy 3mm , stosując ciśnienie 8atm .

Dodatkowo, dla oceny przydatności wytworzonej na powierzchni stentów warstwy węglowej przeprowadzono badania zmęczeniowe implantów. Wykonano stanowisko, które umożliwiło prowadzenie badań w warunkach symulujących pracę stentów po wszczępieniu ich do naczyń krwionośnych. Projektując stanowisko badawcze przyjęto, że powinno ono umożliwiać:

- realizację zmian ciśnienia przepływającego medium odpowiadającego warunkom fizjologicznym,

cal properties of coronary stents in conditions simulating the technique of their implantation and the variable cyclic loading has been worked out in the presented work.

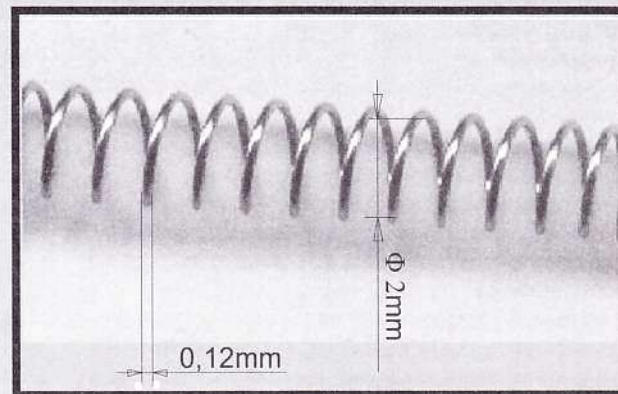
Material and methods

Investigations were carried out on the coronary stents of coil type in form proposed by prof. L. Poloński's group from the Silesian Centre for Cardiac Diseases in Zabrze [22+25]. Evaluation of usefulness of carbon coating deposited on implants surface made from Cr-Ni-Mo steel have been carried out with the use of the corrosion resistance investigations. The potentiodynamic method was used for registration the anodic polarization curves in the performed corrosion tests. This method is the basic one for determination the corrosion resistance of materials applied for implants. Investigations were carried out in Tyrode's physiologic solution of $\text{pH} = 6,8 \div 7,4$ and at temperature $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Anodic polarization curves were registered with the use of measuring set consisting of:

- potentiostat with generator,
- reference electrode - saturated calomel electrode (SCE),
- auxiliary electrode - platinum electrode,
- working electrode - specimen tested,
- PC computer with special software.

The anodic polarization curves were registered with the speed of potential changes equals 1mV/s . The obtained results present the logarithmic correlation of anodic current intensity in function of potential changes.

Corrosion resistance investigations were performed in two stages. In the first one the investigations were the basis for determination the criterion of optimal conditions for depositing carbon layer on stent's surface. Investigations included the evaluation of corrosion resistance for specimens in form of wires sections with electrolytically polished surface as well as passivated and coated with the carbon layer ones. The electrolytic polishing was performed in continuous process on the stand worked out in Institute of Chemistry, Inorganic Technology and Electrochemistry of the Silesian University of Technology in Gliwice [26]. The process of carbon layer deposition, using the rf PACVD method, was realized in Institute of Materials Engineering of the Technical University of Łódź. Additionally susceptibility of carbon layer to plastic deformation was preliminarily estimated. To this end the measurements were performed on specimens with carbon coating which were then wind in a coil form - FIG. 1.



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

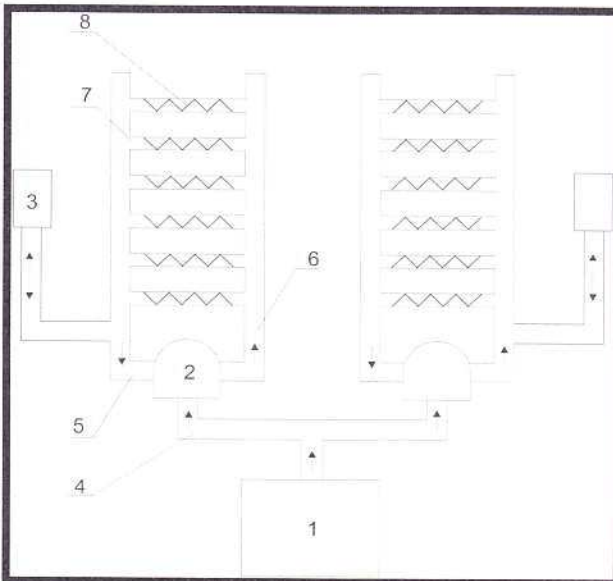
FIG. 1. Spiral form after wire winding on cylinder of 2mm diameter.

