

Die Graphen in den Abbildungen 24 bis 26 zeigen Unterschiede der Legierungen in Form und Ausdehnung ihrer aktiven, passiven und transpassiven Bereiche am deutlichsten in 1%NaCl. Die höchste Stromstärke und folglich –dichte in allen Kurvenabschnitten wies FeCrNi gefolgt von CoCr auf, wobei oberhalb von ca. +1mV CoCr höhere Ströme zeigte. In Bezug auf das Potential, bei welchem die Passivität durchbrochen wurde, wiesen FeCrNi und CoCr keinen Unterschied auf und lagen weiter kathodisch als NiTi. Hier war keine eindeutige Aufhebung der Passivität bis in den anodischen Grenzbereich festzustellen. Die Voltamogramme in PBS und Serum zeigten eine sukzessive Annäherung des Kurvenverlaufs. Im gezeigten Fall wies CoCr in PBS in allen Kurvenanteilen höhere Ströme als FeCrNi auf. Die Durchbruchpotentiale von CoCr blieben im Wesentlichen für alle Elektrolyten unverändert, während diese von FeCrNi und NiTi in PBS und Serum einander annähernd entsprachen und weiter anodisch lagen.

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte und Standardabweichungen von $E_{I=0}$ [V], i_{corr} [A/cm^2] und v_{corr} [$\mu m/y$] der drei untersuchten Stentsysteme in Abhängigkeit des Dilatationszustands und des verwendeten Elektrolyten findet sich in den Tabellen 4 bis 6 auf Seite 53. Für die dilatierbaren Stents erfolgt hier zusätzlich eine zustandsunabhängige Darstellung. Ergänzend geben die Abbildungen 27 und 28 auf Seite 54 eine Übersicht zu $E_{I=0}$ und v_{corr} ohne Berücksichtigung des Dilatationszustands für FeCrNi und CoCr in Form von Box- Plot- Diagrammen.

Im Falle von NiTi ergaben sich für die Mittelwerte von $E_{I=0}$, i_{corr} und v_{corr} lediglich kleine Abweichungen zwischen den Elektrolyten, welche jedoch statistisch signifikant waren ($p < 0,05$). Für FeCrNi unterschieden sich die $E_{I=0}$ - Werte bzw. lagen für 1%NaCl am weitesten anodisch, gefolgt von PBS und Serum. v_{corr} war insgesamt für 1%NaCl doppelt so groß wie für PBS. Die Korrosionsgeschwindigkeit in Serum war wiederum kleiner als in PBS. Die genannten Unterschiede erwiesen sich als statistisch signifikant ($p < 0,05$). In 1%NaCl und PBS war v_{corr} im undilatierten Zustand, in Serum im Zustand nach Dilatation größer. Dabei war lediglich der Unterschied für Serum statistisch signifikant ($p = 0,02$). Die Mittelwerte der Nullstrompotentiale variierten bei CoCr analog zu FeCrNi in 1%NaCl, PBS und Serum von anodisch nach kathodisch ($p < 0,05$). Für v_{corr} waren die Gesamtwerte in 1%NaCl am größten gefolgt von PBS und Serum. Allerdings waren hier lediglich Kochsalzlösung und Serum ($p = 0,02$) sowie PBS und Serum ($p = 0,00002$) signifikant unterschiedlich. In 1%NaCl war die Korrosionsgeschwindigkeit

im dilatierten Zustand größer. In PBS und Serum zeigten sich umgekehrte Verhältnisse. Allerdings war hierfür keine statistische Signifikanz vorhanden ($p > 0,05$).

Bezogen auf die Gesamtwerte von $E_{I=0}$ in den einzelnen Elektrolyten war CoCr am edelsten, gefolgt von FeCrNi und NiTi. Signifikante Unterschiede bestanden zwischen NiTi und der jeweils anderen Legierung in 1%NaCl ($p < 0,00001$). Für PBS und Serum war die Unterschiedlichkeit des Nullstrompotentials aller Stents signifikant ($p < 0,05$). In Kochsalzlösung war v_{corr} von FeCrNi und CoCr in etwa doppelt so hoch wie von NiTi. Dabei war der Unterschied lediglich zwischen NiTi und FeCrNi statistisch signifikant ($p = 0,0004$). Demgegenüber wies in PBS und Serum NiTi, gefolgt von CoCr und FeCrNi, den größten Wert auf. Insgesamt waren die Unterschiede hier jedoch kleiner und ausschließlich für Serum signifikant ($p < 0,05$). Aus den Abbildungen 27 und 28 geht ferner hervor, dass für $E_{I=0}$ und v_{corr} die Streuung der Werte für alle Legierungen in 1%NaCl, gefolgt von PBS und Serum, am größten war. Eine Abweichung hiervon fand sich für $E_{I=0}$ von FeCrNi in PBS und Serum.

Tab. 4: NiTi: Mittelwerte und Standardabweichung von $E_{i=0}$ [V], i_{corr} [A/cm²] und v_{corr} [μm/y]

NiTi	$E_{i=0}$ [V] vs. SCE	i_{corr} [A/cm ²]	v_{corr} [μm/y]
1%NaCl gesamt	-0,99 (±0,13)	9,64E-06 (±1,92E-06)	9,41E-03 (±1,87E-03)
PBS gesamt	-0,89 (±0,05)	1,33E-05 (±1,78E-06)	1,30E-02 (±1,74E-03)
Serum gesamt	-1,07 (±0,04)	1,07E-05 (±9,39E-07)	1,04E-02 (±9,16E-04)

Tab. 5: FeCrNi: Mittelwerte und Standardabweichung von $E_{i=0}$ [V], i_{corr} [A/cm²] und v_{corr} [μm/y]

FeCrNi	$E_{i=0}$ [V] vs. SCE	i_{corr} [A/cm ²]	v_{corr} [μm/y]
1%NaCl undilatiert	-0,53 (±0,22)	2,68E-05 (±1,57E-05)	2,22E-02 (±1,30E-02)
1%NaCl dilatiert	-0,62 (±0,08)	2,32E-05 (±1,17E-05)	1,92E-02 (±9,66E-03)
1%NaCl gesamt	-0,58 (±0,17)	2,51E-05 (±1,37E-05)	2,08E-02 (±1,14E-02)
PBS undilatiert	-0,74 (±0,14)	1,49E-05 (±1,07E-05)	1,23E-02 (±8,83E-03)
PBS dilatiert	-0,82 (±0,05)	1,03E-05 (±3,62E-06)	8,52E-03 (±3,00E-03)
PBS gesamt	-0,78 (±0,11)	1,26E-05 (±8,16E-06)	1,04E-02 (±6,76E-03)
Serum undilatiert	-0,83 (±0,08)	6,44E-06 (±2,48E-06)	5,33E-03 (±2,05E-03)
Serum dilatiert	-1,02 (±0,09)	8,72E-06 (±1,48E-06)	7,23E-03 (±1,22E-03)
Serum gesamt	-0,92 (±0,13)	7,52E-06 (±2,33E-06)	6,23E-03 (±1,93E-03)

Tab. 6: CoCr: Mittelwerte und Standardabweichung von $E_{i=0}$ [V], i_{corr} [A/cm²] und v_{corr} [μm/y]

CoCr	$E_{i=0}$ [V] vs. SCE	i_{corr} [A/cm ²]	v_{corr} [μm/y]
1%NaCl undilatiert	-0,57 (±0,29)	1,71E-05 (±1,33E-05)	1,68E-02 (±1,31E-02)
1%NaCl dilatiert	-0,37 (±0,35)	2,47E-05 (±3,69E-05)	2,43E-02 (±3,63E-02)
1%NaCl gesamt	-0,47 (±0,33)	2,10E-05 (±2,79E-05)	2,07E-02 (±2,74E-02)
PBS undilatiert	-0,65 (±0,17)	1,26E-05 (±2,33E-06)	1,24E-02 (±2,30E-03)
PBS dilatiert	-0,62 (±0,23)	1,17E-05 (±2,77E-06)	1,15E-02 (±2,72E-03)
PBS gesamt	-0,64 (±0,2)	1,21E-05 (±2,56E-06)	1,20E-02 (±2,52E-03)
Serum undilatiert	-0,80 (±0,13)	9,94E-06 (±2,50E-06)	9,78E-03 (±2,46E-03)
Serum dilatiert	-0,77 (±0,15)	8,41E-06 (±1,44E-06)	8,28E-03 (±1,41E-03)
Serum gesamt	-0,79 (±0,14)	9,20E-06 (±2,16E-06)	9,06E-03 (±2,13E-03)

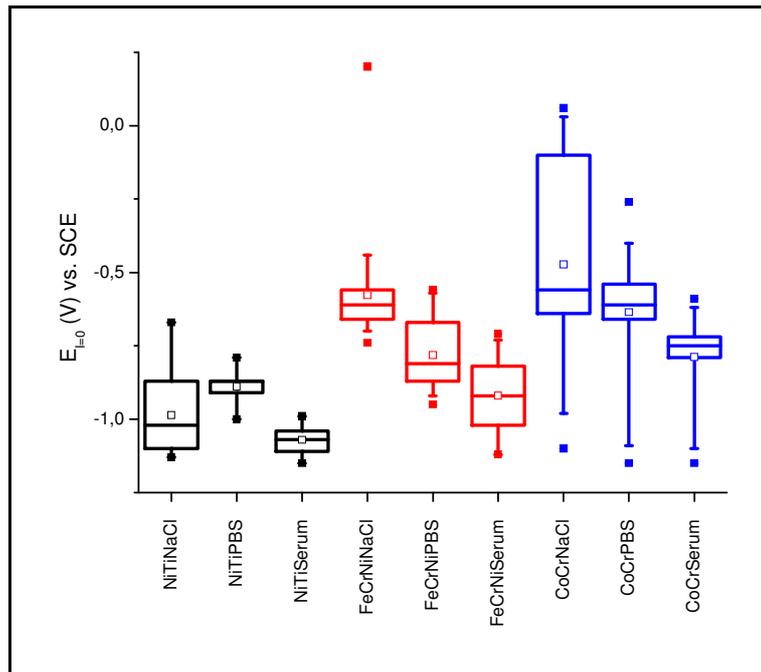


Abb. 27: Übersicht $E_{i=0}$ [V] vs. SCE; angegeben sind die 99., 75., 50., 25. sowie die 1. Perzentile

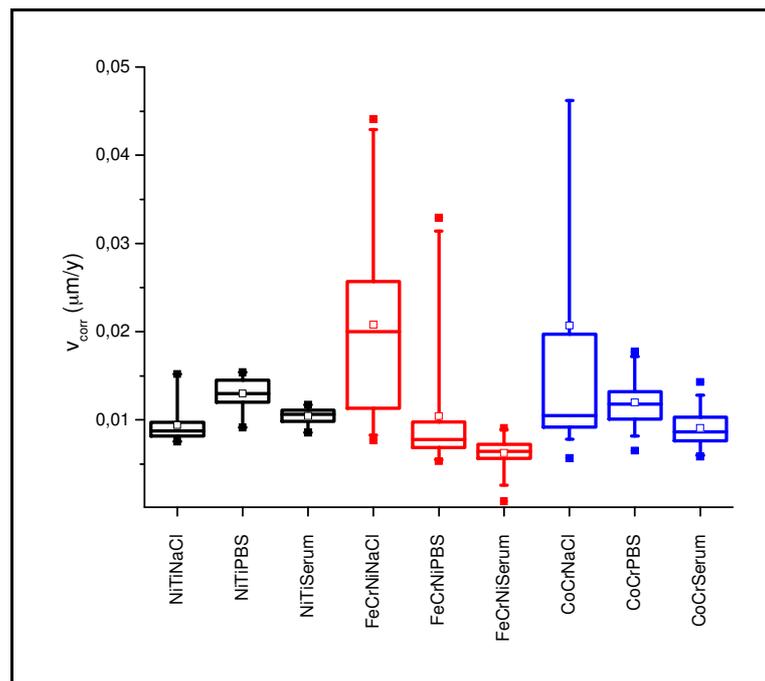


Abb. 28: Übersicht v_{corr} [$\mu\text{m/y}$]; angegeben sind die 99., 75., 50., 25. sowie die 1. Perzentile; die 99. Perzentile für CoCr in 1%NaCl liegt bei 0,146 $\mu\text{m/y}$ und ist nicht abgebildet

7.1.3 Impedanzspektroskopie

Im Weiteren werden die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie systematisch anhand exemplarischer Plots der untersuchten Stents dargestellt. Im Weiteren werden die Legierungen anhand der Parameter ihrer Modellschaltbilder gegenübergestellt.

In den Abbildungen 30 bis 38 auf Seite 58ff findet sich eine Darstellung charakteristischer Nyquist-, Bode 1- und Bode 2- Plots der verschiedenen Material-Elektrolyt- Kombinationen. Alle untersuchten Messstellen wiesen hierbei eine Zeitkonstante sowie ein äquivalentes Schaltbild auf. Dieses entsprach entweder einem ohmschen Widerstand (R_S) in Reihenschaltung mit einem Konstante- Phase- Element (CPE) oder einem zusätzlichen ohmschen Widerstand (R_P) in Parallelschaltung mit dem CPE (siehe Abbildung 29). Ein CPE gleicht einem Kondensator mit dem Unterschied einer infolge von Inhomogenitäten der Oberfläche differierenden Kapazität (C bzw. Capac [F]). Diese Abweichung wird durch den dimensionslosen P- Faktor (CPE- P) ausgedrückt [6]. Das Schaltbild in Abbildung 29 links entsprach den Plots einer Messstelle von NiTi (mit 1%NaCl), sieben von FeCrNi (davon dreimal mit 1%NaCl und viermal mit PBS) sowie einer von CoCr (mit PBS). Messstelle 3 auf Stent S (mit PBS) konnte kein passendes Schaltbild zugeordnet werden. Alle weiteren 35 Stellen entsprachen der Schaltung in Abbildung 29 rechts.



Abb. 29: äquivalente Schaltbilder: links R_S -CPE, rechts R_S -(CPE- R_P)

Nickel- Titan

Die Abbildungen 30 bis 32 auf Seite 58 zeigen exemplarische Plots von NiTi in 1%NaCl, PBS und Serum.

Der Nyquist- Plot von NiTi (siehe Abbildung 30) zeigte weder eindeutig lineare Verläufe im niedrigfrequenten Bereich noch halbkreisförmige Kurven, sondern eine Zwischenform. Im Bode 1- Plot (siehe Abbildung 31) war für alle Elektrolyten ein Maximum in der Phasenverschiebung (Φ [°]) bei Frequenzen zwischen 1 und 4Hz im Sinne kapazitiver Prozesse festzustellen. Für 1%NaCl war diese mit ca. -75° am größten, für Serum mit ca. -60° am geringsten. Im Niedrigfrequenzbereich fanden sich

die größten Impedanzen (Z_{ges} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]). Die Frequenzen mit kleinen Phasenverschiebungen (1- 10kHz) bzw. einer Annäherung von Φ an 0° im Sinne eines dominierenden ohmschen Widerstandes wiesen Impedanzplateaus auf. Dabei näherte sich die PBS- Kurve am stärksten 0° an, gefolgt von Serum und 1%NaCl. Im Bode 2- Plot (siehe Abbildung 32) war ersichtlich, dass die größten Kapazitäten (C bzw. Capac [F]) bei geringen Frequenzen auftraten und anschließend abnahmen. Bei der initialen Frequenz von 0,1Hz wies PBS gefolgt von Serum und 1%NaCl die höchsten Werte auf. Ab ca. 10kHz war kein Unterschied mehr festzustellen und C ging gegen 0F im Sinne einer Prozessdominanz des Lösungswiderstandes im Hochfrequenzbereich.

Eisen- Chrom- Nickel

Exemplarische Plots von FeCrNi in 1%NaCl, PBS und Serum sind in den Abbildungen 33 bis 35 auf Seite 59 dargestellt.

Für FeCrNi fanden sich im Nyquist- Plot annähernd lineare Verläufe (siehe Abbildung 33). Im Bode 1- Plot wies im undilatierten Zustand FeCrNi in 1%NaCl mit -33° bei ca. 10Hz die geringste maximale Phasenverschiebung auf (siehe Abbildung 34 links). Das Maximum von Φ lag für PBS mit -68° bei ca. 0,2Hz sowie für Serum mit -59° bei ca. 8Hz. Die stärkste Annäherung von Φ an 0° fand sich für alle Elektrolytlösungen zwischen 1kHz und 10kHz. Im dilatierten Zustand lag die größte Phasenverschiebung der gezeigten Messstellen für 1%NaCl mit -47° bei ca. 0,8Hz, für PBS mit -58° bei ca. 1,1Hz sowie für Serum mit -65° bei ca. 10Hz (siehe Abbildung 34 rechts). Die Minimalwerte der Phasenverschiebungen lagen wiederum zwischen 1kHz und 10kHz, wobei die Annäherung an 0° für 1%NaCl am stärksten war. Insgesamt waren die größten Impedanzen im niedrigfrequenten Bereich zu finden. Dabei wies Serum, gefolgt von PBS und 1%NaCl, die größten Z_{ges} - Werte auf. Im Bereich der genannten Annäherung von Φ an 0° fanden sich Impedanzplateaus. Im Bode 2- Plot war festzustellen, dass für 1%NaCl die größten, für Serum die kleinsten Kapazitäten im niedrigfrequenten Bereich auftraten (siehe Abbildung 35). Ab ca. 10kHz war kein Unterschied erkennbar und C nahm einen Wert von 0F an. Die gezeigten Unterschiede vor und nach Dilatation sind entsprechend der auftretenden Variabilität der Kurvenverläufe der einzelnen Messstellen zu relativieren.

Kobalt- Chrom

In den Abbildungen 36 bis 38 auf Seite 60 sind exemplarische Plots von CoCr in 1%NaCl, PBS und Serum dargestellt.

Für CoCr zeigte der Nyquist- Plot neben Zwischenformen aus linearen Verläufen und abgeflachten Halbkreisen (siehe Abbildung 36 links) auch Halbkreise mit linearem Anteil in niedrigfrequenten Bereich (siehe Abbildung 36 rechts). Im Bode 1- Plot wiesen im undilatierten und dilatierten Zustand alle Material- Elektrolytkombinationen zwischen 6Hz und 11Hz maximale Phasenverschiebungen auf (siehe Abbildung 37). Diese waren im undilatierten Zustand für PBS mit -67° sowie im Zustand nach Dilatation mit -70° für 1%NaCl am größten und in beiden Fällen mit -63° für Serum am niedrigsten. Die kleinste Phasenverschiebung fand sich im Bereich zwischen 10kHz und 12kHz, wobei sich vor Dilatation Φ für PBS, gefolgt von Serum, am stärksten 0° annäherte. Im dilatierten Zustand galt dies in analoger Weise für 1%NaCl, gefolgt von Serum. Die Impedanzen waren, wie bei den anderen Legierungen, im niedrigfrequenten Bereich am größten. Insgesamt waren die Unterschiede zwischen den verwendeten Elektrolyten geringer als bei NiTi und FeCrNi. Initial war die größte Impedanz für 1%NaCl, die geringste für Serum zu finden. Im Bereich sich andeutender Impedanzplateaus war Z_{ges} jedoch für Serum größer als für 1%NaCl. Im Bode 2- Plot wiesen die mit Serum behandelten Messstellen die größte Kapazität auf (siehe Abbildung 38). Im undilatierten Zustand zeigte PBS initial den geringsten Wert für C, wobei oberhalb von 0,2Hz 1%NaCl geringere Kapazitäten aufwies. Im Zustand nach Dilatation zeigte 1%NaCl die geringste Kapazität über das gesamte Frequenzspektrum. Auch für CoCr gilt die Relativierung der gezeigten Unterschiede im Zustand vor und nach Dilatation durch die Variabilität des Kurvenverlaufs einzelner Messstellen.

