

## KOBALT-KRÓM ÖTVÖZET ALAPANYAGÚ SZTENTEK KORRÓZIÓS TULAJDOSNÁGAINAK VIZSGÁLATA

### EXAMINATION OF THE CORROSION PROPERTIES OF COBALT-CHROMIUM ALLOY STENTS

Asztalos Lilla<sup>1</sup>, Fazakas Éva<sup>2</sup>, Dobránszky János<sup>3</sup>

<sup>1</sup> BME, Anyagtudomány és Technológia Tanszék  
1111, Budapest, Bertalan Lajos utca 7. [asztalos.lilla92@gmail.com](mailto:asztalos.lilla92@gmail.com)

<sup>2</sup> Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.  
1116 Budapest, Kondorfa utca 1. [eva.fazakas@bayzoltan.hu](mailto:eva.fazakas@bayzoltan.hu)

<sup>3</sup> MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, [Dobranszky.Janos@eik.bme.hu](mailto:Dobranszky.Janos@eik.bme.hu)

#### Abstract

In recent decades, many researches studied devices for the treatment of atherosclerosis. One of the main requirements to stent materials is haemocompatibility, which is an essential type of the corrosion resistance. The purpose of our research is to observe and measure the corrosion properties of cobalt-chromium stents. The corrosion rates were determined by potentiodynamic tests, for a comprehensive understanding of the processes and for a proper documentation of the changes developed on the stent's surface, optical microscopy and scanning electron microscopy investigation were performed before and after the corrosion experiments, and the mass and material composition also were measured.

**Keywords:** *corrosion, coronary stent, cobalt chromium alloy*

#### Összefoglalás

Az elmúlt évtizedekben számos kutatás foglalkozott az érszűkületek kezelésére szolgáló eszközök, a sztentek vizsgálatával, fejlesztésével. A sztentek alapanyagival szemben támasztott egyik legfontosabb elvárás a hemokompatibilitás, amely az egyik különleges esete a korróziós tulajdonságoknak. Kutatásunk célja Co-Cr ötvözet alapanyagú sztentek korróziós tulajdonságainak vizsgálata. A korróziósebeség meghatározásához potenciodinamikus vizsgálatokat végeztünk, a lejátszódó folyamatok átfogó megismeréséhez és a sztentek felületén végbemenő változások minél jobb meghatározásához a mérések előtt és után optikai mikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a felületeket, továbbá mértük az anyagok tömegét és összetételét.

**Kulcsszavak:** *korrózió, koszorúérsztent, kobalt-króm ötvözet*

#### 1. Bevezetés

A koszorúerek megbetegedései egyidősek az emberiséggel, jelentőségük a modern civilizáció kialakulásával, az emberek életvitelének változásával egyre nagyobb. A vezető halálozási okról van szó: hazánkban minden második halálest háttérben a szív- és érrendszeri panaszok állnak [1].

Az első sztent alapanyagok Co-Cr-Ni-Mo-Mn ötvöztetű acél huzalból készültek. Az 1990-es években egyre több sztent-beültetésre került sor, és a klinikai tapasztalatok bővülésével, az anyagokkal szemben is egyre komolyabb, összetettebb elvárásokat támasztottak az orvosi oldalról. A gyárthatóság megkönnyítése érdekében a cső előgyártmányból lézersugárral kivágott

sztentek kerültek előtérbe a huzalból készített társaikkal szemben, illetve a képlékenyen még jól alakítható, kobaltalapú ötvözetek váltak a ballonos tágítású sztentek elsősorú alapanyagává [2].

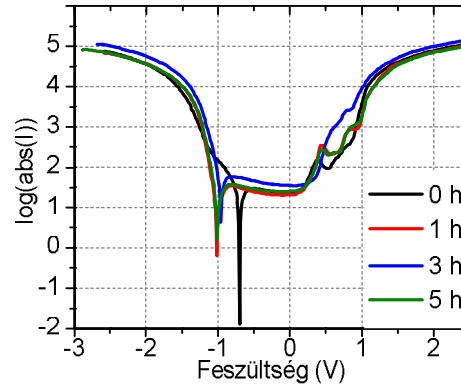
A sztentek anyagaival szemben támasztott egyik legfontosabb elvárás a bio- és hemokompatibilitás, amelyek különleges korróziós tulajdonságként is értelmezhetők. A témakörben több cikk is található, de az alkalmazott mérési eljárások nem konzekvensek, a mérési körülmények sokszor nem felelnek meg a vonatkozó szabványoknak, és a közölt eredmények is csupán egy adott szegmensét ismertetik a lehetséges korróziós mérőszámoknak, jelenségeknek [3].

Kutatásunkban kobalt-króm ötvözet alapanyagú sztentek potenciodynamikus méréseit végeztük el, hogy meghatározzuk az adott környezetre vonatkozó korróziósebességet. A lejátszódó korróziós folyamatok megfigyelésére a mérések előtt és után optikai mikroszkóppal, valamint pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a bordák felületét, továbbá mértük a sztentek tömegét és anyagösszetételét.