- stały przepływ medium, w którym prowadzone są badania,
- prowadzenie badań na kilku próbkach równocześnie przy zapewnieniu stałych warunków badania,
- odpowiednią podatność układu.

W założonym modelu fizycznym osiągnięto właściwe warunki ciśnieniowo-przepływowe dzięki odpowiedniemu ustaleniu wartości ciśnienia oraz parametrów czasowych na sterowniku pneumatycznym (Artificial Heart Drive Unit JSN-301) - RYS. 2. Powietrze tłoczono z częstotliwością 180 cykli na minutę, przy podziale cyklu - 50% czas tłoczenia i 50% czas ssania. Rezystancję hydrauliczną ustawiono tak, by średnie ciśnienie w układzie osiągało wartość 13 ± 1 kPa. Na wysokości 50 cm umieszczono zbiorniki - elementy podatności typu "poduszka powietrzna", których objętość dobrano tak, by uzyskać właściwy kształt fali ciśnienia. Zastosowane komory serca typu Polvad posiadały zastawki umożliwiające odpowiedni, kontrolowany przepływ medium, w którym prowadzono badania.

Naczynia wieńcowe zasymulowano w postaci rurek o średnicy wewnętrznej 3 mm i grubości ścianek 1 mm. Wykonano je z drenów stosowanych w kroplówkach. Wprowadzono do nich stenty, które następnie rozprężono do średnicy 3 mm, stosując ciśnienie 8 atm.

Cały zestaw badawczy składał się z dwóch symetrycznych, równolegle pracujących układów - RYS. 2. Komory serca wypełniono płynem fizjologicznym Tyrode'a. Płyn fizjologiczny wymieniano co 1 tydzień (obwód hydrauliczny bez dostępu powietrza). Zastosowane przyspieszone tętno (2,5 raza większe od naturalnego) odpowiadało około 250 000 cykli dziennie, co stanowiło około 8 000 000 cykli w ciągu miesiąca.



RYS. 2. Schemat blokowy stanowiska do badań zmęczeniowych stentów wieńcowych: 1 - sterownik pneumatyczny, 2 - komory wspomaganie serca typu Polvad, 3 - zbiorniki podatności, 4 - rurki zasilające komory serca w powietrze, 5 - rurki dopływowe z roztworem fizjologicznym, 6 - rurki wypływowe, 7 - elastyczne rurki symulujące naczynia wieńcowe, 8 - badane stenty.

FIG. 2. Block diagram of set-up for fatigue tests of coronary stents: 1 - pneumatic programmer, 2 - heart supporting chambers of Polvad type, 3 - flexibility tanks, 4 - tubes supplying air to heart chambers, 5 - inflowing tubes with physiologic solution, 6 - outflowing tubes, 7 - elastic tubes simulating coronary vessels, 8 - tested stents.

Second stage of resistance corrosion investigations contained measurements on previously passivated coronary stents with carbon layer. Susceptibility of the layer deposited on implants surface to plastic deformations were estimated considering the implantation technique applied (high-pressure expansion). In that aim stents were expanded on a Cordis firm balloon of 3 mm diameter at pressure of 8 atm.

Additionally the fatigue tests of stents were performed for evaluation of carbon layer deposited on implants surface. Special stand for investigations which enables tests in conditions simulating stents work after their implanting to coronary vessels has been worked out. It was assumed while projecting the stand that it should enable:

- pressure changes of flowing medium corresponding to physiologic conditions,
- constant flow of medium in which investigations are carried out,
- carrying out the tests simultaneously for a several specimens and in constant tests conditions,
- proper flexibility of the system.