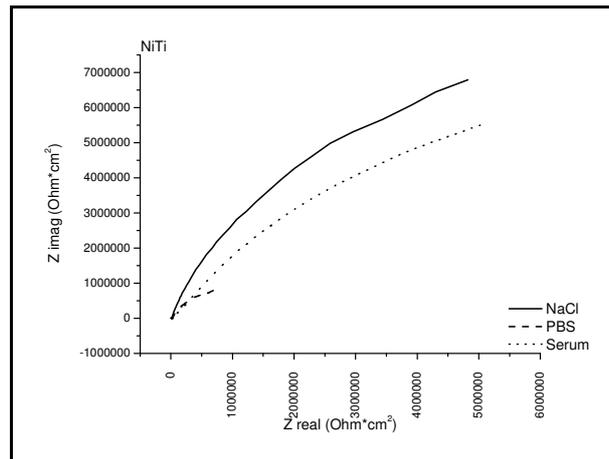


Abb. 30: EIS NiTi mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent K, Ms. 10, 5, 9), Nyquist- Plot

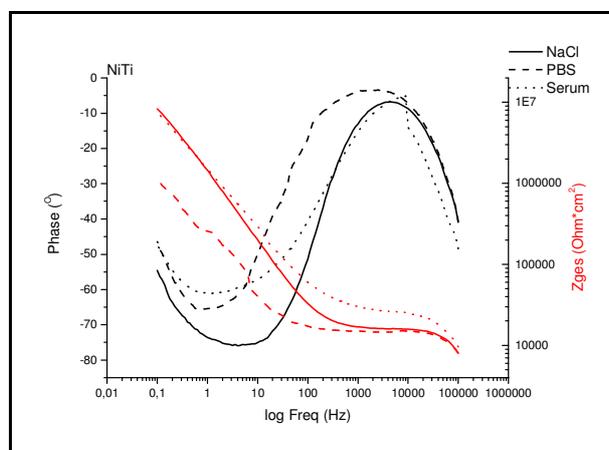


Abb. 31: EIS NiTi mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent K, Ms. 10, 5, 9), Bode 1- Plot

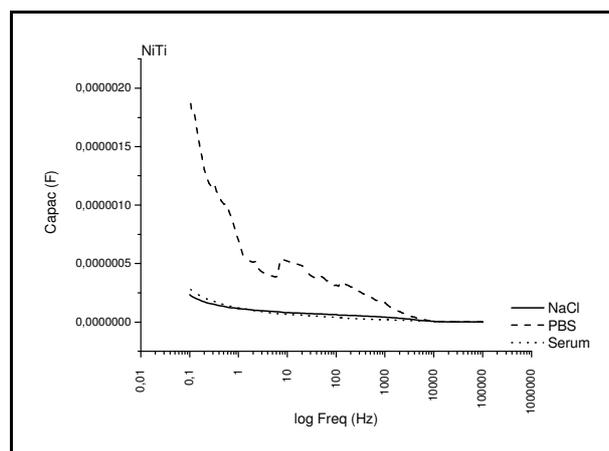


Abb. 32: EIS NiTi mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent K, Ms. 10, 5, 9), Bode 2- Plot

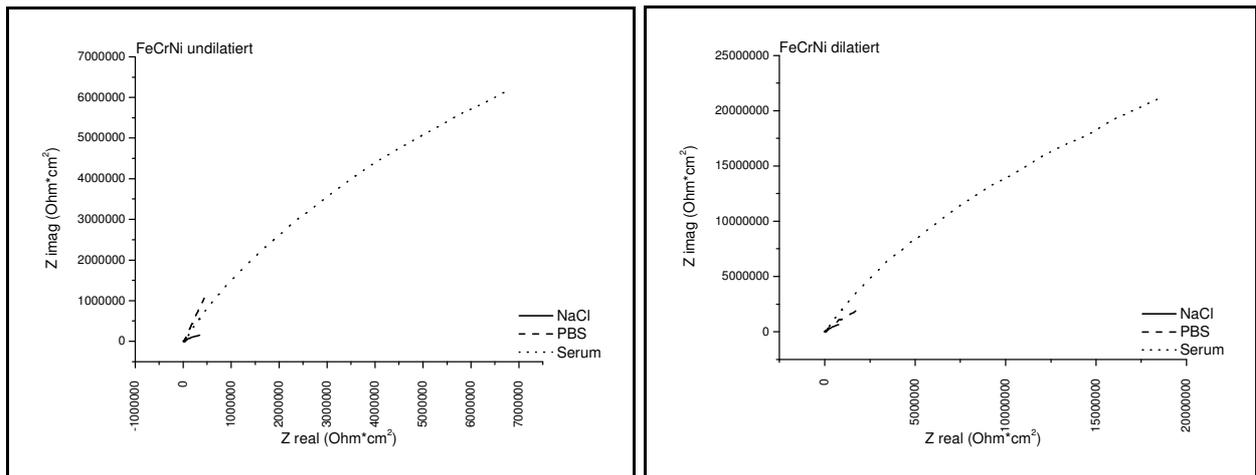


Abb. 33: EIS FeCrNi mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent O, Q, U), links undilatiert (Ms. 1, 3, 3), rechts dilatiert (Ms. 5, 4, 5), Nyquist- Plot

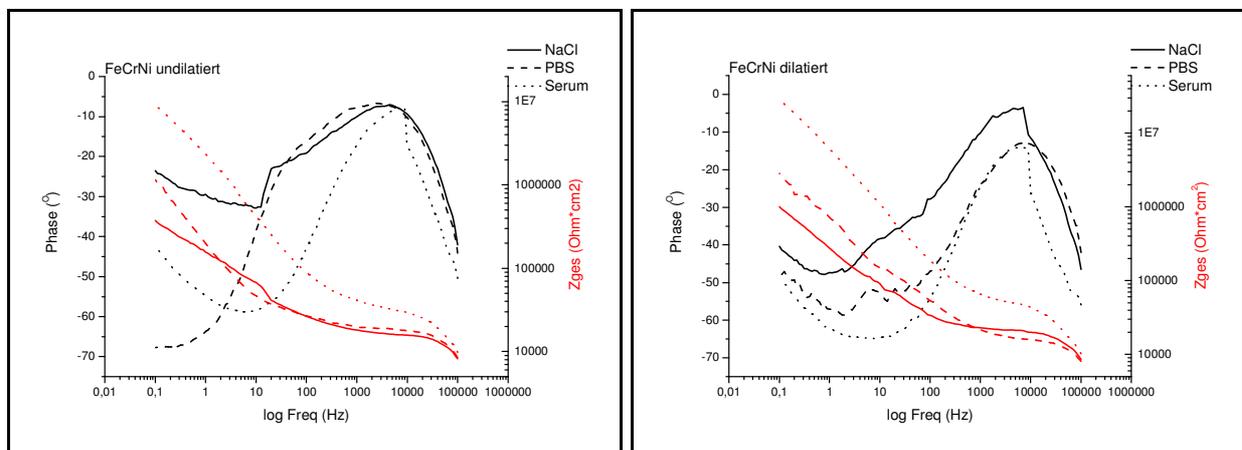


Abb. 34: EIS FeCrNi mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent O, Q, U), links undilatiert (Ms. 1, 3, 3), rechts dilatiert (Ms. 5, 4, 5), Bode 1- Plot

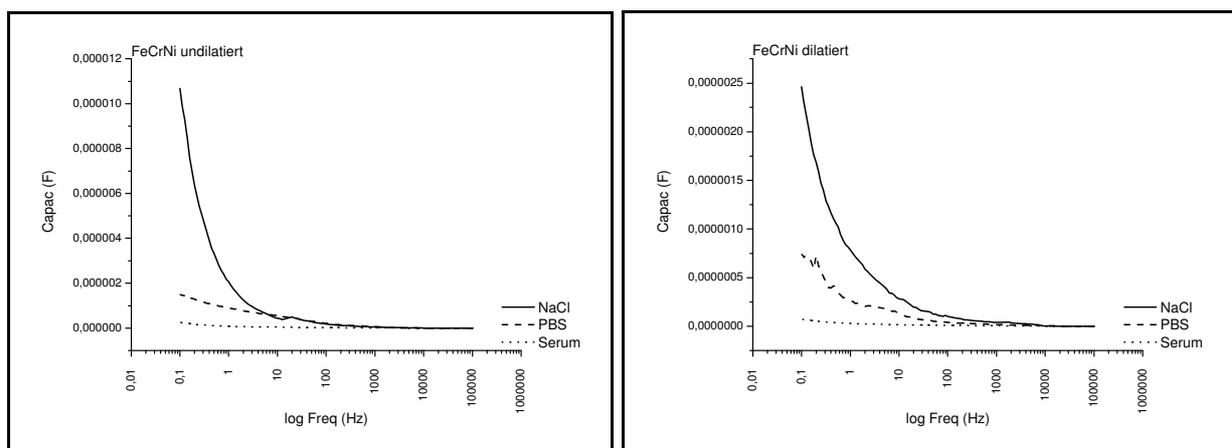


Abb. 35: EIS FeCrNi mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent O, Q, U), links undilatiert (Ms. 1, 3, 3), rechts dilatiert (Ms. 5, 4, 5), Bode 2- Plot

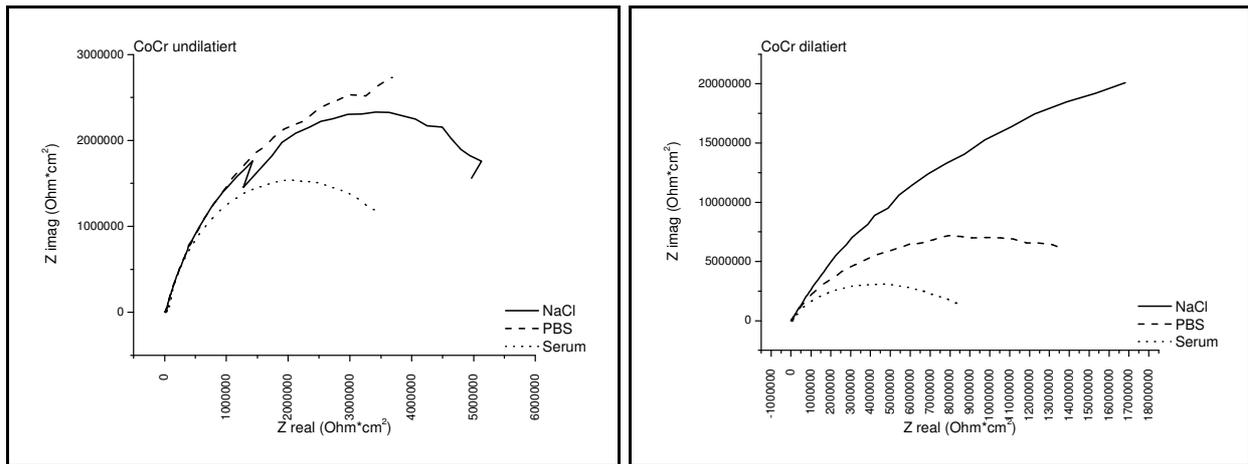


Abb. 36: EIS CoCr mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent R, S, T), links undilatiert (Ms. 3, 1, 2), rechts dilatiert (Ms. 5, 4, 6), Nyquist- Plot

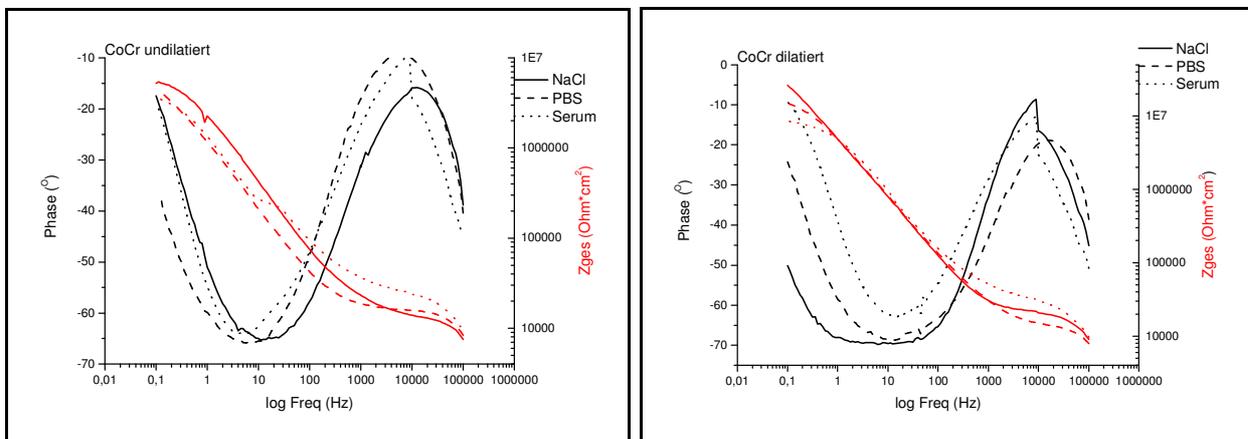


Abb. 37: EIS CoCr mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent R, S, T), links undilatiert (Ms. 3, 1, 2), rechts dilatiert (Ms. 5, 4, 6), Bode 1- Plot

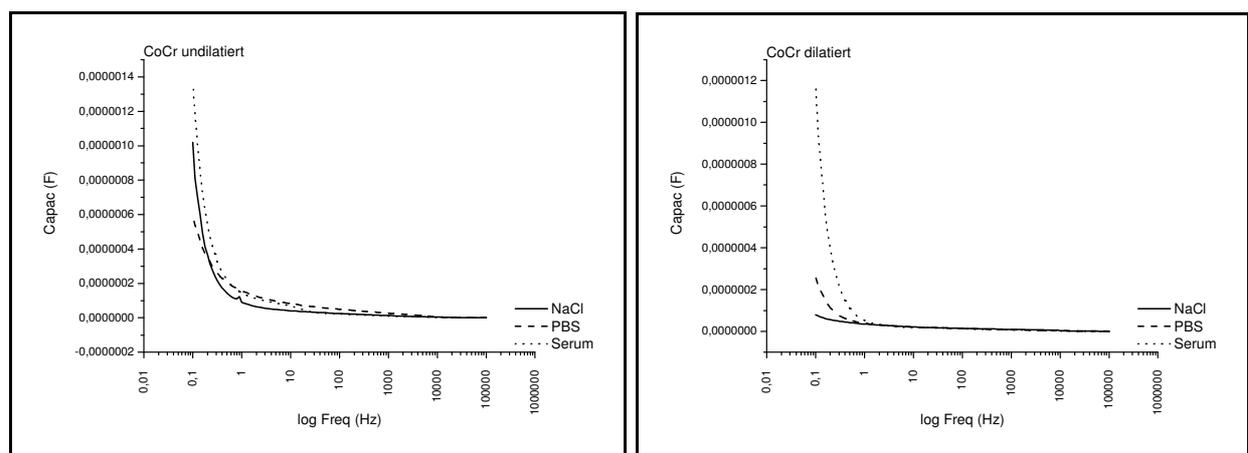


Abb. 38: EIS CoCr mit 1%NaCl, PBS und Serum (Stent R, S, T), links undilatiert (Ms. 3, 1, 2), rechts dilatiert (Ms. 5, 4, 6), Bode 2- Plot

Gegenüberstellung der Legierungen

In den Tabellen 7 bis 9 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Parameter der äquivalenten Schaltbilder angegeben. Die Quantität der Werte und deren Standardabweichung lassen im Gegensatz zur CV eine Betrachtung von FeCrNi und CoCr vor und nach Dilatation nicht sinnvoll erscheinen. Daher werden an dieser Stelle beide Zustände vereinfachend zusammengefasst. R_s entspricht in den betrachteten Schaltbildern dem Lösungswiderstand des jeweiligen Elektrolyten. Im Hochfrequenzbereich dominiert dieser im Sinne eines ohmschen Widerstandes. Das CPE repräsentiert die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht bzw. der Passivschicht. CPE- T [F] gibt dabei die Kapazität des Konstante- Phase- Elements an, während CPE- P als dimensionsloser Faktor den Charakter des Elements beschreibt. 0 entspricht dabei einem Widerstand, 0,5 einer Warburg- Impedanz und 1 einem Kondensator. R_p repräsentiert, sofern im Schaltbild vorhanden, im vorliegenden Fall den Widerstand der Passivschicht bzw. stellt einen Polarisationswiderstand (CTR) dar [6]. Abbildung 39 zeigt ein Box- Plot- Diagramm von CPE- P des Konstante- Phase- Elements. Aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen von CPE- T, R_s und R_p sowie der Standardabweichung der Werte (siehe Tabellen 7 bis 9) wird auf eine entsprechende Darstellung für diese Parameter verzichtet.

Tab. 7: NiTi: Mittelwerte und Standardabweichung von R_s [Ω], CPE- T [F], CPE- P und R_p [Ω]

NiTi	R_s [Ω]	CPE- T [F]	CPE- P	R_p [Ω]
1%NaCl gesamt	18.424 (± 3921)	1,16E-07 ($\pm 3,33E-08$)	0,87 ($\pm 0,05$)	16.041.000 ($\pm 4.934.191$)
PBS gesamt	121 (± 7)	1,12E-04 ($\pm 3,72E-05$)	0,81 ($\pm 0,01$)	23.865 (± 8.024)
Serum gesamt	24.769 (± 1776)	1,56E-07 ($\pm 4,44E-08$)	0,74 ($\pm 0,00$)	26.806.666 ($\pm 5.666.318$)

Tab. 8: FeCrNi: Mittelwerte und Standardabweichung von R_s [Ω], CPE- T [F], CPE- P und R_p [Ω]

FeCrNi	R_s [Ω]	CPE- T [F]	CPE- P	R_p [Ω]
1%NaCl gesamt	141 (± 24)	1,3E-04 ($\pm 9,54E-05$)	0,6 ($\pm 0,12$)	32.413 (± 14.693)
PBS gesamt	127 (± 39)	8,73E-05 ($\pm 5,42E-05$)	0,71 ($\pm 0,14$)	64.794.024 ($\pm 91.508.069$)
Serum gesamt	42.123 (± 6546)	4,78E-08 ($\pm 3,09E-08$)	0,71 ($\pm 0,09$)	90.717.167 ($\pm 79.916.176$)

Tab. 9: CoCr: Mittelwerte und Standardabweichung von R_s [Ω], CPE- T [F], CPE- P und R_p [Ω]

CoCr	R_s [Ω]	CPE- T [F]	CPE- P	R_p [Ω]
1%NaCl gesamt	17.467 (± 3758)	9,92E-08 ($\pm 6,16E-08$)	0,8 ($\pm 0,03$)	29.329.983 (± 38410495)
PBS gesamt	18.925 (± 6654)	9,2E-08 ($\pm 6,7E-08$)	0,78 ($\pm 0,08$)	36.843.700 (± 51490554)
Serum gesamt	36.720 (± 11326)	8,25E-08 ($\pm 4,85E-08$)	0,74 ($\pm 0,06$)	8.558.967 (± 2910708)

Im Weiteren werden die Parameter der Modellschaltbilder in Form ihrer Mittelwerte für die verschiedenen Material- Elektrolyt- Kombinationen dargestellt.

Für die Lösungswiderstände R_S fielen zunächst für die gleichen Elektrolyten verschiedene Mittelwerte auf den unterschiedlichen Stents auf. Ein signifikanter Unterschied von R_S der jeweiligen Lösung zwischen den verwendeten Legierungen wurde nicht erwartet. Zudem wurde eine Zunahme des Widerstands von 1%NaCl über PBS zu Serum angenommen. Letzteres war lediglich für CoCr festzustellen, wobei die Unterschiede zwischen 1%NaCl und Serum ($p=0,006$) sowie zwischen PBS und Serum ($p=0,007$), nicht jedoch für 1%NaCl und PBS ($p=0,5$) statistisch signifikant waren. Für 1%NaCl unterschieden sich NiTi und FeCrNi ($p=0,00003$) sowie FeCrNi und CoCr ($p=0,00001$) signifikant voneinander. Hingegen waren für PBS die Unterschiede zwischen NiTi und CoCr ($p=0,00001$) sowie zwischen FeCrNi und CoCr ($p<0,00001$) signifikant. Für Serum unterschieden sich lediglich die R_S - Werte von NiTi und FeCrNi signifikant ($p=0,007$).