## 2. Az elvégzett mérések

### 2.1. Potenciodynamikus mérések

A potenciodynamikus méréseket az MSZ EN ISO 10993-15:2009 szabványnak megfelelő, háromelektrodos cellában végeztük, 0,9 m/m%-os, izotóniás sóoldatban. A mérési idő alatt az elektrolit oldat hőmérséklete  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  volt. Segédelektrodnak platinahálót, referenciaelektrodnak pedig  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl kalomel elektródot alkalmaztunk. A mérési tartományt  $\pm 2,5$  V között határoztuk meg. A vizsgálatokat 3 darab,  $28 \times 3$  mm névleges méretű, bevonat nélküli, L605 alapanyagú, CC Flex típusú sztenten végeztük. A méréseket a kiindulási állapotban, valamint 1, 3 és 5 óra elteltével végeztük el. A kobalt-króm ötvözet jellegzetes Tafel-görbéi az **1. ábrán** láthatók.



1. ábra. Co-Cr sztent jellegzetes Tafel-görbéi

A mérés kiértékeléséhez a görbe két ágának kezdeti szakaszához érintőt húzunk, majd a két egyenes metszéspontjában leolvassuk az áramerősség értéket. A korróziós áramerősség ismeretében a korróziósebességet az alábbi képlet segítségével számolhatjuk ki [4]:

$$v_{corr} \left( \frac{\text{mm}}{\text{év}} \right) = \frac{K \times i_{corr} \times E_w}{D} \quad (1)$$

ahol

$$K = 3,27 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mm} \times \text{g}}{\mu\text{A} \times \text{cm} \times \text{év}} \right),$$

$$i_{corr} = \text{korróziós áramsűrűség} \left( \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \right),$$

$$E_w = \text{egyensúlyi tömeg} (g),$$

$$D = \text{sűrűség} \left( \frac{g}{\text{cm}^3} \right).$$

A korróziós áramsűrűség számításához szükséges a vizsgált felület nagyságának pontos ismerte. Kutatásunk során ezt a sztentekről készített sztereomikroszkópos felvételek alapján elkészített 3D-s modell segítségével tudtuk meghatározni.

Az egyensúlyi tömeg és a sűrűség a pontos anyagösszetételből és az alkotók tulajdonságaiból (moláris tömeg, sűrűség, az elektrokémiai folyamatok során cserélt elektronmennyiség) határozható meg. Az egyes sztentekre számított korróziósebesség értékeit az **1. táblázat** tartalmazza.

1. táblázat. Co-Cr sztentek korróziósebesség-értékei mm/év mértékegységben

	0h	1h	3h	5h
CoCr1	0,058	0,058	0,061	0,061
CoCr2	0,058	0,062	0,063	0,060
CoCr3	0,058	0,059	0,059	0,057

Az eredményeken látható, hogy az idő előrehaladtával a sztent korróziósebessége nem változik, a három mintadarabon mért értékek azonosak: a mérési módszer jól reprodukálható eredményeket adott.

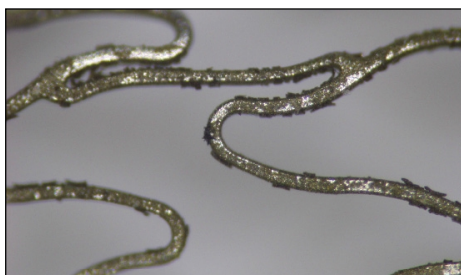
A mérés folyamán az elektrolit nagymértékű elszíneződést mutatott, a mérés végeztével a sztent felülete szabad szemmel is jól látható elváltozásokat mutatott.

## 2.2. Sztereomikroszkópos vizsgálat

A sztent korróziós vizsgálatok előtti állapotát a 2. ábra mutatja. A korróziós tesztek elvégzése után a sztentek mindegyikén egyenletes, a teljes felületet érintő általános korróziót figyeltünk meg (3. ábra).



2. ábra. A sztent felülete a vizsgálatok előtt



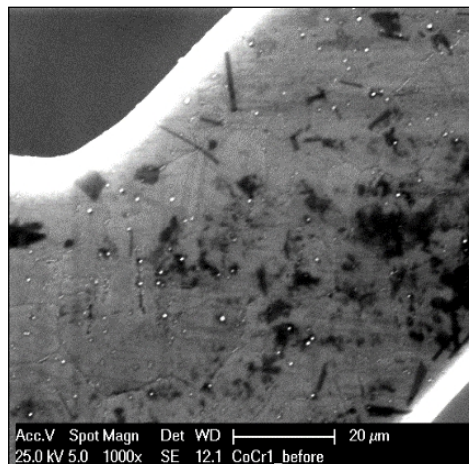
3. ábra. A sztent felülete a vizsgálatok után

A sztentek végén az utolsó gyűűi szinte teljes mértékben leoldódott, ami jelentős tömegvesztéssel járt. A három sztent felületén lejátszódó korróziós folyamatok azonos jelleget mutattak.