In the accepted physical model a proper pressure-flow conditions have been achieved thanks to appropriate determining the values of pressure and time parameters on a pneumatic programmer (Artificial Heart Drive Unit JSN-301) - FIG. 2. Air was pumped with frequency of 180 cycles per minute and at time sharing - 50% pumping time and 50% suction time. Hydraulic resistance was fitted for achieving in system a medium pressure equals 13 ± 1 kPa. At level of 50cm tanks were placed - flexibility elements of type "air bag", which volume was such fitted that proper shape of pressure wave could be achieved. The applied heart chambers of Polvad type had valves enabling the controlled flow of medium during the tests.

Coronary stents were simulated by a tubes of inside diameter equals 3 mm and wall thickness 1 mm. They were made from drainage tubes used in drips. The stents were putted in and next expanded to diameter of 3 mm at pressure 8 atm.

Whole fatigue testing set was consisted of two symmetrical and parallelly working systems - FIG. 2. Heart chambers were filled with Tyrode's physiologic solution which was exchanged every (hydraulic circuit without air access). Accelerated pulse used in tests (2,5 times higher than natural) was corresponding to about 250 000 cycles daily, equalling about 8 000 000 cycles per one month. Tests have been carried out for 3 month in Biocybernetics Laboratory in Foundation of Cardiac Surgery Development in Zabrze. After finishing the tests, stents were removed from the tubes simulating coronary vessels and after that the investigations of their corrosion resistance were carried out.

Taking into consideration the requirements concerning the roughness of surface of coronary stents the investigations of topography of carbon layer deposited on stents have been performed with the use of atomic force microscope (AFM) type Nanscope E, Digital Instruments (USA). It was possible to obtain the image of high resolution for specimen surface of maximum area $16 \times 16 \mu\text{m}$. Observations were carried out in ten different places on each segment of wire coated with carbon layer.

Results

The aim of first stage of corrosion resistance investigations was to determine optimal conditions for surface treatment (electrolytic polishing, passivation, carbon coating deposition) of wire for coronary stents. Results of these investigations are presented in TABLE 1 and on FIGs. 3 and 4.

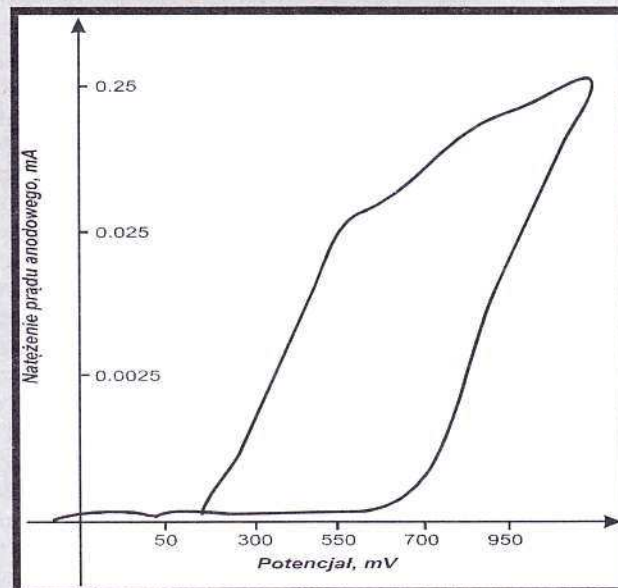
ca. Badania prowadzono przez okres 3 miesięcy w laboratorium Pracowni Biocybernetyki Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrze. Po zakończeniu badań stenty usunięto z rurek symulujących naczynia krwionośne i poddano badaniom odporności korozyjnej.

Z uwagi na wymaganą gładkość powierzchni stentów wieńcowych w pracy przeprowadzono badania topografii warstwy węglowej wytworzonej na stentach z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM - Atomic Force Microscope) typu Nanscope E, firmy Digital Instruments (USA). W trakcie pojedynczego pomiaru umożliwia on uzyskanie obrazu o wysokiej rozdzielczości powierzchni próbki, z obszaru o maksymalnych wymiarach 16x16 mm. Obserwacjom poddano próbki w postaci odcinków drutu z naniesioną warstwą węglową. Obserwacje prowadzono w dziesięciu różnych miejscach każdej próbki.