R_P war lediglich in 35 von 45 Messstellen von Bedeutung im Rahmen des Fittings. Eine Überprüfung auf Normalverteilung von R_P war folglich nicht in allen Fällen möglich, da partiell zu wenige Werte zur Verfügung standen. Für NiTi waren signifikante Unterschiede zwischen 1%NaCl und PBS ($p=0,008$) sowie PBS und Serum ($p=0,001$) festzustellen, wobei der größte Wert für Serum gefolgt von 1%NaCl und PBS zu finden war. Für die in den Tabellen 8 und 9 gezeigten Unterschiede von R_P zeigte sich hingegen keine Signifikanz ($p>0,05$). Die größten Widerstände für FeCrNi fanden sich in Serum, gefolgt von PBS und 1%NaCl, wohingegen für CoCr R_P in PBS am größten und in Serum am kleinsten war. Für 1%NaCl konnte zwischen FeCrNi und CoCr im Mittelwert für R_P kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($p=0,064$), während für die Unterschiede beider Materialien gegenüber NiTi eine Signifikanz vorlag ($p<0,05$). Im Falle von PBS unterschieden sich alle Materialien nicht signifikant voneinander ($p>0,05$), während sich für Serum CoCr von NiTi ($p=0,0003$) und von FeCrNi ($p=0,03$) signifikant unterschied.

Für NiTi waren die größten Kapazitäten des CPE für PBS gefolgt von Serum und 1%NaCl zu finden. Dabei war CPE- T für 1%NaCl und PBS ($p=0,006$) sowie für PBS und Serum ($p=0,007$) signifikant unterschiedlich. 1%NaCl wies die größte, Serum die kleinste Kapazität für FeCrNi auf. Hierbei zeigte sich eine Signifikanz für die Unterschiede zwischen 1%NaCl und Serum ($p=0,01$) sowie zwischen PBS und Serum

($p=0,007$). Für CoCr fanden sich analog zu FeCrNi die größten CPE- T- Werte für 1%NaCl gefolgt von PBS und Serum. Die Unterschiede waren indes geringer und nicht statistisch signifikant ($p>0,05$). Bezogen auf 1%NaCl waren die in den Tabellen 7 bis 9 dargestellten Unterschiede zwischen den Legierungen lediglich für FeCrNi und CoCr signifikant ($p=0,01$), wobei Edelstahl die größte und Kobalt- Chrom die kleinste Kapazität des CPE aufwies. Für PBS wies NiTi gefolgt von FeCrNi und CoCr die größten Kapazitäten auf, wobei lediglich eine Signifikanz für den Unterschied zwischen NiTi und CoCr ($p=0,0004$) sowie zwischen FeCrNi und CoCr ($p=0,007$) vorlag. Die Staffelung von CPE- T von groß nach klein in Serum entsprach der Reihenfolge NiTi, CoCr, FeCrNi. Statistisch signifikant war dabei der Unterschied zwischen Nickel- Titan und Edelstahl ($p=0,0008$).

Für NiTi war der P- Faktor des CPE am größten für 1%NaCl und am kleinsten für Serum. Dabei zeigten sich zwischen 1%NaCl und Serum ($p=0,01$) sowie zwischen PBS und Serum ($p=0,0005$) signifikante Unterschiede. Im Falle von FeCrNi fanden sich signifikante Unterschiede für CPE- P zwischen 1%NaCl und Humanserum ($p=0,02$). Dabei lagen die Werte für PBS und Serum in einem ähnlichen Bereich und insgesamt über dem Wert von 1%NaCl. Gefolgt von PBS und Serum wies 1%NaCl für CoCr analog zu NiTi die größten CPE- P- Werte auf, wobei sich lediglich eine statistische Signifikanz für den Unterschied zwischen 1%NaCl und Serum fand. Beim Vergleich der Materialien untereinander fanden sich bezogen auf den P- Faktor für 1%NaCl signifikante Unterschiede zwischen NiTi und FeCrNi ($p=0,007$) sowie zwischen FeCrNi und CoCr ($p=0,002$). NiTi wies gefolgt von CoCr und FeCrNi den größten Wert für Kochsalzlösung auf. Ferner waren für PBS keine signifikanten Unterschiede der Legierungen feststellbar ($p>0,05$). Die Reihenfolge von CPE- P von groß nach klein entsprach der von 1%NaCl. Beim Vergleich der mit Serum behandelten Stellen zeigten NiTi und CoCr gleiche Mittelwerte für CPE- P, wobei FeCrNi einen kleineren P- Faktor aufwies. Dabei war jedoch lediglich der Unterschied zwischen Nickel- Titan und Edelstahl signifikant ($p=0,04$). Das Box- Plot- Diagramm in Abbildung 39 zeigt für FeCrNi eine stärkere Streuung der CPE- P- Werte im Vergleich zu CoCr. Da für NiTi lediglich drei Werte pro Elektrolyt erhalten wurden, ist ein Vergleich hierzu nicht möglich. Weiterhin wird hierdurch eine kleine Streuung vorgetäuscht.

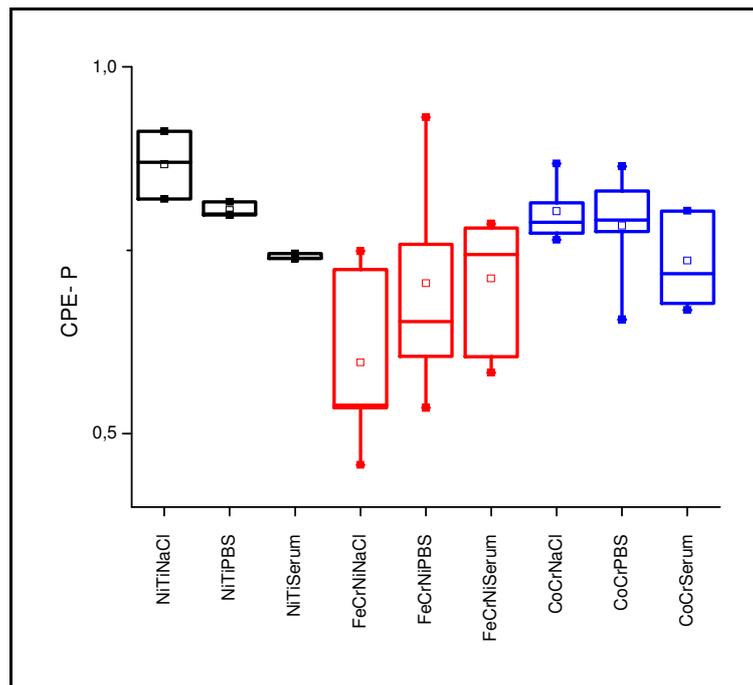


Abb. 39: Übersicht CPE- P; angegeben sind die 99., 75., 50., 25. sowie die 1. Perzentile

7.2 EDX- Analyse

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der exemplarischen EDX- Analyse nativer und behandelter Oberflächen dargestellt und abschließend gegenübergestellt werden. Ergänzend werden REM- Aufnahmen der betreffenden Messstellen angefügt.

7.2.1 Exemplarische EDX- Analyse nativer Oberflächen

In den Tabellen 10 bis 12 sind die ermittelten elementaren Legierungszusammensetzungen im Nativzustand angegeben. Um Veränderungen während der Lagerung durch Luftsauerstoff sowie organische Verunreinigungen auszublenden, wurden Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) vereinfachend nicht berücksichtigt. Die Abbildungen 40 bis 42 auf Seite 65f zeigen REM- Aufnahmen der Stentoberflächen in nativem Zustand.

Insgesamt stellten sich die Oberflächen bei Vergrößerung um das 40fache als homogen und mikroskopisch glatt dar. Bei 73 bis 1900facher Vergrößerung wurden neben Unebenheiten und Mikrorauigkeiten der Oberfläche auch Verunreinigungen auf allen Stents sichtbar (siehe Abbildungen 40 bis 42). Letztere waren jedoch vermutlich nicht herstellungsbedingt, sondern während der Untersuchung bzw. Lagerung im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingetragen worden. Auf dem CoCr- Stent waren zudem bei 1900facher Vergrößerung im Sekundärelektronenbild die Korngrenzen des

Legierungsgefüges erkennbar (siehe Abbildung 42). Im Zustand nach Dilatation fanden sich enge Spalten zwischen benachbarten Streben des FeCrNi- Stents, wie in Abbildung 41 rechts gezeigt.

Tab. 10: NiTi: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%] (Stent K)

Element	Ni	Ti
[at%]	50,80	49,20

Tab. 11: FeCrNi: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%] (Stent O)

Element	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Al
[at%]	62,04	18,74	13,85	1,78	1,69	1,18	0,71

Tab. 12: CoCr: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%] (Stent R)

Element	Co	Cr	Ni	W	Mn
[at%]	55,47	25,11	12,12	5,51	1,79

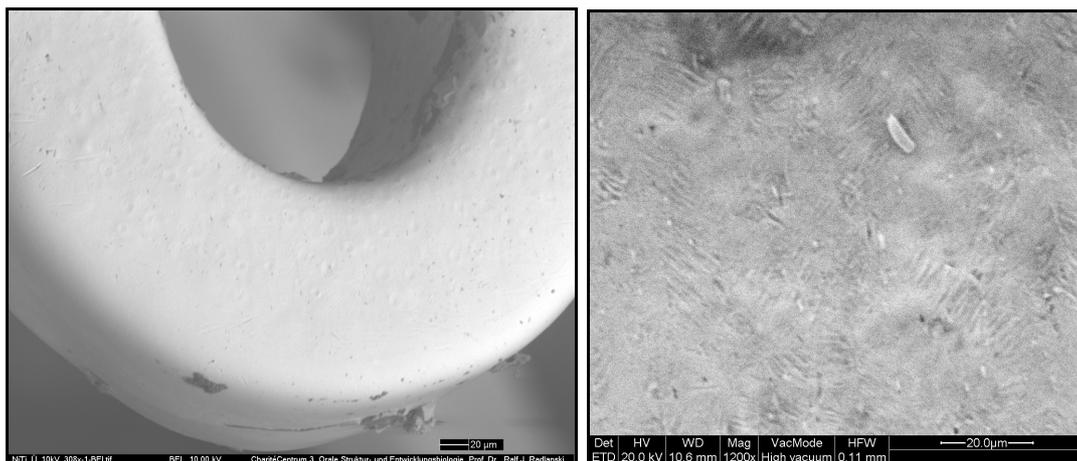


Abb. 40: REM NiTi nativ (Stent K), links: BEI (10kV) 308x, rechts: SEI (20kV) 1200x

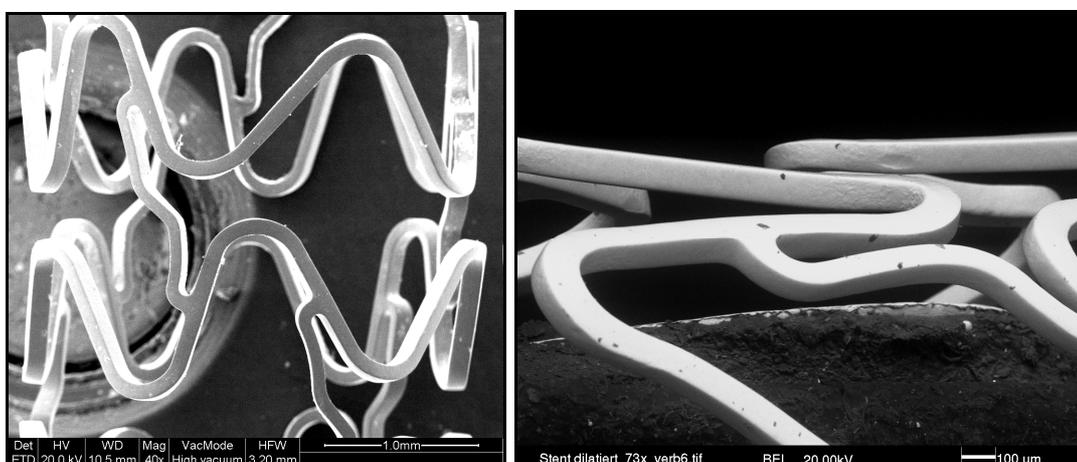


Abb. 41: REM FeCrNi nativ (Stent O dil.), links: links SEI (20kV) 40x, rechts: BEI (20kV) 73x

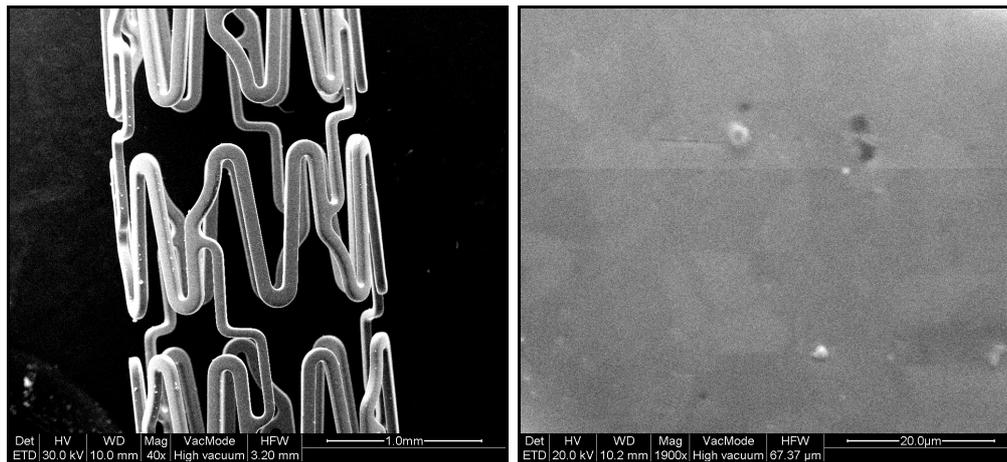


Abb. 42: REM CoCr nativ (Stent R undil.), links: SEI (30kV) 40x, rechts: SEI (20kV) 1900x

7.2.2 Exemplarische EDX- Analyse behandelter Oberflächen

Die Tabellen 13 bis 15 auf Seite 68 stellen die elementaren Zusammensetzungen der untersuchten Stellen im Zustand nach Durchführung der elektrochemischen Messungen dar. Die Abbildungen 43 bis 51 auf Seite 69ff zeigen ausgewählte REM- Aufnahmen.

Nickel- Titan

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von NiTi zeigten keine Korrosionszeichen. Allerdings fand sich für 1%NaCl und PBS auskristallisierter Elektrolyt, wie in den Abbildungen 43 und 44 zu sehen ist. In beiden Lösungen wies NiTi im Vergleich zum nativen Zustand lediglich marginale Veränderungen der Zusammensetzung der Oberfläche auf. Weder Natrium, Chlor, noch Phosphor konnten nachgewiesen werden. Die EDX- Spektren wurden hierbei auf Flächen ohne kristalline Ablagerungen aufgezeichnet. Die mit Humanserum behandelte Messstelle wies hingegen 27,59at% Natrium auf. Dementsprechend waren Ni und Ti im Vergleich zu den anderen Messstellen reduziert, wobei die Reduktion für Titan in stärkerem Maße ausfiel. In dem Spektrum fanden sich zudem Hinweise auf die Anwesenheit der Elemente Schwefel (S) und Calcium (Ca). Allerdings lag der von der Software angegebene potentielle Fehler über dem eigentlichen Prozentanteil, sodass ihr Vorhandensein und die Quantität nicht sicher erfasst werden konnten. Die REM- Aufnahme in Abbildung 45 zeigte analog zu den mikroskopischen Beobachtungen während der Durchführung der Messungen ein Präzipitat aus Serumbestandteilen.

Eisen- Chrom- Nickel

Die behandelte Oberfläche von FeCrNi wies für alle Elektrolytlösungen Reduktionen von Fe, Cr und Ni im Vergleich zu nativem Edelstahl auf. Dabei war der Verlust von Eisen und Chrom für 1%NaCl, die Abreicherung von Nickel für PBS am größten. Für Serum fand sich die geringste Reduktion der drei Elemente, wobei sich Nickel vom Nativzustand lediglich um ca. 0,1at% unterschied. Eine anteilige Zunahme fand sich für Mn, Si und Al. Der Molybdängehalt war nach Behandlung mit 1%NaCl erhöht. Für PBS und Serum war jedoch hiervon abweichend eine Abreicherung festzustellen. Natrium konnte auf allen drei Messstellen nachgewiesen werden. Chlorid war nur auf der mit Kochsalzlösung, Phosphor nur auf der mit PBS behandelten Stelle vorzufinden. Der Chloridanteil von 32,14at% kann dabei nicht vollständig NaCl- Ablagerungen entsprechen, da der Na- Anteil lediglich 12,92at% beträgt. Folglich müssen Chloride, vermutlich vorrangig der angereicherten Elemente, auf der Oberfläche entstanden sein. Wie in Abbildung 46 dargestellt, wies die entsprechende Messstelle (Ms. 1 auf Stent O) nach Durchführung der elektrochemischen Messungen mit 1%NaCl Korrosionszeichen im Sinne von Lochfraß mit angrenzenden Ablagerungen sowie eines größeren kraterförmigen Defekts auf. Dieser dehnte sich über die Hälfte der Streifenbreite aus. Die mit PBS behandelte Stelle zeigte unregelmäßige Ablagerungen (siehe Abbildung 47). Eine Punktanalyse ergab eine Zusammensetzung aus vorrangig Na, K und Cl. Hieraus ergibt sich, dass es sich vermutlich um NaCl und KCl handelte. In der 331fachen Vergrößerung (siehe Abbildung 47 links) war zudem eine kraterförmige Struktur erkennbar. Ob diese in ihrer Tiefenausdehnung das Metall des Stents erfasst oder sich auf die Ablagerungen beschränkt, ist nicht erkennbar. Abbildung 48 zeigt die mit Serum behandelte Messstelle. Auf der rechten Seite ist ein vergrößerter Ausschnitt

Kobalt- Chrom

Für CoCr konnte nach Behandlung mit Kochsalzlösung eine Reduktion von Co bei einer Anreicherung der restlichen Legierungsbestandteile festgestellt werden. Für PBS fand sich eine Abreicherung von Kobalt und Nickel, wohingegen der Gehalt an Cr, W und Mn zunahm. Die oberflächliche Abnahme des Kobaltanteils war für 1%NaCl größer als für PBS. Auf der mit 1%NaCl behandelten Messstelle konnten Na und Cl nachgewiesen werden. Die mit PBS behandelte Stelle wies lediglich Na auf. Das Spektrum zeigte hier Emissionspeaks weiterer Elemente (Chlor (Cl), Phosphor (P), Kalium (K)). Auch hier war der theoretische Fehler größer als der errechnete Anteil.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten für 1%NaCl unregelmäßige Ablagerungen auf der gesamten Messfläche (siehe Abbildung 49). Schollenförmige Rückstände fanden sich auch auf der mit PBS behandelten Stelle (siehe Abbildung 50). Diese bedeckten die Messstelle unvollständig bzw. erschienen partiell abgeplatzt. Die Oberfläche der Stentstrebe wies Korrosionszeichen in Form von Substanzverlusten entlang der Korngrenzen auf. Eine Messstelle, auf welcher elektrochemische Messungen mit Serum durchgeführt worden waren, wurde abschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Abbildung 51 links zeigt ein Serumpräzipitat. Die vergrößerte Darstellung derselben Stelle (siehe Abbildung 51 rechts) ergab nach Entfernung des Präzipitats keine morphologischen Hinweise auf abgelaufene Korrosion.