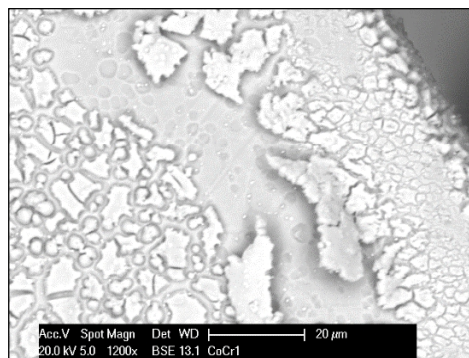
## 2.3. Elektronmikroszkópos vizsgálat

A sztent felületén a korróziós vizsgálat előtt kisebb felületi hibákat és volfrám-szemcséket lehetett megfigyelni (4. ábra).

A korróziós teszt után jól látható a felületen keletkezett korróziótermék, ami apró lemezek formájában szakadozik le a sztent felületéről (5. ábra). A korróziótermék krómban és volfrámban gazdag, a nikkel- és kobalttartalom elenyésző.



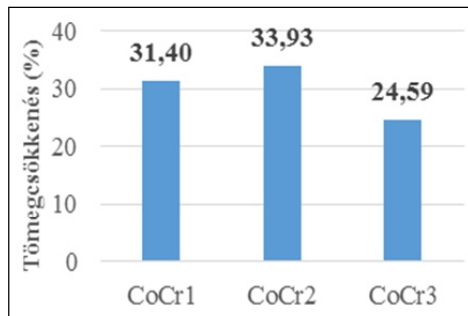
4. ábra. SEM felvétel a korróziós vizsgálat előtt



5. ábra. SEM felvétel a korróziós vizsgálat után

## 2.4. A tömegváltozás

A potenciodynamikus vizsgálatok során nagy mennyiségű korróziótermék került az elektrolitba. A sztent tömege jelentős mértékben csökkent, a kiindulási állapothoz képest átlagosan 30% az eltérés (6. ábra).



6. ábra. A vizsgált sztentek tömegcsökkenése

## 2.5. Anyagösszetétel-változás

Az L-605 típusú kobalttötvözet szabványos (ISO) és SEM-EDS méréssel mért (EDS-1) eredeti, valamint a korróziós kísérlet után a három sztenten mért (EDS-2) összetételét a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat. A Co-Cr sztentek összetétele, %

	Co	Cr	W	Ni	Mn
ISO	53	20	15	10	1,5
EDS-1	51,71	22,43	14,86	11	-
EDS-2/1	49,66	23,12	16,69	10,23	-
EDS-2/2	52,32	23,69	13,43	10,56	-
EDS-2/3	38,21	29,93	23,56	8,3	-

A vizsgálat előtti anyagösszetételhez képest a kobalttartalom két sztent esetében is jelentős mértékben csökkent. A sztentek felületén átlagosan 1,5%-kal kisebb nikkel-tartalmat mértünk a kiindulási értékekhez képest. Az elektrolitból leszárt korróziótermék jelentős arányban tartalmazott kobaltot, nikkelt, illetve 10–13% volfrám is jelen volt.

## 3. Következtetések

A kutatásunk keretében elvégzett korróziós mérések jól reprodukálható eredményeket adtak. A potenciodynamikus mérések alapján meghatározott korróziósebesség értéke az 5 órás mérési intervallum alatt csupán kis mértékben ingadozott. A számított érték eleget tesz az adott közegre vonatkozó korrózióállóság feltételének, ennek ellenére a mérések folyamán az elektrolit elszíneződött, a kísérletek végére pedig jelentős mennyiségű korróziótermék rakódott le a mérőedény aljára. A sztentek sztereomikroszkópos vizsgálata jól mutatja, hogy a teljes felületre kiterjedő, általános korróziós folyamat ment végbe. Az elektronmikroszkópos képeken megfigyelhető, hogy a felületen képződött termék szétszakadozott, kéregszerűen elvált a sztent bordájáról. A sztentek tömege jelentős mértékben csökkent, valamint az utolsó gyűrű minden sztent esetében teljesen leoldódott.

## Köszönetnyilvánítás

Az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-16-2-II. jelű, Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült.

## Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Finegold JA, Asaria P, Francis DP: *Mortality from ischaemic heart disease by country, region, and age*. Int J Cardiol, 168 (2013:2) pp. 934–945.
- [2] Dobránszky J: *Az értágítóbetétek anyagainak fejlődése*. In: Bányászati és Kohászati Lapok – Kohászat, 146 (2013:5–6) pp.44–49.
- [3] Liu, H et al.: *Corrosion susceptibility investigation of Ti–O film modified cobalt-chromium alloy (L-605) vascular stents by cyclic potentiodynamic polarization measurement*. Surface & Coatings Technology, 206 (2011) pp. 893–896.
- [4] Fazakas, É et al.: *Microstructural evolution and corrosion behavior of Al25Ti25Ga25Be25 equimolar composition alloy*. Materials and Corrosion, 64 (2013) No. 9999.