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 w TABELI 1 i na RYS. 3 i 4.

Przeprowadzone w celach porównawczych pomiary dla drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie (w warunkach



RYS. 3. Krzywa polaryzacji anodowej drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie.
FIG. 3. Anodic polarization curve for wire of electrolytically polished surface.

Sposób przygotowania próbek Specimens preparation	Potencjał Korozyjny Corrosion potential [E_{kor} , mV]	Potencjał przebiecia Breakdown potential [E_{np} , mV]
drut polerowany elektrolitycznie electrolytically polished wire	-170 ÷ -140	+580 ÷ +650
drut polerowany elektrolitycznie + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej electrolytically polished wire + passivation + carbon layer deposition	+8 ÷ +20	+1030 ÷ +1070
drut polerowany elektrolitycznie + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej + kształtowanie spirali electrolytically polished wire + passivation + carbon layer deposition + spiral forming	-50 ÷ -20	+980 ÷ +1000
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej stent forming + passivation + carbon layer deposition	0 ÷ +20	+1030 ÷ +1080
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej + rozprężenie na baloniku stent forming + passivation + carbon layer deposition + expansion on balloon	-30 ÷ -5	+980 ÷ +1020
kształtowanie stentu + pasywacja + wytworzenie warstwy węglowej + rozprężenie na baloniku + badania zmęczeniowe stent forming + passivation + carbon layer deposition + expansion on balloon + fatigue tests	-40 ÷ -20	+950 ÷ +990

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej stentów wieńcowych.

TABLE 1. Results of corrosion resistance investigations of coronary stents.

kach opracowanych w pracy) wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego, ustalającego się po około 30 min., mieściły się w zakresie $E_{kor} = -170 \div -140$ mV - TABELA 1. Pólaryzacja badanych próbek 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. 3.

Tests carried out in comparative aim have shown that corrosion potential values for wire with electrolytically polished surface (in conditions worked out in investigations) was established after about 30 min and was in the range of $E_{kor} = -170 \div -140$ mV - TABLE 1. Polarization of the tested specimens caused the increase of anodic current intensity at the potential values of range $E_{np} = +580 \div +650$ mV. While anodic current intensity was reaching value about 0,25 mA, direction of anodic polarization was changed. On anodic polarization curves obtained in tests the presence of hysteresis loop was revealed, what was pointing out on pitting corrosion run - FIG. 3.

Next part of specimens were wires with the electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer. In this stage the influence of deposited layers on corrosion resistance as well their susceptibility to plastic deformation were studied (required because of the implantation technique applied). Investigations carried out for not deformed samples

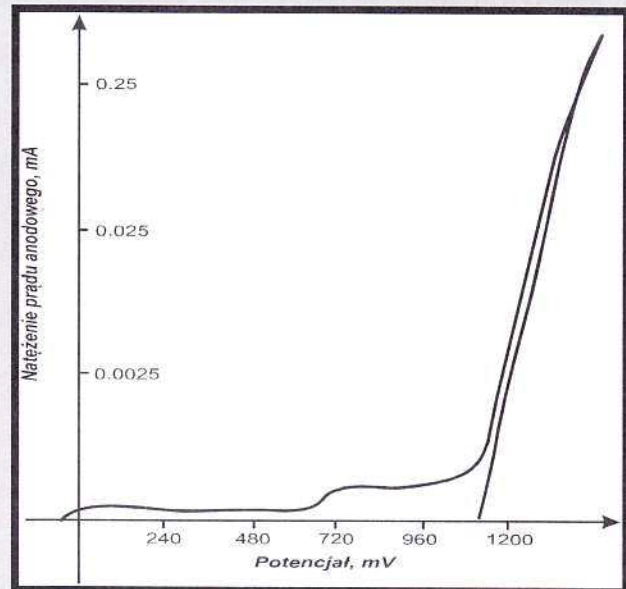
Następną grupę próbek stanowiły druty o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową. Na tym etapie badano wpływ wytworzonych warstw na odporność korozyjną próbek oraz ich podatność do odkształceń plastycznych (wymaganą ze względu na stosowaną technikę implantacji 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-TABELA 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. 4.