Tab. 13: NiTi: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%] (Stent K, Ms. 11, 5, 9)

Element [at%] Elektrolyt	Ni	Ti	Na
	1%NaCl	51,57	48,43
PBS	50,92	49,08	-
Serum	45,60	26,31	27,59

Tab. 14: FeCrNi: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%] (Stents O, Q, U, Ms. 1, 1, 2)

Element [at%] Elektrolyt	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Al	Na	Cl	P
	1%NaCl	12,69	6,11	6,65	6,73	16,78	2,68	3,31	12,92	32,14
ohne Na, Cl	23,10	11,12	12,10	12,25	30,54	4,88	6,03	-	-	-
PBS	34,25	12,60	3,99	2,50	0,65	8,77	11,61	23,77	-	1,54
ohne Na, P	44,93	16,53	5,23	3,28	0,85	11,50	15,23	-	-	-
Serum	50,57	13,72	11,75	3,29	0,36	1,84	3,44	14,53	-	-
ohne Na	59,17	16,05	13,75	3,85	0,42	2,15	4,03	-	-	-

Tab. 15: CoCr: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%] (Stents R, S, Ms. 3, 1)

Element [at%] Elektrolyt	Co	Cr	Ni	W	Mn	Na	Cl
	1%NaCl	10,60	14,29	7,04	17,36	5,12	42,10
ohne Na, Cl	19,49	26,27	12,94	31,91	9,41	-	-
PBS	19,86	15,34	5,82	8,63	4,93	44,12	-
ohne Na	36,39	28,11	10,66	15,81	9,03	-	-

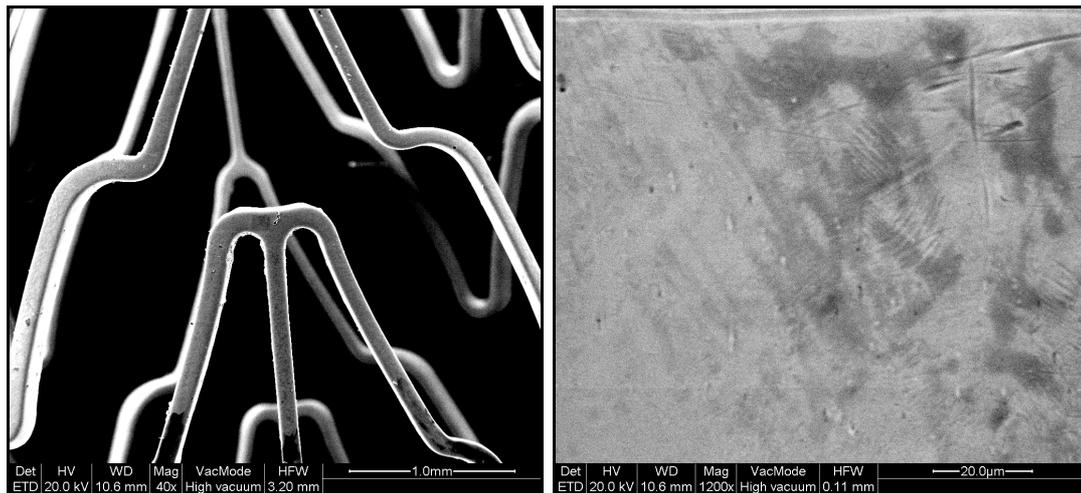


Abb. 43: REM NiTi mit 1%NaCl (Stent K, Ms. 11), links: SEI (20kV) 40x, rechts: SEI (20kV) 1200x

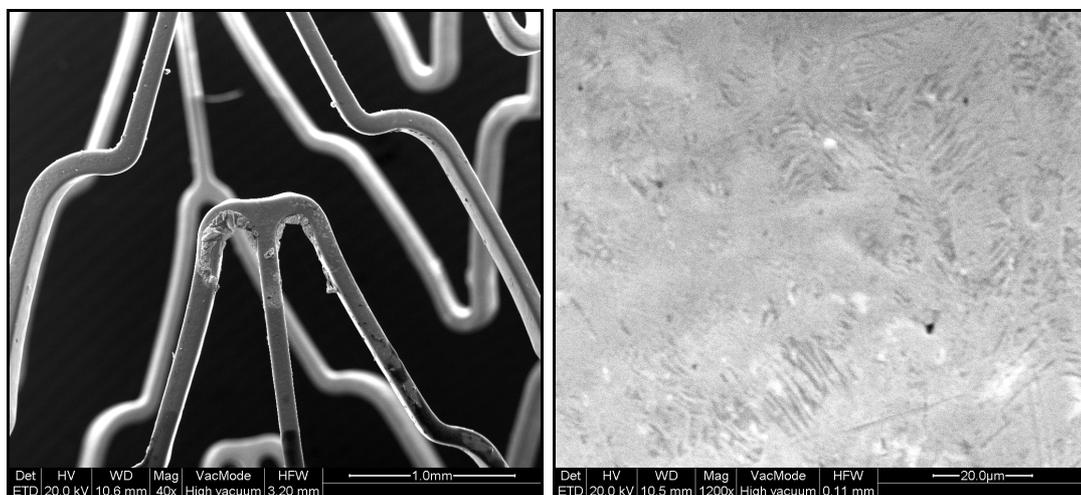


Abb. 44: REM NiTi mit PBS (Stent K, Ms. 5), links: SEI (20kV) 40x, rechts: SEI (20kV) 1200x

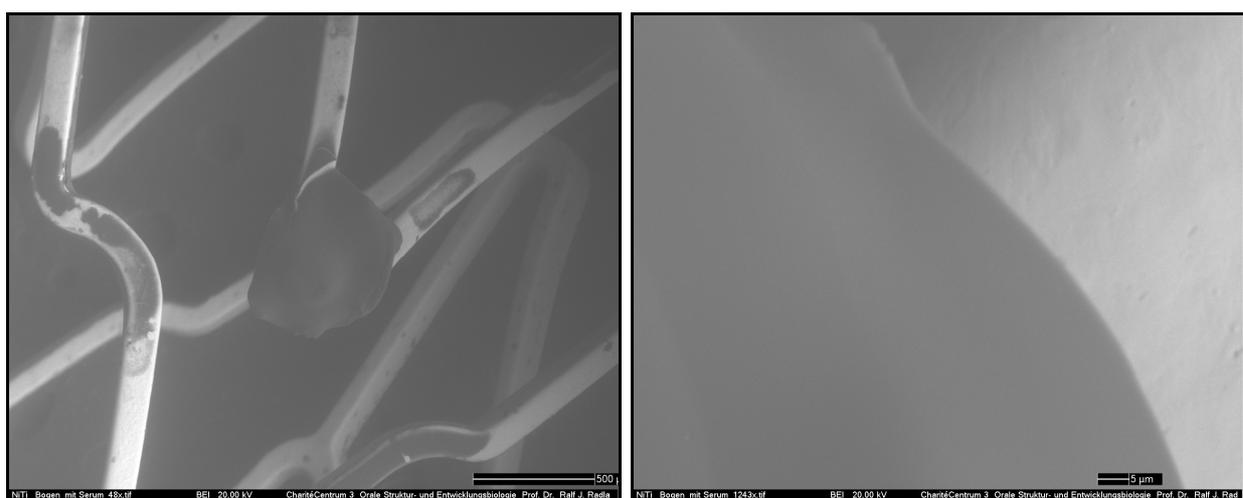


Abb. 45: REM NiTi mit Serum (Stent K, Ms. 9), links: BEI (20kV) 48x, rechts: BEI (20kV) 1243x

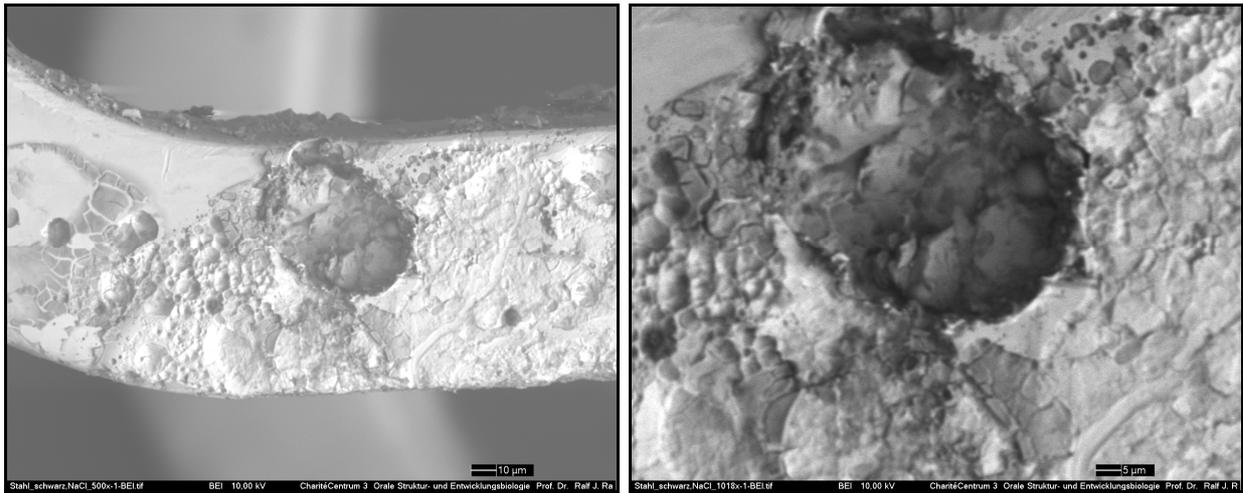


Abb. 46: REM FeCrNi mit 1%NaCl (Stent O, Ms. 1), links: BEI (10kV) 500x, rechts: BEI (10kV) 1018x

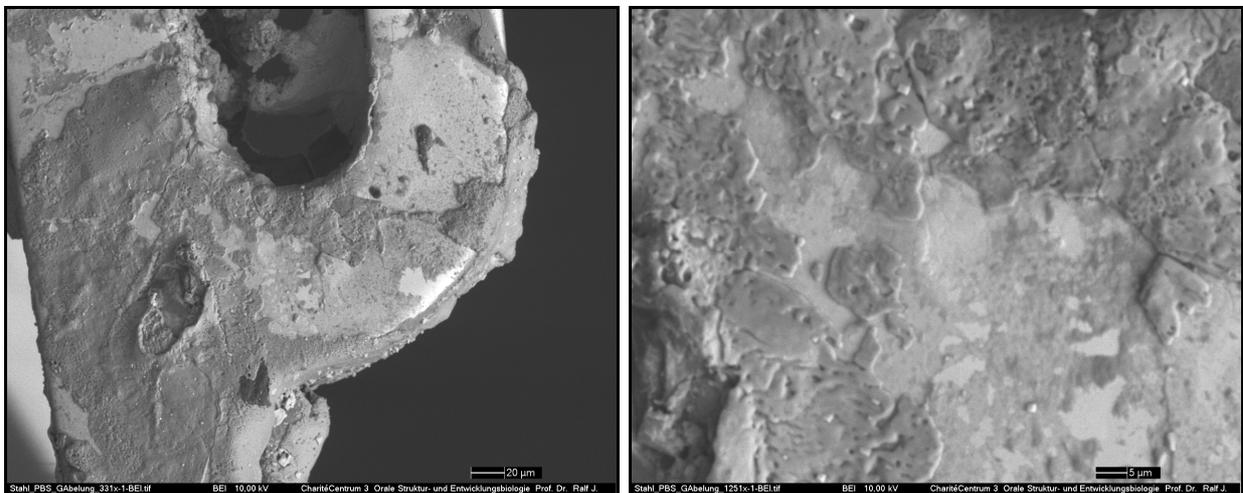


Abb. 47: REM FeCrNi mit PBS (Stent Q, Ms. 1), links: BEI (10kV) 331x, rechts: BEI (10kV) 1251x

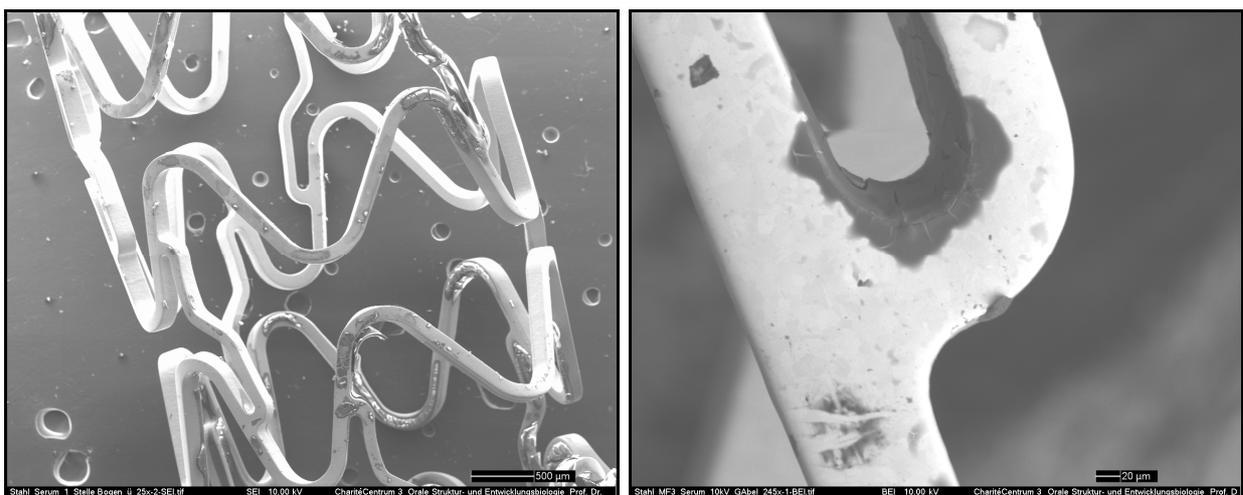


Abb. 48: REM FeCrNi mit Serum (Stent U, Ms. 2), links: SEI (10kV) 25x, rechts: BEI (10kV) 245x

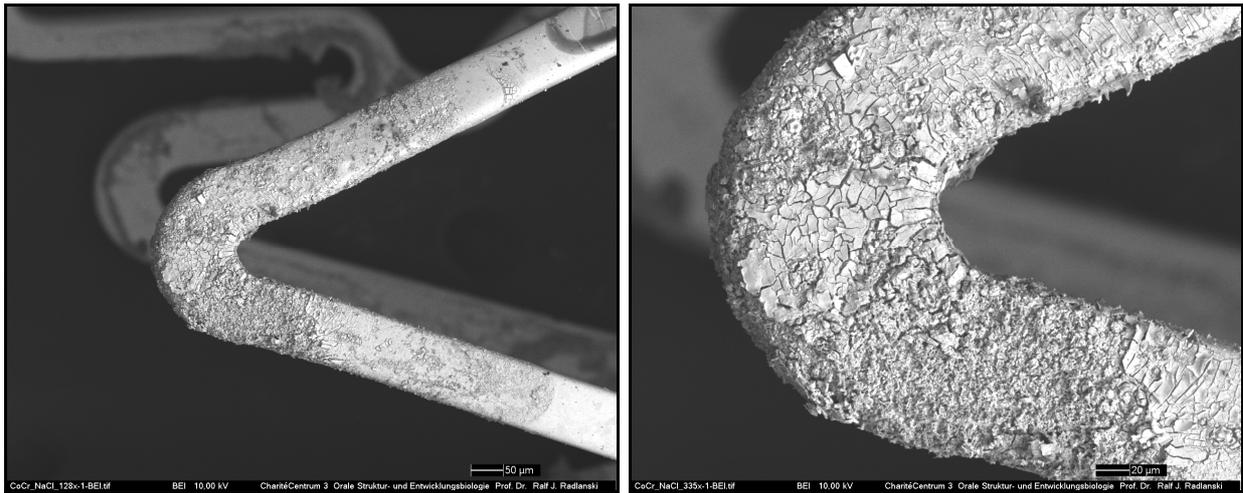


Abb. 49: REM CoCr mit 1%NaCl (Stent R, Ms. 3), links: BEI (10kV) 128x, rechts: BEI (10kV) 335x

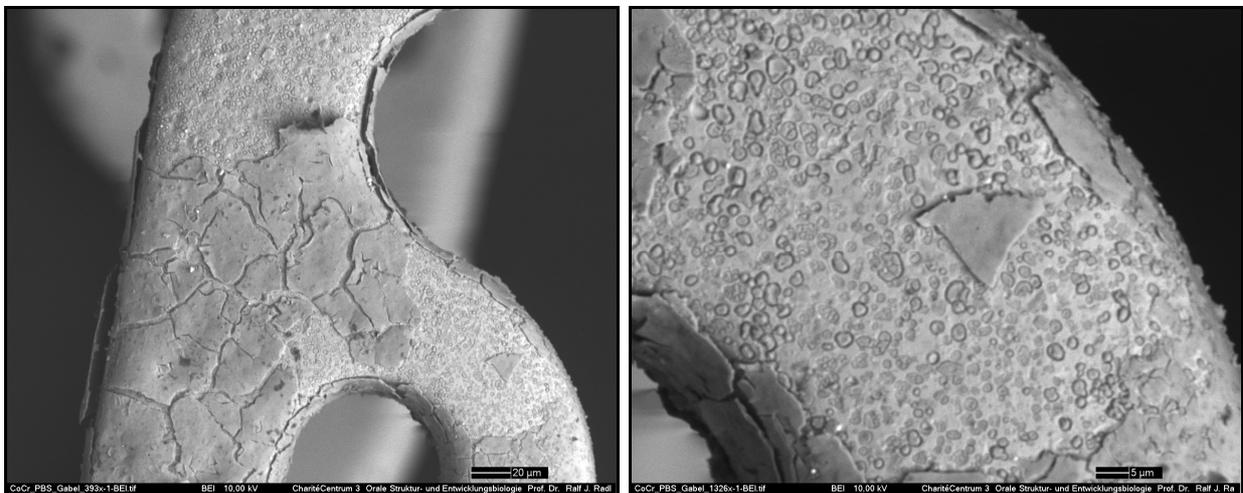


Abb. 50: REM CoCr mit PBS (Stent S, Ms. 1), links: BEI (10kV) 393x, rechts: BEI (10kV) 1326x

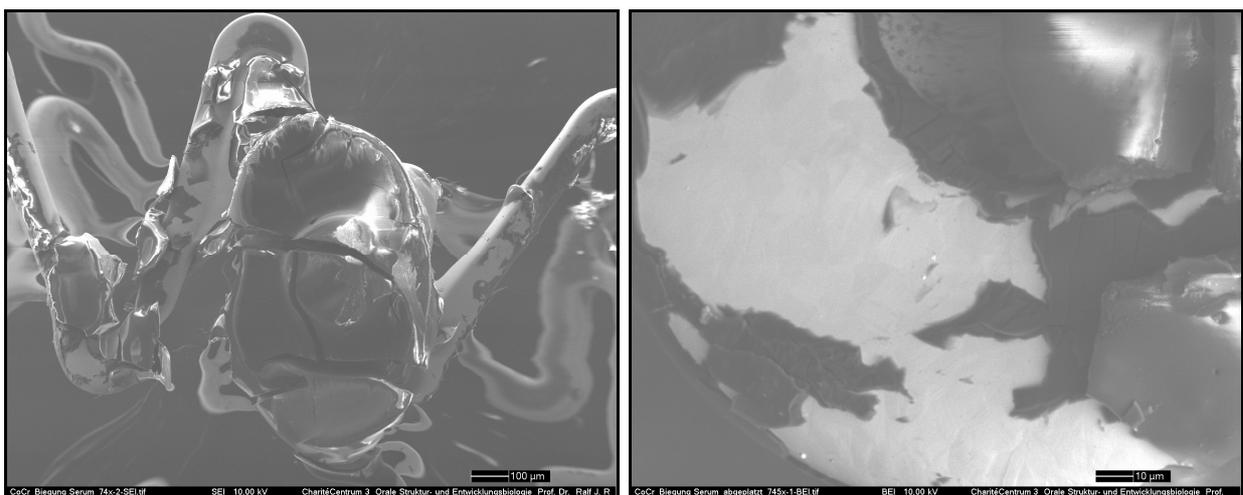


Abb. 51: REM CoCr mit Serum (Stent T, Ms. 1), links: SEI (10kV) 74x, rechts: BEI (10kV) 745x

8. Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Darstellung der möglichen, an Stents auftretenden Korrosionsformen und deren Folgen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden anschließend im Sinne einer Charakterisierung der untersuchten Stents interpretiert und in Bezug zu Ergebnissen anderer Autoren diskutiert. An dieser Stelle sei erneut auf die bereits dargestellte eingeschränkte Vergleichbarkeit elektrochemischer Daten verschiedener Quellen hingewiesen. Eine Bewertung der Eignung des adaptierten MCS für die formulierte Aufgaben- und Zielstellung wird basierend auf der Einordnung der Ergebnisse und der gesammelten praktischen Erfahrung vorgenommen. Optimierungs- bzw. Weiterentwicklungsmöglichkeiten werden hierbei aufgezeigt. Im Zusammenhang mit sich ergebenden weiterführenden Fragestellungen wird ein Ausblick auf weitere Anwendungen des Systems auf dem Gebiet der praktischen Materialprüfung gegeben.

8.1 *Korrosionsformen und deren Auftreten an Stents*

Eine Zusammenstellung der potentiell an Stents auftretenden Formen der Korrosion wurde 2010 von Halwani, Anderson, Brott et al. vorgelegt [23]. Die folgenden Ausführungen orientieren sich hieran und werden eigenen Ergebnissen, sofern korrespondierend, gegenübergestellt.

8.1.1 *Lochfraßkorrosion*

Das Auftreten lokalisierter Korrosion mit Bildung von Mikrolöchern und -kratern wird als Lochfraßkorrosion bezeichnet. Auf Stentoberflächen kann dies die Folge einer Beschädigung der Passivschicht sein, beispielsweise durch mechanische Bearbeitung im Rahmen der Herstellung oder durch Deformation des Stents während der Dilatation. Weitere mögliche Ursachen sind kristalline Inhomogenitäten, Fehlstellungen oder Einschlüsse im Material. Ein aggressives Milieu, welches z.B. Chloridionen enthält, begünstigt das Auftreten von Lochfraßkorrosion, insbesondere wenn sich Ungleichverteilungen reaktiver Ionenspezies ergeben [23]. Mikroskopische Zeichen von Lochfraß fanden sich, wie in Abbildung 46 auf Seite 70 gezeigt, für FeCrNi in 1%NaCl (Stent O, Ms.1). Neben multiplen Mikrolöchern imponierte ein kraterförmiger Defekt mit Ausdehnung über die Hälfte der Stentbreite. Hier ist von einer entsprechenden mechanischen Schwächung auszugehen. Das korrespondierende zyklische Voltamogramm (siehe Abbildung 18 links auf Seite 48) zeigt hierzu passend einen

sukzessiven Verlust der Passivität bis hin zu deren vollständiger Aufhebung über alle Messzyklen. Die Ergebnisse der EDX- Analyse derselben Messstelle (siehe Tabelle 14 auf Seite 68) wiesen, analog zu den bereits erwähnten Untersuchungen von Halwani, Anderson, Brott et al. (2010) [23], eine oberflächliche Abreicherung von Nickel auf. In der vorliegenden Arbeit fand sich ferner für Edelstahl in allen verwendeten Elektrolyten neben Ni eine Reduktion von Fe und Cr. Wie auf Seite 67 dargestellt, deutet der für Messstelle 1 auf Stent O gefundene hohe Chloranteil auf die Bildung von Chloriden der oberflächlich angereicherten Metalle hin (Mn, Mo, Si, Al). Die in Abbildung 50 auf Seite 71 gezeigten Oberflächenalterationen im Korngrenzenbereich des CoCr- Stents in PBS (Stent S, Ms.1) können ebenfalls als Form der Lochfraßkorrosion gewertet werden. Pound fand 2006 an NiTi- Drähten und -Stents keine Anzeichen für das Auftreten von Lochfraß bei Polarisation bis +1V [50]. Dies entspricht den eigenen Ergebnissen, wobei in der vorliegenden Arbeit eine Stabilität über einen größeren Potentialbereich von -1,2V bis +1,5V beobachtet wurde. Hanawa schrieb NiTi jedoch auf Basis von Beobachtungen anderer Autoren an explantierten Stents [27] eine Anfälligkeit für Lochfraßkorrosion zu [3]. Für diesen scheinbaren Widerspruch konnten Untersuchungen, in welchen eine elektrochemische Heterogenität von NiTi- Drähten verschiedener Hersteller gezeigt wurde, einen Erklärungsansatz liefern [69].

8.1.2 Spaltkorrosion

Eng aneinander liegende und somit einen Spalt bildende Flächen stellen in einem elektrochemisch aggressiven Milieu Prädilektionsstellen für Korrosion dar. Hierbei kommt es durch Stagnation des Elektrolyten im Spaltbereich zu einer Abreicherung von Sauerstoff in diesem. Es entsteht ein Belüftungselement mit der Folge ablaufender Korrosion. Das Unterangebot an O₂ hemmt zudem die Repassivierung von Nichtedelmetalllegierungen. Spaltbildung kann hierbei unter anderem durch Appositionen von Kalzifizierungen, eine Überlappung zweier Stents oder zwischen eng aneinander liegenden Streben eines Stents auftreten [23]. Für FeCrNi inklusive 316L ist eine Anfälligkeit für Spaltkorrosion bekannt [87]. Abbildung 41 rechts auf Seite 65 zeigt eine Strebe des Ringelements von Stent O im dilatierten Zustand und einen Konnektor in enger Lagebeziehung. Das Auftreten von Korrosion in diesem Bereich ist denkbar. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch ausschließlich Außenflächen von Stentstreben untersucht, weshalb hierzu keine weitere Aussage möglich ist. Zudem muss angemerkt werden, dass der Stent zwar entsprechend der Herstellerangaben dilatiert wurde,

jedoch der Gegendruck der Gefäßwand im Vergleich zur intravasalen Aufdehnung fehlte. Möglicherweise resultierte hieraus eine Überexpansion.

8.1.3 Galvanische Korrosion

Besteht zwischen zwei Metallen bzw. Legierungen innerhalb der Spannungsreihe der Elemente eine ausreichend große Potentialdifferenz, so kann zwischen ihnen ein Elektronenfluss stattfinden. Dabei wird der edle Reaktionspartner zur Kathode. Das unedlere Metall wird zur Anode, welche im Rahmen der ablaufenden Redoxreaktion einer progressiven Zerstörung unterliegt [23]. Mögliche Konstellationen sind die überlappende Platzierung von Stents aus unterschiedlichen Legierungen, metallische Beschichtungen und das Vorhandensein von Röntgenmarkern. Eine galvanische Kopplung kann jedoch auch innerhalb einer Legierung bzw. eines Werkstücks auftreten, sofern Inhomogenitäten in der elementaren Zusammensetzung lokal ausreichend große Potentialdifferenzen bedingen. In den eigenen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit fanden sich dabei vielfach Hinweise auf ein heterogenes Verhalten der betrachteten Legierungen. Zum einen zeigte die beobachtete Variabilität in den Kurvenverläufen der Voltamogramme Unterschiede zwischen den einzelnen untersuchten Messstellen. Zum anderen deuten die Streuung der Werte bzw. die ermittelten Standardabweichungen der in der CV und EIS erfassten Parameter auf ein uneinheitliches elektrochemisches Verhalten verschiedener Stellen desselben Stents hin. Inhomogenitäten der Legierungen sind als Ursache denkbar. So fand sich beim Vergleich von $E_{I=0}$ jeweils erster Messzyklen in der CV von FeCrNi in 1%NaCl eine maximale Potentialdifferenz von 0,94V vs. SCE zwischen zwei Messflächen desselben Stents. Der Vergleich der korrespondierenden zweiten bis fünften Zyklen zeigte geringere Differenzen. Dies deutet darauf hin, dass die gefundenen Potentialunterschiede dem Nativzustand entsprachen. Su, Shih, Chen et al. hatten 2010 in Ringer- Lösung für CoCr- Drähte Unterschiede von $E_{I=0}$ einzelner Messstellen von bis zu 0,3V vs. SCE gefunden [35]. Beim Vergleich korrespondierender erster Zyklen der vorliegenden Arbeit fand sich auf dem CoCr- Stent mit 1%NaCl eine maximale Nullstrompotentialdifferenz von 0,24V. Venugoparan nahm bereits 1999 ein heterogenes Korrosionsverhalten resultierend aus der Größe und der einzigartigen Geometrie von Stents an, aus welchem sich eine lokal erhöhte Anfälligkeit für Durchbrüche der Passivschicht ergibt [66]. Diese Annahme deckt sich mit den eigenen Ergebnissen, wie dargestellt.

Die generelle Bedeutung galvanischer Korrosion für Stents zeigte sich anhand der Verwendung einer Goldbeschichtung auf 316L. Shih, Shih, Chou et al. 2007 konnten für diese Materialkombination intensive Korrosion infolge der Entstehung eines galvanischen Elements in- vitro zeigen. Hier kam es durch Mikrofrakturen der Goldbeschichtung bei Ballondilatation zur Exposition des Edelstahlkerns mit einem ungünstig großen Gold- Stahl- Flächenverhältnis. Der unedlere Stahl wurde hierbei korrosiv zerstört. Die Ergebnisse wurden von den Autoren als Ursache für die relativ hohe Restenoserate goldbeschichteter Stahlstents in Betracht gezogen [88].

8.2 Folgen von Korrosion

Die potentiellen Folgen der Korrosion von Stents sind vielfältig und reichen von möglichen biologischen Effekten der Korrosionsprodukte bis hin zu Materialversagen, wie bereits eingangs erwähnt.

Die biologische Antwort auf ein Implantatmaterial steht in direkter Verbindung zu dessen Oberflächeneigenschaften [71]. Über die möglichen pathobiochemischen und -physiologischen Folgen von Korrosionsprozessen wurde in den einleitenden Kapiteln bereits mehrfach eingegangen (siehe hierzu S. 5f, S. 7ff und S. 18ff). Grundsätzlich sei an dieser Stelle erneut die Modulation inflammatorischer Prozesse durch Metallionen aufgegriffen. Diese könnte eine Rolle in der multifaktoriellen Genese der Restenose spielen [31]. Hierbei wurde die Hypothese aufgestellt, dass zwischen einer Reduktion der korrosionsbedingten Ionenfreisetzung von Stents durch Elektropolitur ein Zusammenhang zu signifikant reduzierten Restenoseraten im Schweinmodell besteht [89]. Für die mit Hilfe der EDX- Analyse gefundene Abreicherung von Cr und Ni auf dem Edelstahl- sowie von Co, Cr und Ni auf dem Kobalt- Chrom- Stent erscheint in diesem Kontext eine korrosionsbedingte Freisetzung der entsprechenden Ionen in den Elektrolyten wahrscheinlich. Dabei war im Falle von FeCrNi auch in Serum eine oberflächliche Abreicherung der genannten Elemente bei Abwesenheit mikroskopischer Korrosionszeichen festzustellen. Neben den lokalen Folgen einer Ionenfreisetzung sind auch systemische Effekte zu diskutieren. Okazaki und Gotoh gaben 2008 für die Prävalenz einer Sensibilität gegenüber Co, Cr und Ni ca. 10% der Gesamtbevölkerung an. Für Patienten mit funktionstüchtigen metallischen Implantaten lag diese bei ca. 22% und betrug ca. 60% für solche mit Komplikationen jedweder Art [20]. Vor diesem Hintergrund weisen die Ergebnisse auf das grundsätzliche Problempotential permanent inkorporierter metallischer Biomaterialien hin.

Aus werkstoffkundlicher Sicht weisen die zur Herstellung von Stents verwendeten Legierungen zunächst eine ausreichend hohe Zug- und Biegefestigkeit für die Verwendung als Implantatmaterial auf [23]. Dennoch zeigen Berichte über das Auftreten von Stentfrakturen die Präsenz des entsprechenden Problems [90]. Wie Halwani, Anderson, Brott et al. (2010) hieraus schlussfolgerten, sind neben biomechanischen Effekten auch Alterationen der metallischen Werkstoffe durch Korrosion als (Mit-) Ursache denkbar. Lochfraß mit lediglich wenigen Massenprozent Materialverlust kann hierbei zu mechanischem Versagen führen [23]. Daher wird der Lochfraßkorrosion ein besonders hohes Destruktionspotential zugeschrieben [87], [91]. Heintz, Riepe, Birken et al. sahen 2001 in rasterelektronisch beobachteten Löchern und irregulären Substanzdefekten explantierter Stents potentielle Vorläufer eines Materialversagens [27]. Ferner scheint dem Zusammenspiel zyklisch- mechanischen Stresses mit Korrosion eine besondere Bedeutung zuzukommen, wobei korrosionsbedingte Oberflächenalterationen die Anfälligkeit für Materialfrakturen erhöhen und die Ausbreitung von Rissen beschleunigen [23]. So bedingt die Exposition von 316L gegenüber physiologischem Milieu einen Verlust der Ermüdungsresistenz von 18% verglichen mit einer Exposition gegenüber Luft [92]. Die vermutete Ursache liegt in den korrosiven Eigenschaften des Körpermilieus mit den bereits geschilderten Folgen.

8.3 Charakterisierung der untersuchten Stents

Bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften ist von allen untersuchten Legierungen eine möglichst hohe Korrosionsstabilität zu fordern, wie eingangs dargestellt wurde. Liang, Guo und Chen gaben 2006 als Kriterium für medizinisch geeignete Materialien eine Korrosionsgeschwindigkeit von unter $25\mu\text{m}/\text{y}$ an [93]. Fontana und Greene definierten 1978 eine sehr gute und gute Korrosionsresistenz mit v_{corr} zwischen $0,021\text{mm}/\text{y}$ und $0,1\text{mm}/\text{y}$ ($20\mu\text{m}/\text{y}$ bis $100\mu\text{m}/\text{y}$) bzw. $0,1\text{mm}/\text{y}$ und $0,5\text{mm}/\text{y}$ ($100\mu\text{m}/\text{y}$ bis $500\mu\text{m}/\text{y}$) [94]. Für Nickel- Titan- Legierungen liegen experimentell ermittelte Korrosionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungen bei $0,0006\text{mm}/\text{y}$ bis $0,02\text{mm}/\text{y}$ ($0,6\mu\text{m}/\text{y}$ bis $20\mu\text{m}/\text{y}$) [95]. Die eigenen Ergebnisse lagen im Mittel für NiTi in den verwendeten Elektrolyten zwischen $0,009\mu\text{m}/\text{y}$ (1%NaCl) und $0,013\mu\text{m}/\text{y}$ (PBS) und somit unterhalb der genannten Bereiche. Venugoparan ermittelte 1999 in Hanks-Lösung für die Korrosion von NiTi- Stents Geschwindigkeiten von $6,47\pm 2,59\cdot 10^{-6}\text{mm}/\text{y}$ ($\approx 0,006\mu\text{m}/\text{y}$) [66]. Für FeCrNi ergaben sich mit $0,006\mu\text{m}/\text{y}$ (Serum) und $0,021\mu\text{m}/\text{y}$ (1%NaCl) sowie für CoCr mit $0,009\mu\text{m}/\text{y}$ (Serum) und $0,021\mu\text{m}/\text{y}$ (1%NaCl) ebenfalls

Korrosionsgeschwindigkeiten, welche die genannten Grenzen unterschreiten. Dies gilt selbst für die maximale ermittelte Korrosionsgeschwindigkeit eines einzelnen Zyklus in der CV. Diese fand sich mit $0,15\mu\text{m/y}$ für CoCr in 1%NaCl.

Diese Korrosionsstabilität ist bei Nichtedelmetalllegierungen auf die Ausbildung einer stabilen Passivschicht zurückzuführen [23], [96]. Diese besitzt Halbleitereigenschaften. Ihr Durchbruch hat Korrosionsphänomene zur Folge [63]. Die korrosionsprotektive Oxidschicht wird auf Biomaterialien aus NiTi, FeCrNi und CoCr im Regelfall durch elektrochemische Passivierung erzeugt [71]. Dabei weist diese auf Nickel- Titan eine Anreicherung von Ti [30] in unterschiedlichen Oxidationsstufen auf [67] und misst ca. 10nm [30]. Die 3- 4nm dicke oberflächliche Oxidschicht auf Edelstahl, welche sich nach mechanischer Politur in deionisiertem Wasser bildet, besteht aus Oxiden der Elemente Eisen, Chrom, Nickel, Molybdän und Mangan [97]. Die Passivschicht elektrochemisch polierter CoCr(Mo)- Legierungen setzt sich vornehmlich aus Oxiden der Hauptbestandteile Kobalt und Chrom zusammen [3]. Das im Rahmen der EIS am häufigsten modellierte Äquivalenzschaltbild entspricht dem gängigerweise zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen Metallen und Flüssigkeiten genutzten [6]. In Bezug auf die Passivschicht wurde diese demnach mehrheitlich als Konstante- Phase- Element (CPE) im Sinne kapazitiver Eigenschaften in Reihenschaltung zu einem Widerstand beschrieben.

Ein Vergleich der untersuchten Materialien im Nativzustand ist anhand der eigenen Ergebnisse der EIS nicht möglich, da diese nach der CV auf der jeweils selben Messstelle durchgeführt wurde. Das oben diskutierte heterogene elektrochemische Verhalten innerhalb der Legierungen bedingte hierbei vermutlich unterschiedlich stark ausgeprägte Korrosionsprozesse während der zyklischen Polarisation an den verschiedenen untersuchten Stellen eines Stents. Folglich ist denkbar, dass sich durch Inhomogenitäten die Oberflächenzustände nach Durchführung der CV in verstärktem Maße voneinander unterscheiden. Dies wird als mit ursächlich für die in den Plotdiagrammen auf Seite 58ff sowie in den Parametern der Äquivalenzschaltbilder gefundenen Abweichungen innerhalb eines Legierungstyps vermutet.

Anhand der bereits oben erwähnten Korrosionsgeschwindigkeit zeigten sich Unterschiede der untersuchten Stents. Beispielsweise war in 1%NaCl v_{corr} von FeCrNi signifikant höher als von NiTi. Der Mittelwert von CoCr lag ebenfalls über dem von NiTi, jedoch ohne statistische Signifikanz. Dies stimmt mit einer von Thierry und Tabrizian

2003 erstellten Materialübersicht überein, in welcher NiTi und CoCr in- vitro als tendenziell korrosionsresistenter verglichen mit FeCrNi charakterisiert werden [2]. Hanawa wies CoCr ebenfalls eine höhere elektrochemische Stabilität als FeCrNi zu [3]. In beiden Arbeiten erfolgte jedoch keine Angabe der Referenzparameter und Bezugselektrolyten. Bezogen auf v_{corr} konnte ein signifikanter Vorteil von CoCr gegenüber FeCrNi nicht bestätigt werden. In Serum war, von oben Genanntem abweichend, die Korrosionsgeschwindigkeit von CoCr am höchsten, gefolgt von NiTi und FeCrNi. Okazaki gab 2008 für Stentlegierungen an, dass TiO_2 - Schichten dünner und stabiler als Cr_2O_3 - Schichten sind [20]. Hierin liegt vermutlich die höhere Korrosionsgeschwindigkeit von CoCr gegenüber NiTi begründet. Für PBS fand sich eine analoge Abfolge, jedoch unterschieden sich die Legierungen hier nicht signifikant voneinander. Grundsätzlich war fraglich, ob die gezeigten Unterschiede von v_{corr} die Folge von Differenzen in der benetzten Stentoberfläche sein könnten. Prinzipiell gilt dass, je größer die mit Elektrolyt benetzte Fläche ist, desto größer ist der fließende Strom bzw. die Stromdichte bei fälschlicherweise angenommener einheitlicher Messfläche. Folglich wäre auch v_{corr} als von I_{corr} bzw. i_{corr} abhängiger Parameter erhöht. Da jedoch die Korrosionsgeschwindigkeit in ihrer Staffelung nicht mit der Abfolge der Stabendurchmesser korreliert (NiTi > FeCrNi > CoCr), ist ein primärer Einfluss der Benetzungsunterschiede nicht anzunehmen. Jedoch ist die dargestellte Kontaktflächenproblematik für die Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. Ferner zeigten die zyklischen Voltamogramme, dass sich die Kurvenverläufe der drei Legierungen am stärksten in 1%NaCl voneinander unterschieden (siehe Abbildungen 24 bis 26) und insbesondere FeCrNi und CoCr hier am elektrochemisch aktivsten bzw. instabilsten waren. Die abnehmenden Werte für v_{corr} von 1%NaCl über PBS zu Serum waren dabei für FeCrNi signifikant. Für CoCr fand sich die gleiche Staffelung, wenn auch hier nicht alle gefundenen Unterschiede eine statistische Signifikanz aufwiesen. Hierauf basierend wird vermutet, dass die Unterschiede zwischen den betrachteten Stentsystemen am deutlichsten in Medien werden, in welchen die Legierungen am elektrochemisch instabilsten sind. Möglicherweise ist hierbei grundsätzlich, und speziell für die Interpretation oben genannter Staffelung der Legierungen nach ihrer Korrosionsgeschwindigkeit, von Bedeutung, dass nicht alle Materialien in den korrosiven Lösungen ihre Passivität verlieren. Dies gilt für NiTi, wie aus den Abbildungen 24 bis 26 hervorgeht.