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

Drugi etap obejmował badania odporności korozyjnej stentów wieńcowych o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową w warunkach opracowanych w pracy. Przeprowadzone pomiary wykazały, iż wartości potencjału korozyjnego mieściły się w zakresie $E_{kor} = 0 \div +20$ mV - TABELA 1. Wzrost natężenia prądu anodowego w czasie polaryzacji badanych próbek obserwowano przy potencjałach z zakresu $E_{np} = +1030 \div +1080$ 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. W dalszej kolejności tak przygotowane stenty poddano procesowi rozprężania na baloniku (z uwagi na stosowaną technikę implantacji). Przeprowadzone pomiary wykazały, że dla tych próbek wartości potencjałów korozyjnych mieściły się w zakresie $E_{kor} = -30 \div -5$ mV, a potencjałów przebiccia w zakresie $E_{np} = +980 \div +1020$ mV - TABELA 1. Również i w tym przypadku na krzywych polaryzacji anodowej obserwowano gwałtowne zmniejszenie natężenia prądu po zmianie kierunku polaryzacji anodowej.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania korozyjne stentów wieńcowych o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanych z naniesioną warstwą węglową po testach zmęczeniowych. Dla tak przygotowanych próbek wartości potencjału korozyjnego również ustalały się po około 30 min. i mieściły się w zakresie $E_{kor} = -40 \div -20$ mV - TABELA 1. Krzywa polaryzacji anodowej dla tych próbek charakteryzowała się obecnością szerokiego zakresu pasywnego. Dla potencjałów z zakresu $E_{np} = +950 \div +990$ mV obserwowano gwałtowny wzrost natężenia prądu anodowego. Również dla tych próbek po zmianie kierunku polaryzacji anodowej obserwowano repasywację ich powierzchni - RYS. 5.

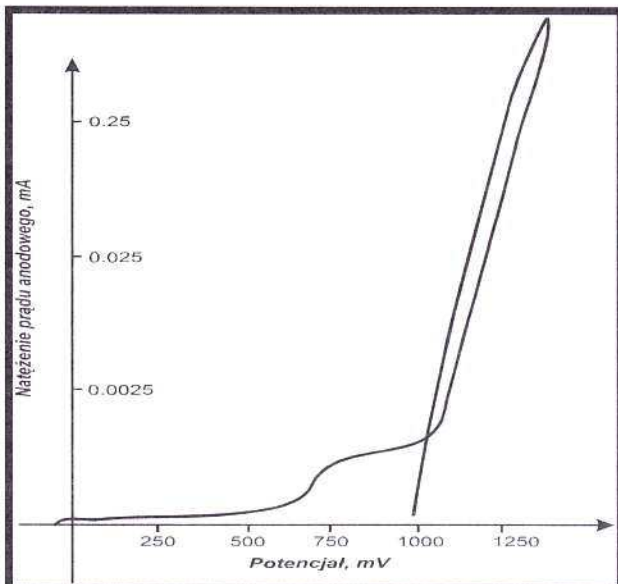
Przeprowadzone obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) umożliwiły ocenę topografii powierzchni stentu z naniesioną warstwą węglową. Badania wykazały obecność na powierzchni próbek warstwy składa-



RYS. 4. Krzywa polaryzacji anodowej drutu o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową.
FIG. 4. Anodic polarization curve for wire of electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer.

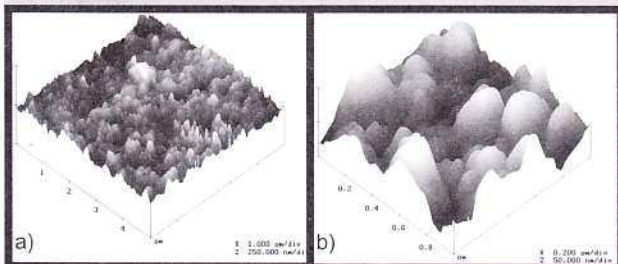
showed that corrosion potential values were changing in range of $E_{kor} = +8 \div +20$ mV and were higher than obtained for electrolytically polished ones - Table 1. Registered curves of anodic polarization point out on appearance of the wide passive region. Intensive increase of anodic current intensity has been observed at potentials $E_{np} = +1030 \div +1070$ mV. Changing of direction of specimens polarization caused rapid drop of anodic current intensity, what was the result of repassivation of specimens surface - FIG. 4.

Shaping the specimens with carbon layer in spiral form caused only a slight decrease of parameters relating to corrosion resistance. Measurements have shown that values of corrosion potentials for specimens in spiral form were $E_{kor} = -50 \div -20$ mV and were also higher than for electrolytically polished ones -TABLE 1. Increase of anodic current intensity has been then observed at $E_{np} = +980 \div +1000$ mV. After changing of polarization direction, also for these kind of specimens, the decrease of anodic current intensity, as a result of their repassivation, has been observed. Second stage of investigations was related to corrosion resistance of stents with electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer in conditions worked out during the studies. The tests carried out showed that values of corrosion potentials were in range of $E_{kor} = 0 \div +20$ mV - TABLE 1. Increase of anodic current intensity during polarization of tested specimens has been registered at potentials ranges $E_{np} = +1030 \div +1080$ mV. Then after reaching value of anodic current intensity equal about 0,25 mA the direction of anodic polarization of specimens has been changed. This change caused rapid decrease of anodic current intensity, what was the result of repassivation of specimens surface. So prepared stents have been further expanded on a balloon (appropriate for implantation technique). The carried out measurements showed that for these specimens the corrosion potentials were in range of $E_{kor} = -30 \div -5$ mV and breakdown potentials in range $E_{np} = +980 \div +1020$ mV - TABLE 1. In that case as well a sudden drop of current intensity on anodic polarization curves has been observed after changing of anodic polarization direc-



RYS. 5. Krzywa polaryzacji anodowej stentu wieńcowego rozprężonego na baloniku o powierzchni polerowanej elektrolitycznie, spasywowanej z naniesioną warstwą węglową - próbka po badaniach zmęczeniowych.

FIG. 5. Anodic polarization curve for coronary stent expanded on balloon after fatigue tests - surface electrolytically polished, passivated and coated with carbon layer.



RYS. 6. Topografia warstwy węglowej naniesiona metodą rf PACVD: a - badany obszar 5 x 5 μm , b - badany obszar 1 x 1 μm

FIG. 6. Topography of carbon layer deposited by rf PACVD method: a - analysed area 5x5 μm , b - analysed area 1x1 μm .

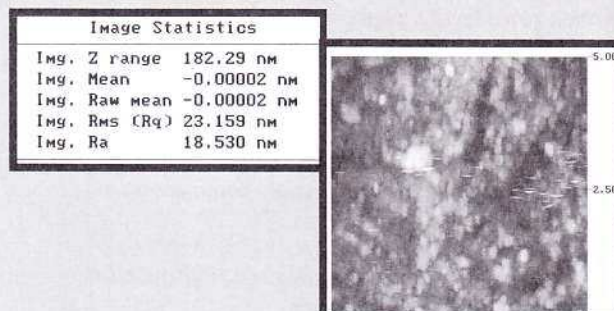
jącej się z ściśle przylegających do siebie kryształów - RYS. 6. Ponadto obserwacje wykazały ciągłość wytworzonej warstwy węglowej - RYS. 6b. W ramach tych badań oceniono również chropowatość powierzchni implantów z naniesioną warstwą. Mieściła się ona w zakresie 16,50 nm \pm 20,35 nm - RYS. 7. Ponadto przeprowadzono liniową analizę rozwinięcia powierzchni warstwy. Wykazano, że maksymalne jej nierówności wzdłuż analizowanych linii mieszczą się w zakresie 75 \pm 93 nm - RYS. 8.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania stanowią kontynuację prac prowadzonych w Instytucie Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach we współpracy ze Śląskim Centrum Chorób Serca w Zabrze nad oceną przy-