Eine vergleichende Charakterisierung der Materialien in Form einer Staffelung entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe der Elemente erfolgte bereits auf den Seiten 41 und 52. Bezogen auf E_{OCP} war in 1%NaCl und PBS Stahl am edelsten und Kobalt- Chrom am unedelsten. In Serum war lediglich Edelstahl als edler verglichen mit Nickel- Titan einzustufen. Die erhaltenen Messwerte für E_{OCP} von NiTi in 1%NaCl und PBS liegen mit $-0,38V$ und $-0,37V$ vs. SCE in einer ähnlichen Größenordnung wie die von Pertile, Silva, Peccin et al. in- vivo am Menschen gemessenen Ruhepotentiale ($-0,334 \pm 0,03V$ vs. SCE) [73]. E_{OCP} in Serum zeigte entgegen der Erwartung eine relative Abweichung ins Anodische. Dies deutet darauf hin, dass Serum unter den verwendeten Lösungen zwar dem physiologischen Milieu des Körpers am nächsten kommt, die erhaltenen Ergebnisse aber nicht notwendigerweise den Verhältnissen in- vivo entsprechen. Die kleine Anzahl zeitstabiler Potentiale und die daraus folgende eingeschränkte Aussagefähigkeit der Werte sind hierbei zu berücksichtigen. In Relation zu den Ergebnissen von Fukushima, Yoneyama, Doi et al. (2006) in physiologischer Kochsalzlösung liegen die ermittelten Ruhepotentiale von NiTi zwischen denen von mechanisch polierten, plättchenförmigen Proben ($-0,425 \pm 0,02V$ vs. SCE) und solchen, die mit verschiedenen Lösungen elektrolytisch geätzt wurden ($-0,231 \pm 0,05V$ bis $-0,01 \pm 0,098V$) [12]. Für Edelstahl liegen Werte für E_{OCP} in Ringer- Lösung von Shih, Shih, Chou et al. (2007) vor. Dabei fanden sich für zuvor unterschiedlich passivierte 316L- Drähte zeitstabile Potentiale zwischen $-0,2V$ und $-0,25V$ vs. SCE [31]. Die in Serum ermittelten Ruhepotentiale liegen mit $-0,21V$ und $-0,24V$ vs. SCE im gleichen Bereich. Su, Shih, Chen et al. fanden 2010 auf CoCr- Drähten in Ringer- Lösung unterschiedliche Verläufe der OCP Kurven, darunter solche mit annähernd zeitstabilen Potentialen zwischen $-0,2V$ und $-0,3V$ vs. SCE [35]. Die eigenen gemessenen Werte für 1%NaCl und PBS liegen weiter anodisch, wobei die Zusammensetzung der Legierungen differiert.

Metalle mit niedrigem Nullstrompotential sind grundsätzlich als vergleichsweise elektrochemisch aktiv und somit korrosionsanfällig zu bezeichnen [69]. Für $E_{I=0}$ ergab sich eine von E_{OCP} abweichende Abfolge der Legierungen entsprechend der Spannungsreihe der Elemente. CoCr war hierbei in allen Elektrolyten am edelsten, NiTi am unedelsten. Jedoch unterschieden sich, wie gezeigt, FeCrNi und CoCr in 1%NaCl nicht statistisch signifikant. Von Venugoparan (1999) liegen Referenzwerte für Stents aus Nickel- Titan und Edelstahl in Hanks- Lösung vor. Dabei ergaben sich für zwei

unterschiedliche Stentdurchmesser $-0,028 \pm 0,052V$ und $-0,018 \pm 0,046V$ vs. SCE für NiTi sowie $-0,142 \pm 0,076V$ und $0,041 \pm 0,006V$ vs. SCE für FeCrNi [98]. Die selbst ermittelten Potentiale liegen in den verwendeten Lösungen weiter anodisch. Su, Shih, Chen et al. gaben 2010 für CoCr- Drähte aus Stents Nullstrompotentiale zwischen $-0,08V$ und $-0,22V$ vs. SCE [35] an. Die Werte des selbst untersuchten CoCr- Stents lagen wiederum weiter im anodischen Bereich, wobei sich die Legierungszusammensetzungen voneinander unterscheiden.

Pound gab 2006 für NiTi- Legierungen in physiologischer Kochsalzlösung eine höhere Korrosionsanfälligkeit als in PBS an [50]. Bezogen auf v_{corr} und $E_{I=0}$ waren die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit gegensätzlich. Obwohl die Unterschiede in den verschiedenen Elektrolyten signifikant waren, ist der untersuchte NiTi- Stent als insgesamt korrosionsresistent bzw. stabil zu bezeichnen, wie aus den Voltamogrammen auf Seite 47 hervorgeht. Für FeCrNi und CoCr entsprachen die oben genannten Ergebnisse bezogen auf die Elektrolytlösungen den Erwartungen. Die untersuchten Stents waren in 1%NaCl elektrochemisch am instabilsten bzw. aktivsten und in Serum am stabilsten bzw. passivsten. Von zentraler Bedeutung für die Korrosion von Legierungen im wässrigen Milieu ist die Cl^- -Konzentration des Elektrolyten [99]. Dies gilt in besonderem Maße für Lochfraß und Spaltkorrosion [100]. Chloridionen sind dabei für den Durchbruch von Passivschichten entscheidend [101]. Demnach wird die Ursache für die vergleichsweise geringe elektrochemische Stabilität von FeCrNi und CoCr in 1%NaCl in dem hohen Chloridgehalt (154mmol/l) gesehen. PBS enthält weniger Cl^- (136,3mmol/l). Zudem ist eine Limitierung von pH- Wert- Veränderungen an der Elektrolyt- Material- Grenzfläche und somit eine korrosionsprotektive Wirkung durch die Phosphatpuffer anzunehmen. Humanserum weist wiederum eine geringere Chloridionenkonzentration auf (ca. 105mmol/l). Auch für Serumproteine sind protektive Effekte denkbar. Adsorbierte Proteine könnten Schichten bilden oder, wie in der vorliegenden Arbeit beobachtet, präzipitieren und somit beispielsweise Ladungstransfers sowie die Diffusion von Ionen inhibieren. Eine positive Auswirkung von Proteinen auf die Korrosionsresistenz metallischer Werkstoffe wird jedoch kontrovers diskutiert. Zunächst beeinflusst die Präsenz organischer und anorganischer Makromoleküle das Korrosionsverhalten passiver Materialien [102]. Einerseits beschrieben Brown und Merritt 1981 eine Inhibition von Korrosionsprozessen durch Serumproteine [103]. Die elektrochemische Stabilität von CoCrMo und Ti- Legierungen,

untersucht durch Contu, Elsener und Bohni (2003), war in Serum höher als in Na_2SO_4 -Lösung [104]. Auf der anderen Seite blockieren Proteine die Ausbildung von Oxidmonoschichten auf Biomaterialien [105]. Zusätzlich nimmt die Korrosionsresistenz von Legierungen unter Zugabe von Proteinen zu Elektrolyten ab [106], sofern diese in Oxidschichten inkorporiert werden [107]. Milosev und Strehblow diskutierten 2000 die Bildung organometallischer Komplexe als ursächlich für die beobachtete verstärkte Löslichkeit von Edelstahl in proteinhaltigen Medien [108].

Basierend auf der Annahme, dass mechanisch belastete bzw. plastisch deformierte Anteile des Strebennetzwerkes von Stents elektrochemisch vulnerabel sind [109], wurde ein Unterschied in der Korrosionsgeschwindigkeit von FeCrNi und CoCr nach Aufdehnung der Stents in allen Elektrolyten erwartet. Dabei sind entsprechend beanspruchte Bereiche wie Spitzen und Winkel anfällig für die Penetration von H^+ -Ionen entlang von Dislokationen im Legierungsgefüge mit der Folge lokaler Versprödung [109]. Dies bestätigte sich lediglich für FeCrNi in Serum, wobei im Zustand nach Dilatation v_{corr} statistisch signifikant erhöht war. Für alle weiteren Material-Elektrolyt-Kombinationen fand sich kein signifikanter Unterschied. Holvoet, Horny, Turgeon et al. nahmen 2010 einen größeren Einfluss plastischer Deformation auf die Korrosionsresistenz für degradierbare im Vergleich zu elektrochemisch inerten Legierungen an [39]. Möglicherweise konnten daher lediglich für die genannte Materialkombination Unterschiede festgestellt werden. Hinzu kommt, dass die Außenflächen der Stentstreben, auf welchen die Messungen erfolgten, vermutlich eine vergleichsweise geringe Belastung und Verformung bei der Dilatation erfahren.

Die mit Hilfe der EDX-Analyse ermittelten elementaren Legierungszusammensetzungen der Stentoberflächen decken sich mit den in einer Übersichtsarbeit von Hanawa (2009) [3] gemachten Angaben. Das auf der mit Serum behandelten Messstelle auf dem NiTi-Stent (K) gefundene Natrium ist vermutlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Bei Wiederholung der Messungen mit 1%NaCl auf Stent K (siehe hierzu S. 28) kam es zu einem Lösungsaustritt. Da die Untersuchungen von NiTi mit allen Elektrolyten an einem Stent durchgeführt wurden, erfolgte hierbei möglicherweise eine Kontamination der zuvor mit Serum behandelten Stelle. Auffällig ist indes der stärker reduzierte oberflächliche Titangehalt im Vergleich zu Nickel. Ein Oberflächenverlust von Ti-Ionen in die Lösung erscheint in Anbetracht der kurzen Kontaktzeit mit der ausgetretenen Kochsalzlösung unwahrscheinlich. Die mit 1%NaCl

und PBS behandelten Flächen wiesen darüber hinaus kein Natrium und lediglich geringe Zunahmen des Nickelgehalts von unter 1at% auf. Denkbar ist gegebenenfalls die Anreicherung von Ni in einer Schicht adsorbierter Proteine. Die in Summe festgestellte Reduktion von Ni und Ti wäre dann wiederum Folge der oben genannten akzidentiellen Benetzung mit 1%NaCl und Ablagerung von Natrium. 2001 hatten Heintz, Riepe, Birken et al. an explantierten NiTi- Stents [27] und Shih, Shih, Chows et al. 2007 an FeCrNi- Drähten [31] in Zusammenhang mit Korrosionsprozessen eine oberflächliche Abreicherung von Nickel mit Hilfe der EDX- Analyse festgestellt. Anhand des untersuchten Nickel- Titan- Stent konnte dies nicht bestätigt werden, was auf die gezeigte elektrochemische Stabilität des untersuchten Materials zurückgeführt wird. Für FeCrNi zeigten sich jedoch analoge Befunde in 1%NaCl und PBS, wobei die Ni-Reduktion in PBS am größten war. Diese korrosionsassoziierte Freisetzung von Ni fand sich ebenso bei CoCr in PBS und deutet an, dass das Problempotential nickelhaltiger Biomaterialien primär an deren elektrochemische Eigenschaften geknüpft ist.

8.4 Kritische Bewertung des adaptierten MCS

Wie bereits im Abschnitt „Ergebnisse“ auf Seite 39ff dargestellt, erwies sich die Anwendung des adaptierten MCS zur elektrochemischen Charakterisierung von Stents unter dem Aspekt der Durchführbarkeit als praktikabel. Die etablierte visuelle Kontrolle während der Messungen in Kombination mit dem Aspirationsmechanismus erhöhte dabei den apparativen und zeitlichen Aufwand, war jedoch notwendig, um Elektrolytaustritte und somit Messabbrüche zu verhindern. Eine Ursache für die Tendenz zum Austritt der Lösungen aus der Elektrodenspitze ist neben dem Kapillareffekt und dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule in der Elektrolytkammer in der Gasentwicklung während der CV zu vermuten. Wie bereits auf Seite 7f im Zusammenhang mit den Grundlagen der Korrosion ausgeführt, kann die kathodische Reaktion zur Entstehung von Wasserstoff führen. Im anodischen Grenzbereich der Polarisation im Rahmen der CV ist die Oxidation von Hydroxylionen zu elementarem Sauerstoff denkbar. Dies würde die mikroskopisch sichtbare Gasentwicklung erklären. Insgesamt war also die beobachtete stärkere Tendenz zu Elektrolytaustritten in den Grenzbereichen der CV möglicherweise eine Folge der erwähnten Entstehung von Gasen mit resultierendem Druckanstieg in der Elektrolytkammer des MCS. Für die weiteren auf Seite 42f beschriebenen mikroskopisch sichtbaren Phänomene an der Metall- Elektrolyt- Kontaktfläche fanden

sich, wie bereits dargestellt, Korrelate in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bzw. der EDX- Analyse. So zeigten Messstellen, die mit 1%NaCl und PBS behandelt worden waren, kristalline Strukturen. Flächen, auf denen Messungen mit Serum durchgeführt worden waren, wiesen adhärente Präzipitate aus Serumbestandteilen auf. Analog zu dem beobachteten Auftreten rostfarbener Verfärbungen während der CV fanden sich Ablagerungen, wie auf Seite 66ff dargestellt, die im gezeigten Fall für FeCrNi mit 1%NaCl vermutlich aus Metallchloriden bestanden.

Für die Durchführung der Messungen des Ruhepotentials erwies sich der Aspirationsmechanismus einerseits im bereits dargestellten Kontext als notwendig, andererseits als nachteilig in Bezug auf das Auftreten der auf Seite 41 beschriebenen Artefakte. Möglicherweise führen Mikroströmungen hierbei zu Veränderungen in der ionalen Verteilung im Elektrolyten an der Materialgrenzfläche. In jedem Fall entspricht die Richtung, in welcher die artifizielle Potentialbeeinflussung stattfindet, einer Störung bzw. Destabilisierung des sich einstellenden Potentials. Hier besteht der Bedarf nach einer technischen Lösung, insbesondere da eine Verlängerung der Messzeit für zukünftige Untersuchungen sinnvoll erscheint, wie die Ergebnisse der OCP-Messungen zeigen. Hieraus ergibt sich eine Verstärkung der Problematik auftretender Elektrolytaustritte und infolge der Aspiration eine zunehmende unerwünschte Beeinflussung des gemessenen Potentials. Grundsätzlich konnte jedoch die Durchführbarkeit des Verfahrens mit dem adaptierten MCS auf Stents gezeigt werden.

Die zyklische Voltametrie zeigte reproduzierbare Ergebnisse. Dabei fanden sich sowohl zwischen den untersuchten Legierungen, als auch zwischen den verwendeten Elektrolyten Unterschiede, für die partiell eine statistische Signifikanz vorlag. Allerdings können im Rahmen der CV grundsätzlich weitere Parameter erfasst werden, wobei insbesondere das Durchbruchpotential E_{db} [V] sowie das Repassivierungspotential E_{Repass} [V] im Rahmen weiterführender Untersuchungen zur Erweiterung der Charakterisierung einbezogen werden könnten.

Bezogen auf die EIS wurde bereits festgestellt, dass die basierend auf den Messergebnissen konstruierten äquivalenten Schaltbilder den üblicherweise zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens einer lösungsbenetzten passivierten Metalloberfläche herangezogenen entsprachen [6]. Insofern war die Charakterisierung mit Hilfe des MCS an dieser Stelle realisierbar. Die hierfür errechneten Parameter waren jedoch im Detail nicht immer klar interpretierbar, wie am Beispiel des

Lösungswiderstandes auf Seite 62 beschrieben. Möglicherweise bedingte die durchgeführte Verkleinerung der Messfläche in Verbindung mit dem verwendeten Potentiostaten, insbesondere im Hochfrequenzbereich der EIS, bisher nicht bekannte Fehlerquellen. In diesem Zusammenhang lassen die Ergebnisse der CV und der EIS im Rahmen einer Weiterentwicklung des adaptierten MCS die Verwendung sensitiverer Messtechnik sinnvoll erscheinen. In den durchgeführten Versuchen traten bei punktuellen Messungen auf Stents, beispielsweise im Rahmen der CV, Stromstärken im Femtoamperebereich auf. Daher wird in der Verwendung eines sensibleren Potentiostaten ein erhebliches Verbesserungspotential der Methode vermutet.

In die Bewertung der Ergebnisse der durchgeführten elektrochemischen Charakterisierungsverfahren muss einbezogen werden, dass lediglich Außenflächen der Stentstreben untersucht wurden. Diese stellen bis zur Ausbildung einer Neointima den Teil des Implantates dar, welcher einem unmittelbaren Gewebekontakt unterliegt. Von weiterem Interesse wäre zum einen die Charakterisierung von Seitenflächen der Streben, da diese durch das Laserschneiden einer zusätzlichen Bearbeitung unterzogen wurden. Ein Einfluss hiervon auf das Korrosionsverhalten wäre insofern denkbar. Zum anderen sind die lumenwärtig liegenden Strebenflächen von Interesse, da diese initial von strömendem Blut umspült werden. Hierdurch könnte die Einstellung von Reaktionsgleichgewichten an der Material- Blut- Grenzfläche im Vergleich zu unbewegten Elektrolytlösungen gestört werden. Möglicherweise basiert die beobachtete Beeinflussung des OCP durch Lösungsaspiration auf einem ähnlichen Prinzip.

Die eingangs formulierte Fragestellung nach der Notwendigkeit der Verwendung komplex zusammengesetzter Medien aufgreifend, wurde bereits festgestellt, dass sich die untersuchten Stents in den verschiedenen Lösungen teils signifikant unterscheiden. Hierbei bleibt jedoch fraglich, ob Elektrolyten, welche in ihrer Zusammensetzung dem physiologischen Milieu am ähnlichsten sind, tatsächlich die Bedingungen in- vivo reflektieren. In Serum erwiesen sich die untersuchten Legierungen mit Ausnahme von NiTi als relativ passiv verglichen mit 1%NaCl und PBS. Der menschliche Körper stellt jedoch eine elektrochemisch aggressive Umgebung für Biomaterialien dar [71]. Insofern bleibt zu prüfen, ob bei Verwendung von Serum als gering korrosives Medium beispielsweise in dynamischen Flussmodellen und in Kombination mit mechanischem Stress diesem Umstand Rechnung getragen werden kann.