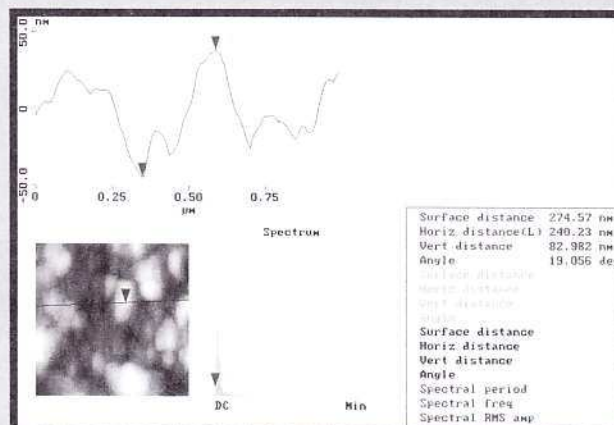
tion.

Next the corrosion investigations of coronary stents with electrolytically polished surface, passivated and coated with carbon layer and additionally after fatigue tests have been carried out. For so prepared specimens the values of corrosion potentials were established after about 30 min and varied in range of $E_{\text{corr}} = -40 \div -20$ mV - TABLE 1. Anodic polarization curves for these specimens were characterized by presence of the wide passive region on it. At potential values of range $E_{\text{np}} = +950 \div +990$ mV has been observed the intensive increase of anodic current density. As well for these specimens the repassivation of their surface has occurred after changing of polarization direction - FIG. 5.



RYS. 7. Analiza chropowatości warstwy węglowej.

FIG. 7. Roughness analysis of carbon layer.



RYS. 8. Liniowa analiza rozwinięcia powierzchni warstwy węglowej.

FIG. 8. Linear analysis of specific surface of carbon layer.

Observations carried out with the use of atomic force microscopy (AFM) enabled to evaluate topography of the stents surface coated with carbon layer. Investigations have shown on their surface the presence of layer consisting of crystals closely adhered one to another - FIG. 6. Moreover, the continuity of deposited carbon layer has been revealed - FIG. 6b. Within framework of these investigations the roughness of implants surface with layer deposited on has also been evaluated. It varied between 16,5 \div 20,35 nm - FIG. 7. Additionally linear analysis of surface development of layer has been performed. It has shown that its maximal unevenness along analysed lines are in range of 75 \div 93 nm - FIG. 8.

datności warstw pasywnej i węglowej do uszlachetnienia powierzchni stentów wieńcowych [25, 27+30]. Przeprowadzone w pracy badania odporności korozyjnej wykazały przydatność warstwy węglowej wytworzonej na powierzchni stentów wieńcowych z uwagi na stosowaną technikę implantacji. Wytworzona warstwa pasywno-węglowa (warstwa pasywna + naniesiona warstwa węglowa) została poddana szczegółowym badaniom w warunkach in vitro. 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 - TABELA 1.

Pozytywne rezultaty tych badań skłoniły autorów do przeprowadzenia testów in vitro w warunkach zmiennych cykli obciążeń, symulujących pracę serca. Przeprowadzone badania odporności korozyjnej stentów z naniesioną warstwą pasywną oraz węglową po testach zmęczeniowych (odpowiadających około 8 miesięcznej pracy implantów) wskazują, że uzyskane wartości parametrów opisujących odporność korozyjną stentów w nieznaczny sposób różnią się od uzyskanych dla implantów nie poddanych testom zmęczeniowym. Można zatem stwierdzić, że wytworzone warstwy na powierzchni stentów gwarantują im odporność na korozję również w warunkach zmiennych cykli obciążeń.