Für die Interpretation der Ergebnisse der elektrochemischen Messverfahren erwies sich deren Ergänzung um die EDX- Analyse als hilfreich. So konnte im Zusammenhang mit der häufig problematisierten Verwendung von Nickel in Biomaterialien [8] ,[9], [10], [11], [12], [13], [14], [30] das Auftreten einer oberflächlichen Abreicherung im Sinne einer Nickelfreisetzung assoziiert mit elektrochemischer Aktivität bzw. Korrosionszeichen gezeigt werden. Diese wiederum wurde mit Hilfe des adaptierten MCS suffizient detektiert. Kritisch ist bezüglich der Verwendung der EDX- Analyse anzumerken, dass in Anbetracht der oben genannten Hinweise auf Inhomogenitäten im elektrochemischen Verhalten der untersuchten Stents unklar bleibt, worin diese begründet sind. Eine Möglichkeit hierfür ist eine heterogene elementare Zusammensetzung der Legierungsoberfläche. Diesbezüglich ist in der vorliegenden Arbeit keine Aussage möglich, da lediglich jeweils eine Messstelle pro Legierung als Referenz nativ analysiert wurde. Das Verfahren wurde lediglich orientierend verwendet, um die Interpretation der elektrochemischen Daten zu unterstützen. Im Rahmen weiterführender Untersuchungen empfiehlt sich die Durchführung der EDX- Analyse auf mehreren Messstellen, um über die oben genannte Fragestellung Klarheit zu erlangen. Darüber hinaus stellt die Möglichkeit einer inhomogenen Legierungszusammensetzung eine potentielle Fehlerquelle für die Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit dar, da diese in deren Berechnung eingeht.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich die mit dem adaptierten MCS erhaltenen Resultate gut in den Kontext des aktuellen Kenntnisstands über die Mechanismen der Wechselwirkung elektrochemischer Eigenschaften und der Biokompatibilität metallischer Implantate einfügen. Shih, Shih, Chou et al. kombinierten 2007 elektrochemische Messverfahren (siehe Tabelle 1 auf Seite 11) mit in- und ex-vivo Untersuchungen an Kaninchen und Hunden. Untersucht wurden 316L- Stents mit elektrochemisch erzeugter Passivschicht und amorpher Oxidschicht. Mit linearer Voltametrie konnten keine signifikanten Unterschiede gefunden werden. Elektropolierter Edelstahl zeigte jedoch Zeichen progressiver Lochfraßkorrosion bei Immersion in Ringer- Lösung. Analoge Befunde fanden sich zudem nach vier Wochen in- vivo-Verweildauer. Die EDX- Analyse zeigte, der eigenen Untersuchung entsprechend, eine Nickelabreicherung der Oberfläche. Mit Hilfe einer Röntgenkartierung wurden Fe-, Cr- und Ni- Ionen im angrenzenden Gewebe nachgewiesen. Im ex- vivo Thrombosemodell am Hund wurde ferner ein signifikant höheres Thrombusgewicht für elektropolierten

Stahl festgestellt [31]. Die in der vorliegenden Arbeit an FeCrNi mit Hilfe von REM und EDX gefundenen Korrosionszeichen fügen sich in das beschriebene Bild der Materialeigenschaften ein. Anhand der zyklischen Voltametrie konnten darüber hinaus einige Mechanismen der Korrosion dargestellt werden.

8.5 Weiterführende Fragestellungen und Untersuchungen

Entsprechend der oben aufgezeigten Grenzen des verwendeten Versuchsaufbaus wäre eine weiterführende vergleichende Untersuchung der Strebenseitenflächen sowie der lumenwärtigen Strebenanteile von Interesse. Auch ergibt sich aus der Ergebnisbetrachtung die Frage, was für die gefundenen Inhomogenitäten im elektrochemischen Verhalten innerhalb eines Stents ursächlich ist. In Betracht kommen neben lokalen quantitativen Unterschieden in der Elementarzusammensetzung auch Inhomogenitäten im Legierungsgefüge und der Kristallinität. Als Fehlerquelle bleibt hierbei die nicht einheitlich zu gewährleistende elektrolytbenetzte Fläche zu bedenken.

Eine weitere Annäherung an in- vivo- Bedingungen wäre durch die Applikation mechanischen Stresses in Anlehnung an Lévesque, Hermawan, Dubé et al. (2008) [46] und Saidane, Polizu und Yahia (2007) [110] möglich. Hierzu gehört auch, entsprechend des nachgewiesenen Einflusses von Scherkräften auf die Korrosion von FeCrNi [51] sowie von Unterschieden im Korrosionsverhalten einer MgZnYNd- Legierung zwischen statischem und dynamischem SBF [34], die Verwendung strömender Elektrolytlösungen.

Letztenendes stellt jedoch die Übertragung von Ergebnissen aus in- vitro- Versuchen auf die Verhältnisse in- vivo auch bei einer weiteren Annäherung ein Problem dar. Zytologische Untersuchungen bieten hierbei zunächst eine interessante Möglichkeit, Erkenntnisse über die Relevanz der in- vitro gewonnenen Ergebnisse auf biologischer Ebene zu gewinnen. Inwiefern das adaptierte MCS hierfür lediglich zur elektrochemischen Analytik genutzt werden kann, welche mit zytologischen Versuchen ergänzt bzw. kombiniert wird oder ob eine Integration beider Systeme technisch möglich ist, bleibt zu prüfen. Denkbar wäre beispielsweise die Durchführung elektrochemischer Messungen auf Stents in Zellkulturen.

8.6 Fazit

Die von Müller, Nascimento und Mele gefundenen Unterschiede im elektrochemischen Verhalten von NiTi- Legierungen [69] zeigen die Bedeutung entsprechender Charakterisierungsverfahren. Eine Rahmenvorgabe für die biologische Beurteilung von Medizinprodukten gibt die DIN EN ISO 10993. Statische und dynamische Korrosionstests an Implantaten sind entsprechend ISO 16428 normiert.

Weiterführend zu den etablierten und vielfältig verwendeten Testverfahren konnten mit Hilfe des adaptierten Mini- Cell- Systems die im Abschnitt „Aufgaben und Zielstellung“ formulierten Anforderungen an ein elektrochemisches Charakterisierungsverfahren von Stents erfüllt werden. Dabei fielen partiell Unterschiede zu Ergebnissen aus Untersuchungen an Probekörpern aus Stentlegierungen auf. Hierauf basierend zeigt sich die Notwendigkeit der punktuellen Untersuchung medizinischer Implantate im Endzustand.

Schlussendlich ist festzuhalten, dass seitens der Hersteller die Gewinnung und Bereitstellung von Informationen über die Oberflächeneigenschaften der angebotenen Stentsysteme verbessert werden kann [111]. Das dargestellte Messverfahren stellt einen praktikablen Ansatz für die Entwicklung eines entsprechenden Prüfverfahrens zur elektrochemischen Charakterisierung dar.

9. Zusammenfassung

Stents sind tubuläre, meist metallische Implantate aus einem Strebennetzwerk, welche vorrangig in Blutgefäße zu deren Offenhaltung eingebracht werden.

In Anbetracht der Zahl implantierter Stents wird die geringe Verfügbarkeit von Daten zur Biokompatibilität der verwendeten Materialien kritisiert [2]. Diese ist im Falle metallischer Werkstoffe in besonderem Maße von deren elektrochemischem Verhalten abhängig. Eine biologische Wirkung der Legierungsbestandteile erfordert ihre Freisetzung im Rahmen korrosiver Prozesse. Die elektrochemische Charakterisierung stellt folglich einen Schlüssel für Verständnis und Steuerung der Biokompatibilität metallischer Implantate dar.

Für Stents im Speziellen wurde mit dem Ziel der Erarbeitung einer Charakterisierungsmethode die Notwendigkeit punktueller Untersuchungen auf Oberflächen von Werkstücken im Endzustand abgeleitet.

Das Mini- Cell- System (MCS), ein Instrument der Mikrosystemanalytik, wurde modifiziert und in einen Versuchsaufbau zur Durchführung elektrochemischer Messverfahren auf Stentstreben unter mikroskopischer Kontrolle integriert. Anschließend wurden Ruhepotentiale (OCP) aufgezeichnet sowie zyklische Voltametrien (CV) und Impedanzspektroskopien (EIS) auf Stents aus NiTi, FeCrNi sowie CoCr in 1%NaCl, PBS und Humanserum durchgeführt. Für die dilatierbaren Stents (FeCrNi und CoCr) erfolgten Messungen vor und nach Ballondilatation. Exemplarisch wurden zudem native Oberflächen und ausgewählte Messstellen rasterelektronenmikroskopisch untersucht und mit Hilfe elektronendispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) quantitativ und qualitativ evaluiert.

Die Durchführung der elektrochemischen Messungen erwies sich mit dem MCS als praktikabel. Ein Aspirationsmechanismus konnte das Problem austretenden Elektrolyts eliminieren, die Erdung des Messplatzes über den Potentiostaten verbesserte das Signal- Rausch- Verhältnis. Die OCP- Messungen ergaben für lediglich 15 von 45 Messflächen stabile Potentiale (E_{OCP} [V] vs. SCE) nach vier Minuten. Dabei resultierte entsprechend der Spannungsreihe der Elemente, dass in 1%NaCl und PBS FeCrNi gefolgt von NiTi und CoCr am edelsten war. In Serum war FeCrNi edler als NiTi, wobei CoCr aufgrund fehlender zeitstabiler Potentiale nicht eingeordnet werden konnte. In der CV unterschieden sich die untersuchten Legierungen am stärksten in 1%NaCl, wobei

FeCrNi und CoCr Durchbrüche der Passivschicht aufwiesen und NiTi sich als stabil erwies. In PBS und Serum näherten sich die Strom- Spannungs- Kurven sukzessive an. Für FeCrNi in 1%NaCl war in zwei von sechs Messstellen eine progressive Aktivierung mit finalem Verlust der Passivität zu beobachten. Rasterelektronenmikroskopisch wies eine betreffende Stelle multiple Kavitationen sowie einen größeren kraterförmigen Defekt auf. Die EDX- Analyse zeigte hier eine Reduktion von Fe, Cr und Ni sowie die Präsenz großer Mengen Cl. Anhand des Nullstrompotentials ($E_{I=0}$ [V] vs. SCE) ergab sich eine von E_{OCP} abweichende Staffelung der Legierungen, wobei CoCr am edelsten und NiTi am unedelsten war. Die Unterschiede waren mit Ausnahme von FeCrNi vs. CoCr in 1%NaCl signifikant. Innerhalb der Stents fanden sich zudem Inhomogenitäten. $E_{I=0}$ zweier jeweils erster Zyklen der CV differierte z.B. mit maximal 0,94V zwischen zwei Messstellen für FeCrNi in 1%NaCl. Für die verschiedenen Stentsysteme und Elektrolytlösungen fanden sich ferner teils signifikante Unterschiede in der Korrosionsgeschwindigkeit (v_{corr} [$\mu\text{m}/\text{y}$]). Beispielsweise war in 1%NaCl v_{corr} von FeCrNi ($= 2,08\text{E-}02 \pm 1,14\text{E-}02 \mu\text{m}/\text{y}$) signifikant höher als von NiTi ($= 9,41\text{E-}03 \pm 1,87\text{E-}03 \mu\text{m}/\text{y}$; $p=0,0004$). Insgesamt lag v_{corr} aller untersuchter Legierungen unterhalb der geforderten Grenzwerte für metallische Biomaterialien [93], [94]. Zustandsabhängige Unterschiede fanden sich lediglich für FeCrNi in Serum, wobei v_{corr} nach Dilatation signifikant größer war ($p=0,02$). Die Impedanzspektroskopie zeigte anhand der Modellschaltbilder die typischen Charakteristika passivierter Metalloberflächen in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten [6].

Mit Hilfe des adaptierten MCS gelang die elektrochemische Charakterisierung der untersuchten Stents. Dabei zeigte sich im eingangs dargestellten Kontext, dass elektrochemisch aktive Messflächen mit Passivitätsverlust in den Voltamogrammen mikroskopische Korrosionszeichen und Veränderungen ihrer elementaren Zusammensetzung aufwiesen. Insbesondere die vermutlich freisetzungsbedingte, oberflächliche Reduktion von Ni verdeutlicht in Hinblick auf mögliche Pathologien das Problempotential permanent inkorporierter nickelhaltiger Implantate. In Bezug auf die weiterführende Anwendung des Systems ergaben sich Optionen zu dessen Verbesserung, wie beispielsweise die Verwendung eines sensitiveren Potentiostaten.

Insgesamt stellt das adaptierte MCS, insbesondere bei Weiterentwicklung, ein potentiell geeignetes Instrument für die Gewinnung von Daten zur Biokompatibilität von Stents auf dem Wege der elektrochemischen Analytik dar.

10. Literaturverzeichnis

1. Puel, J., F. Joffre, H. Rousseau, et al., *Endo-protheses coronariennes autoexpansives dans la Prévention des resténoses après angioplastie transluminale*, in *Archives des Maladies du Coeur et des Vaisseaux*. 1987.
2. Thierry, B., M. Tabrizian, *Biocompatibility and biostability of metallic endovascular implants: State of the art and perspectives*. *Journal of Endovascular Therapy*, 2003. 10(4): p. 807-824.
3. Hanawa, T., *Materials for metallic stents*. *Journal of Artificial Organs*, 2009. 12(2): p. 73-79.
4. Bailey, S.R., *DES Design: Theoretical Advantages and Disadvantages of Stent Strut Materials, Design, Thickness, and Surface Characteristics*. *Journal of interventional cardiology*, 2009. 22: p. S3-S17.
5. Bosiers, M., K. Deloose, K. Keirs, et al., *Prevention and Treatment for in-stent restenosis*. *J Cardiovasc Surg (Torino)*, 2010. 51(4): p. 591-8.
6. Moisel, M., M. de Mele, W.-D. Müller, *Biomaterial interface investigated by electrochemical impedance spectroscopy*. *Advanced Engineering Materials*, 2008. 10(10): p. 1-14.
7. Pallero, M.A., M. Talbert Roden, Y.F. Chen, et al., *Stainless Steel Ions Stimulate Increased Thrombospondin-1-Dependent TGF-Beta Activation by Vascular Smooth Muscle Cells: Implications for In-Stent Restenosis*. *Journal of vascular research*, 2009. 47(4): p. 309-322.
8. Shabalovskaya, S.A., H. Tian, J.W. Anderegg, et al., *The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires*. *Biomaterials*, 2009. 30(4): p. 468-477.
9. Diaz, M., P. Sevilla, A.M. Galan, et al., *Evaluation of ion release, cytotoxicity, and platelet adhesion of electrochemical anodized 316 L stainless steel cardiovascular stents*. *Journal of biomedical materials research*, 2008. 87(2): p. 555-61.
10. Haider, W., N. Munroe, C. Pulletikurthi, et al., *A Comparative Biocompatibility Analysis of Ternary Nitinol Alloys*. *Journal of materials engineering and performance*, 2009. 18(5-6): p. 760-764.

11. Haidopoulos, M., S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, et al., *Development of an optimized electrochemical process for subsequent coating of 316 stainless steel for stent applications*. Journal of materials science, 2006. 17(7): p. 647-57.
12. Fukushima, O., T. Yoneyama, H. Doi, et al., *Corrosion resistance and surface characterization of electrolyzed Ti-Ni alloy*. Dental materials journal, 2006. 25(1): p. 151-60.
13. Shih, C.C., C.M. Shih, Y.L. Chen, et al., *Growth inhibition of cultured smooth muscle cells by corrosion products of 316 L stainless steel wire*. Journal of biomedical materials research, 2001. 57(2): p. 200-7.
14. Shih, C.C., S.J. Lin, Y.L. Chen, et al., *The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells*. Journal of biomedical materials research, 2000. 52(2): p. 395-403.
15. Bates, M.C., J.R. Campbell, J.E. Campbell, *Late complication of stent fragmentation related to the "lever-arm effect"*. J Endovasc Ther, 2008. 15(2): p. 224-30.
16. Mazumder, M.M., S. De, S. Trigwell, et al., *Corrosion resistance of polyurethane-coated nitinol cardiovascular stents*. Journal of biomaterials science, 2003. 14(12): p. 1351-62.
17. Müller, W.-D., *Elektrochemische Charakterisierung metallischer Biomaterialien mit Hilfe des Mini- Cell- Systems*. 2008, Charité: Berlin.
18. Windecker, S., I. Mayer, G. De Pasquale, et al., *Stent coating with titanium-nitride-oxide for reduction of neointimal hyperplasia*. Circulation, 2001. 104(8): p. 928-33.
19. ISO-DE, *Korrosion*. 1995.
20. Okazaki, Y., E. Goth, *Metal release from stainless steel, Co-Cr-Mo-Ni-Fe and Ni-Ti alloys in vascular implants*. Corrosion Science, 2008. 50(12): p. 3429-3438.
21. Hanawa, T., *Metal ion release from metal implants*. Mater. Sci. Eng., 2004. 24: p. 745-752.
22. Duerig, T.W., D.E. Tolomeo, M. Wholey, *An overview of superelastic stent design*. Minim Invasive Ther Allied Technol, 2000. 9(3-4): p. 235-46.
23. Halwani, D.O., P.G. Anderson, B.C. Brott, et al., *Surface characterization of explanted endovascular stents: Evidence of in vivo corrosion*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2010. 95B(1): p. 225-238.

24. Wataha, J.C., N.L. O'Dell, B.B. Singh, et al., *Relating nickel- induced tissue inflammation to nickel release in vivo*. J Biomed Mater Research, 2001. 58(1): p. 537-544.
25. Ryhanen, J., E. Niemi, W. Serlo, et al., *Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures*. Journal of biomedical materials research, 1997. 35(4): p. 451-457.
26. Riepe, G., C. Heintz, E. Kaiser, et al., *What can we learn from explanted endovascular devices?* Eur J Vasc Endovasc Surg, 2002. 24(2): p. 117-22.
27. Heintz, C., G. Riepe, L. Birken, et al., *Corroded nitinol wires in explanted aortic endografts: an important mechanism of failure?* J Endovasc Ther, 2001. 8(3): p. 248-53.
28. Cragg, A.H., S.C. Dejong, W.H. Barnhart, et al., *Nitinol Intravascular Stent - Results of Preclinical Evaluation*. Radiology, 1993. 189(3): p. 775-778.
29. Kaiser, E., *Cell- induced corrosion in vitro*, in *Second European Sym Vasc Biomat*. 2002: Hamburg.
30. Stoeckel, D., A. Pelton, T. Duerig, *Self-expanding nitinol stents: material and design considerations*. European radiology, 2004. 14(2): p. 292-301.
31. Shih, C.C., C.M. Shih, K.Y. Chows, et al., *Stability of passivated 316L stainless steel oxide films for cardiovascular stents*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007. 80A(4): p. 861-873.
32. Lu, P., L. Cao, Y. Liu, et al., *Evaluation of magnesium ions release, biocorrosion, and hemocompatibility of MAO/PLLA-modified magnesium alloy WE42*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2011. 96B(1): p. 101-109.
33. Xu, X.H., P. Lu, M.Q. Guo, et al., *Cross-linked gelatin/nanoparticles composite coating on micro-arc oxidation film for corrosion and drug release*. Applied Surface Science, 2010. 256(8): p. 2367-2371.
34. Wang, J., L.G. Wang, S.K. Guan, et al., *Microstructure and corrosion properties of as sub-rapid solidification Mg-Zn-Y-Nd alloy in dynamic simulated body fluid for vascular stent application*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2010. 21(7): p. 2001-2008.
35. Su, Y.Y., C.C. Shih, L.C. Chen, et al., *Heterogeneous surface properties on wallstents*. Surface and Interface Analysis, 2010. 42(2): p. 59-65.