Podziękowania

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

Piśmiennictwo

- [1] Brzostek T.: Stenty w chorobie niedokrwiennej serca. *Kardiologia Polska* 1996, 45, 541-546.
- [2] Sigwart U., Puel J. et al.: Intraluminal stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty. *N. Engl. J. Med* 1987, 316, 701-706.
- [3] McKenna Ch., Camrud A., Sangiorgi G., Kwon H., Edwards W., Holmes D.: Fibrin-film stenting in a porcine coronary injury model: Efficacy and safety compared with uncoated stents. *Journal of American College of Cardiology*, 1998, 31, 1434-1438.
- [4] Bertrand O., Sipehia R., Mongrain R., Rodes J. et al.: Biocompatibility aspects of new stent technology. *Journal of American College of Cardiology*, 1998, 32, 562-571.
- [5] Lahann J., Klee D. et al.: Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1999, 10, 443-448.
- [6] Gunn J., Cumberland D.: Stent coatings and local drug delivery. *European heart Journal*, 1999, 20, 1693-1700.
- [7] Christensen K., Larsson R. et al.: Heparin coating of the stent graft - effects on plateles, coagulation and complement activation. *Biomaterials*, 2001, 22, 4, 349-355.
- [8] Weber N., Wendel H., Ziemer G.: Hemocompatibility of heparin-coated surfaces and the role of selective plasma protein adsorption. *Biomaterials*, 2002, 23, 429-439.
- [9] Lauto A., Ohebsshalom M., Esposito M., Mingin J., Felsen D.: Self-expandable chitosan stent: design and preparation. *Biomaterials*, 2001, 22, 1869-1874.

Summary

The carried out investigations are continuation of the works concerning the evaluation of passive and carbon layer applied for improvement of coronary stents surface conducted in Institute of Engineering Materials and Biomaterials of Silesian University of Technology in Gliwice in cooperation with Foundation of Cardiac Surgery Development in Zabrze [25, 27+30]. Corrosion resistance investigations performed in the work have revealed usefulness of carbon layer deposited on coronary stents surface with respect to applied technique of implantation. The passive - carbon layer (passive layer + carbon layer deposited) was subjected to detailed investigations in in vitro conditions. Results obtained in the work are pointing out that deposited layer protects fully the stent against pitting corrosion growth. As the tests have shown that the passive - carbon layer increases resistance of stents on pitting corrosion twice - TABLE 1.

Positive results of these investigations induced the authors to carry out the tests in vitro also in conditions of variable loading cycles which simulate heart's work. The corrosion investigations for stents with passive and carbon layer after fatigue tests (referring to about 8 months of implants working) are showing only a slight differences in values describing corrosion resistance in comparing to implants not submitted to fatigue tests. It can be therefore stated that passive-carbon layers deposited on stents surface guarantee them good corrosion resistance also in conditions of variable loading cycles.

Acknowledgements

Financial support from Polish Committee for Scientific Research, nr 7 T08C 057 17, is gratefully acknowledged.

References

- [10] Colombo A., Stankovic G., Moses J.: Selection of coronary stents. *Journal of American College of Cardiology*, 2002, 40, 1021-1033.
- [11] Cifre J., Polo M., Sanchez G. et al.: Diamond Related Materials, 1995, 4, 798-801.
- [12] Lappalainen R., Antila A., Heinonen H.: *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1998, 352, 118-127.
- [13] Schroeder A., Francz G., Bruinink A., Hauert R.: *Biomaterials*, 2000, 21, 449-456.
- [14] Linder S., Pinkowski W., Aepfelbacher M.: Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diaman-like carbon coated surface. *Biomaterials*, 2002, 23, 767-773.
- [15] Mitura S., Niedzielski P., Marciniak J. et al.: *Diamond Related Materials*, 1996, 5, 486-491.
- [16] Mitura S., Marciniak J., Niedzielski P., Paszenda Z.: Warstwy diamentowe na implantach dla traumatologii. *Inżynieria Biomateriałów*, 1999, 7-8, 65-72.
- [17] Koczy B., Marciniak J.: *Inżynieria Biomateriałów*, 2000, 11, 23-30.
- [18] Kaczmarek M., Tyrlik-Held J., Paszenda Z., Marciniak J.: *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 2001, vol. 3, suppl.1, 121-128.
- [19] Marciniak J., Paszenda Z., Mitura S., Niedzielski P., Nawrat G.: Polish Patent No. 181251.