36. Simka, W., M. Kaczmarek, A. Baron-Wiechec, et al., *Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy*. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(7): p. 2437-2441.
37. O'Brien, B.J., J.S. Stinson, S.R. Larsen, et al., *A platinum-chromium steel for cardiovascular stents*. *Biomaterials*, 2010. 31(14): p. 3755-3761.
38. Hermawan, H., P. Prunama, D. Dube, et al., *Fe-Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies*. *Acta biomaterialia*, 2010. 6(2010): p. 1852-1860.
39. Holvoet, S., P. Horny, S. Turgeon, et al., *Characterization of film failures by bismuth electrodeposition-application to thin deformed fluorocarbon films for stent applications*. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(3): p. 1042-1050.
40. Shaulov, Y., R. Okner, Y. Levi, et al., *Poly(methylmethacrylate) grafting onto stainless steel surfaces: application to drug-eluting stents*. *ACS applied materials & interfaces*, 2009. 1(11): p. 2519-28.
41. Nam, N.D., S.H. Lee, J.G. Kim, et al., *Effect of stress on the passivation of Si-DLC coating as stent materials in simulated body environment*. *Diamond and Related Materials*, 2009. 18(9): p. 1145-1151.
42. Levy, Y., N. Tal, G. Tzemach, et al., *Drug-eluting stent with improved durability and controllability properties, obtained via electrocoated adhesive promotion layer*. *Journal of biomedical materials research*, 2009. 91(2): p. 819-30.
43. Wang, G.X., Y. Shen, H. Zhang, et al., *Influence of surface microroughness by plasma deposition and chemical erosion followed by TiO₂ coating upon anticoagulation, hydrophilicity, and corrosion resistance of NiTi alloy stent*. *Journal of biomedical materials research*, 2008. 85(4): p. 1096-102.
44. O'Brien, B.J., J.S. Stinson, D.A. Boismier, et al., *Characterization of an NbTaWZr alloy designed for magnetic resonance angiography compatible stents*. *Biomaterials*, 2008. 29(34): p. 4540-5.
45. Ma, X.X., Y.J. Wang, G.Z. Tang, et al., *New route to form micro-pores on 316L stainless steel surface*. *Applied Surface Science*, 2008. 255(2): p. 371-374.
46. Levesque, J., H. Hermawan, D. Dube, et al., *Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials*. *Acta biomaterialia*, 2008. 4(2): p. 284-95.

47. Lee, S.H., J.G. Kim, H.W. Choi, et al., *Microtensile strain on the corrosion performance of diamond-like carbon coating*. Journal of biomedical materials research, 2008. 85(3): p. 808-14.
48. Hryniewicz, T., R. Rokicki, K. Rokosz, *Co-Cr alloy corrosion behaviour after electropolishing and "magneto-electropolishing" treatments*. Materials Letters, 2008. 62(17-18): p. 3073-3076.
49. Silva, R.A., I.P. Silva, B. Rondot, *Effect of surface treatments on anodic oxide film growth and electrochemical properties of tantalum used for biomedical applications*. Journal of biomaterials applications, 2006. 21(1): p. 93-103.
50. Pound, B.G., *Susceptibility of nitinol to localized corrosion*. Journal of biomedical materials research, 2006. 77(1): p. 185-91.
51. Messer, R.L.W., J. Mickalonis, Y. Adams, et al., *Corrosion rates of stainless steel under shear stress measured by a novel parallel-plate flow chamber*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2006. 76B(2): p. 273-280.
52. Liu, C.L., P.K. Chu, G.Q. Lin, et al., *Anti-corrosion characteristics of nitride-coated AISI 316L stainless steel coronary stents*. Surface & Coatings Technology, 2006. 201(6): p. 2802-2806.
53. Hua, Y.J., C.T. Wang, C.G. Meng, et al., *Effect of nitrogen ion implantation on the structure and corrosion resistance of equiatomic NiTi shape memory alloy*. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2006. 21(4): p. 36-39.
54. Shih, C.M., S.J. Lin, Y.Y. Su, et al., *Amorphous oxide - a platform for drug delivery*. Journal of Controlled Release, 2005. 102(3): p. 539-549.
55. Maguire, P.D., J.A. McLaughlin, T.I.T. Okpalugo, et al., *Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires*. Diamond and Related Materials, 2005. 14(8): p. 1277-1288.
56. Shabalovskaya, S., G. Rondelli, J. Anderegg, et al., *Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: Effects of chemical etching and electropolishing*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2004. 69B(2): p. 223-231.

57. Wiskirchen, J., R. Venugopalan, A.D. Holton, et al., *Radiopaque markers in endovascular stents - Benefit and potential hazards*. *Rofo-Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen und der bildgebenden Verfahren*, 2003. 175(4): p. 484-488.
58. Shabalovskaya, S., G. Rondelli, J. Anderegg, et al., *Effect of chemical etching and aging in boiling water on the corrosion resistance of Nitinol wires with black oxide resulting from manufacturing process*. *Journal of biomedical materials research*, 2003. 66(1): p. 331-40.
59. Liu, J.X., D.Z. Yang, F. Shi, et al., *Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement*. *Thin Solid Films*, 2003. 429(1-2): p. 225-230.
60. Carroll, W.M., M.J. Kelly, *Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments*. *Journal of biomedical materials research*, 2003. 67(4): p. 1123-30.
61. Zhao, X.K., W. Cai, L.C. Zhao, *Corrosion behavior of phosphorus ion-implanted Ni_{50.6}Ti_{49.4} shape memory alloy*. *Surface & Coatings Technology*, 2002. 155(2-3): p. 236-238.
62. Sun, E.X., S. Fine, W.B. Nowak, *Electrochemical behavior of nitinol alloy in Ringer's solution*. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2002. 13(10): p. 959-964.
63. Silva, R.A., M. Walls, B. Rondot, et al., *Electrochemical and microstructural studies of tantalum and its oxide films for biomedical applications in endovascular surgery*. *Journal of materials science*, 2002. 13(5): p. 495-500.
64. O'Brien, B., W.M. Carroll, M.J. Kelly, *Passivation of nitinol wire for vascular implants - a demonstration of the benefits*. *Biomaterials*, 2002. 23(8): p. 1739-1748.
65. van Bommel, K.J.C., A. Friggeri, D. Mateman, et al., *Self-assembled monolayers on gold for the fabrication of radioactive stents*. *Advanced Functional Materials*, 2001. 11(2): p. 140-146.
66. Venugopalan, R., *Corrosion testing of stents: a novel fixture to hold entire device in deployed form and finish*. *Journal of biomedical materials research*, 1999. 48(6): p. 829-32.
67. Trepanier, C., M. Tabrizian, L.H. Yahia, et al., *Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance*. *Journal of biomedical materials research*, 1998. 43(4): p. 433-40.

68. Shih, C.M., C.C. Shih, Y.Y. Su, et al., *In vitro study of drug loading on polymer-free oxide films of metallic implants*. Journal of biomedical materials research, 2005. 75(3): p. 519-29.
69. Müller, W.-D., L. Nascimento, M. Mele, *Electrochemical Assessment of Biomaterial Surfaces Using the Mini- Cell System*, in *V Latin American Congress on Biomaterial Engineering*. 2011: Havanna, Cuba.
70. Shabalovskaya, S., G. Rondelli, V. Itin, et al., *Surface and Corrosion Aspects of NiTi alloys*, in *Third Int. Conference Shape Memory and Superelastic Technologies*. 2000: Pacific Grove, CA, USA.
71. Shabalovskaya, S.A., *Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material*. Bio-medical materials and engineering, 2002. 12(1): p. 69-109.
72. Shih, C.C., S.J. Lin, K.H. Chung, et al., *Increased corrosion resistance of stent materials by converting current surface film of polycrystalline oxide into amorphous oxide*. Journal of biomedical materials research, 2000. 52(2): p. 323-32.
73. Pertile, L.B., P.M. Silva, V.B. Peccin, et al., *In vivo human electrochemical properties of a NiTi-based alloy (Nitinol) used for minimally invasive implants*. Journal of biomedical materials research, 2009. 89(4): p. 1072-8.
74. Raval, A., A. Choubey, C. Engineer, et al., *Development and assessment of 316LVM cardiovascular stents*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004. 386(1-2): p. 331-343.
75. Zhao, H., J. Van Humbeeck, I. De Scheerder, *Surface conditioning of nickel-titanium alloy stents for improving biocompatibility*. Surface Engineering, 2001. 17(6): p. 451-458.
76. Palmaz, J.C., S. Bailey, D. Marton, et al., *Influence of stent design and material composition on procedure outcome*. Journal of Vascular Surgery, 2002. 36(5): p. 1031-1039.
77. B.Braun. *Produktinformation Coroflex® Blue*. 2011 [cited 2011 06.06.2011]; Available from: <http://www.bbraun.de/cps/rde/xchg/bbraun-de/hs.xsl/products.html?id=00020741570000000439&prid=PRID00002589>.
78. B.Braun. *Produktinformation Coroflex® Blue Ultra*. 2011 [cited 2011 06.06.2011]; Available from: <http://www.bbraun.de/cps/rde/xchg/bbraun-de/hs.xsl/products.html?id=00020741570000000439&prid=PRID00006303>.

79. Yang, J.X., F.Z. Cui, I.S. Lee, *Surface Modifications of Magnesium Alloys for Biomedical Applications*. Annals of Biomedical Engineering, 2011. 39(7): p. 1857-1871.
80. Kruger, J., *Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants*, ASTM, Editor. 1979. p. 107-127.
81. B.Braun. *Produktinformation Coroflex®*. 2011 [cited 2011 06.06.2011]; Available from: <http://www.bbraun.de/cps/rde/xchg/bbraun-de/hs.xsl/products.html?id=00020741570000000439&prid=PRID00002588>.
82. Weiss, S., A. Meissner, A. Fischer, *Microstructural changes within similar coronary stents produced from two different austenitic steels*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2009. 2(2): p. 210-6.
83. Hermawan, H., H. Alamdari, D. Mantovani, et al., *Iron-manganese: new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy*. Powder Metallurgy, 2008. 51(1): p. 38-45.
84. Pschyrembel, W., *Pschyrembel Klinisches Wörterbuch*. Vol. 259. 2002, Berlin: de Gruyter.
85. Hantsche, H., *Energy- dispersive X- ray microanalysis- applications, limiting factors and artifacts*. 1981: Berlin.
86. Müller, W.-D., *Beiträge zur Charakterisierung des Aufbaus, der Struktur der Oberfläche, der elektrochemischen Eigenschaften von RuOx+ TiOx)-beschichteten Ti- Elektroden*. 1983: Berlin.
87. Fontana, M., N. Greene, *The Eight Forms of Corrosion*, in *Corrosion Engineering*. 1967, McGraw Hill Inc.: New York.
88. Shih, C., C. Shih, K. Chou, et al., *Electrochemical and SEM evaluation of gold-coated stents in vitro*. J Electrochem Soc, 2007. 154: p. 326-330.
89. de Scheerder, I., J. Sohler, E. Verbeken, et al., *Biocompatibility of coronary stent materials: Effect of electrochemical polishing*. Materwiss Werksttech, 2001. 32: p. 142-148.
90. Scheinert, D., S. Scheinert, J. Sax, et al., *Prevalence and clinical impact of stent fractures after femoropopliteal stenting*. J Am Cardiol, 2005. 45: p. 312-315.
91. *Corrosion*, in *ASM Handbook*. 1987, ASM International: Ohio.
92. Morita, M., T. Sasada, H. Hayashi, et al., *The corrosion fatigue properties of surgical implants in a living body*. J Biomed Mater Research, 1988. 22: p. 529-540.

93. Liang, C., L. Guo, W. Chen, [*Measurement of low corrosion rate of coronary stents-made of 316L and 317L stainless steel*]. Journal of biomedical engineering, 2006. 23(4): p. 829-31.
94. Fontana, M., N. Greene, *Corrosion Engineering*. 1978, New York: Mc Graw- Hill.
95. Vandekerckhove, R., E. Temmerman, *Electrochemical research on the corrosion of shape memory NiTi*, in *Proc. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies*. 1999: Antwerpen, Belgium.
96. Gotman, I., *Characteristics of metals used in implants*. Journal of endourology / Endourological Society, 1997. 11(6): p. 383-9.
97. Hanawa, T., S. Hiromoto, A. Yamamoto, et al., *XPS characterization of the surface oxide film of 316L stainless steel samples that were located in quasi-biological environments*. Mater Trans, 2002. 43: p. 3088- 3092.
98. Hehrlein, C., M. Zimmermann, J. Metz, et al., *Influence of surface texture and charge on the biocompatibility of endovascular stents*. Coronary artery disease, 1995. 6(7): p. 581-6.
99. Hwang, W., K. Kim, W. Seo, *Pitting corrosion of TiNi shape memory alloy in deaerated solution*, in *13th Int Corrosion Congress*. 1994, NACE International: Houston, TX.
100. Burstein, G., *The effects of anions on the behaviours of scratches iron electrodes in aqueous solution*. Corrosion Science, 1980. 20: p. 1143- 1155.
101. Leclerc, M., *Surgical implants*, in *Corrosion*. 2000, Butterworth- Heinemann: Oxford. p. 164- 180.
102. Clark, G., D. Williams, *The effects of proteins on metallic corrosion*. J Biomed Mater Research, 1982. 16: p. 125- 134.
103. Brown, S., K. Merritt, *Fretting corrosion in saline and serum*. J Biomed Mater Research, 1981. 15: p. 479.
104. Contu, F., B. Elsener, H. Bohni, *Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulfate by electrochemical impedance spectroscopy*. J Biomed Mater Research, 2003. 67: p. 246- 254.
105. Cabilio, N., S. Omanovic, S. Roscoe, *Electrochemical studies of the effect of temperature and pH on the adsorption of alpha- lactalbumin an Pt*. Langmuir, 2000. 16: p. 8480.
106. Omanovic, S., S. Roscoe, *Electrochemical studies of the adsorption behaviour of bovine serum albumin on stainless steel*. Langmuir, 1999. 15: p. 8315.

107. Rondelli, G., P. Torricelli, M. Fini, et al., *in vitro corrosion study by EIS of an equiatomic NiTi alloy and an implant quality AISI 316 stainless steel*. J Biomed Mater Research, 2006. 79: p. 320- 4.
108. Milosev, I., H. Strehblow, *The behaviour of stainless steels in physiological solution containing complexing agent studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. J Biomed Mater Research, 2000. 52: p. 404- 412.
109. Kruger, J., *Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants*, in *ASTM STP 684*. 1979. p. 107- 127.
110. Saidane, K., S. Polizu, L.H. Yahia, *Accelerated fatigue behavior and mechano-physical characterizations of in vitro physiological simulation of nitinol stents*. Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics, 2007. 5(2): p. 117-124.
111. Major, A., R. Guidoin, G. Soulez, et al., *Implant degradation and poor healing after endovascular repair of abdominal aortic aneurysms: an analysis of explanted stent-grafts*. J Endovasc Ther, 2006. 13(4): p. 457-67.

11. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Stentstrebe FeCrNi, Rasterelektronenmikroskop.....	19
Abb. 2: Übersicht Messplatz	25
Abb. 3: Aspirationsmechanismus schematisch	26
Abb. 4: NiTi- Stent mit 1%NaCl, Auflichtmikroskop.....	26
Abb. 5: CoCr- Stent, Auflichtmikroskop.....	28
Abb. 6: Schematischer Aufbau des MCS (nach Müller 2008 [17])	30
Abb. 7: Bestandteile des MCS (nach Müller 2008 [17])	30
Abb. 8: Exemplarische OCP- Kurve eines FeCrNi- Stents mit PBS.....	33
Abb. 9: Exemplarische CV- Kurven eines FeCrNi- Stents mit PBS.....	34
Abb. 10: Graphische Auswertung der CV	35
Abb. 11: Exemplarische EIS- Kurven eines FeCrNi- Stents mit PBS.....	36
Abb. 12: EDX- Spektrum NiTi nativ	38
Abb. 13: OCP NiTi mit 1%NaCl.....	40
Abb. 14: OCP FeCrNi mit PBS.....	42
Abb. 15: CV NiTi mit 1%NaCl	47
Abb. 16: CV NiTi mit PBS	47
Abb. 17: CV NiTi mit Serum	47
Abb. 18: CV FeCrNi mit 1%NaCl	48
Abb. 19: CV FeCrNi mit PBS	48
Abb. 20: CV FeCrNi mit Serum	48
Abb. 21: CV CoCr mit 1%NaCl	49
Abb. 22: CV CoCr mit PBS	49
Abb. 23: CV CoCr mit Serum.....	49
Abb. 24: CV NiTi, FeCrNi und CoCr mit 1%NaCl.....	50
Abb. 25: CV NiTi, FeCrNi und CoCr mit PBS.....	50

Abb. 26: CV NiTi, FeCrNi und CoCr mit Serum	50
Abb. 27: Übersicht $E_{I=0}$ [V] vs. SCE	54
Abb. 28: Übersicht v_{corr} [$\mu\text{m/y}$].....	54
Abb. 29: Äquivalente Schaltbilder	55
Abb. 30: EIS NiTi mit 1%NaCl, PBS und Serum, Nyquist- Plot.....	58
Abb. 31: EIS NiTi mit 1%NaCl, PBS und Serum, Bode 1- Plot	58
Abb. 32: EIS NiTi mit 1%NaCl, PBS und Serum, Bode 2- Plot	58
Abb. 33: EIS FeCrNi mit 1%NaCl, PBS und Serum, Nyquist- Plot.....	59
Abb. 34: EIS FeCrNi mit 1%NaCl, PBS und Serum, Bode 1- Plot	59
Abb. 35: EIS FeCrNi mit 1%NaCl, PBS und Serum, Bode 2- Plot	59
Abb. 36: EIS CoCr mit 1%NaCl, PBS und Serum, Nyquist- Plot.....	60
Abb. 37: EIS CoCr mit 1%NaCl, PBS und Serum, Bode 1- Plot	60
Abb. 38: EIS CoCr mit 1%NaCl, PBS und Serum, Bode 2- Plot	60
Abb. 39: Übersicht CPE- P.....	64
Abb. 40: REM NiTi nativ.....	65
Abb. 41: REM FeCrNi nativ.....	65
Abb. 42: REM CoCr nativ.....	66
Abb. 43: REM NiTi mit 1%NaCl	69
Abb. 44: REM NiTi mit PBS	69
Abb. 45: REM NiTi mit Serum	69
Abb. 46: REM FeCrNi mit 1%NaCl	70
Abb. 47: REM FeCrNi mit PBS	70
Abb. 48: REM FeCrNi mit Serum	70
Abb. 49: REM CoCr mit 1%NaCl	71
Abb. 50: REM CoCr mit PBS	71
Abb. 51: REM CoCr mit Serum	71

12. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht zur Anwendung elektrochemischer Messverfahren in- vitro.....	11
Tab. 2: Verwendete Stents und Verteilung der Messflächen	29
Tab. 3: E_{OCP} [V] vs. SCE der Messstellen mit stabilem Ruhepotential nach 4Min.	40
Tab. 4: NiTi: Mittelwerte, Standardabweichung $E_{I=0}$ [V], i_{corr} [A/cm^2], v_{corr} [$\mu m/y$].....	53
Tab. 5: FeCrNi: Mittelwerte, Standardabweichung $E_{I=0}$ [V], i_{corr} [A/cm^2], v_{corr} [$\mu m/y$].....	53
Tab. 6: CoCr: Mittelwerte, Standardabweichung $E_{I=0}$ [V], i_{corr} [A/cm^2], v_{corr} [$\mu m/y$].....	53
Tab. 7: NiTi: Mittelwerte, Standardabweichung R_S [Ω], CPE- T [F], CPE- P, R_P [Ω]	61
Tab. 8: FeCrNi: Mittelwerte, Standardabweichung R_S [Ω], CPE- T [F], CPE- P, R_P [Ω]	61
Tab. 9: CoCr: Mittelwerte, Standardabweichung R_S [Ω], CPE- T [F], CPE- P, R_P [Ω] ...	61
Tab. 10: NiTi nativ: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%].....	65
Tab. 11: FeCrNi nativ: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%].....	65
Tab. 12: CoCr nativ: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%].....	65
Tab. 13: NiTi behandelt: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%].....	68
Tab. 14: FeCrNi behandelt: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%].....	68
Tab. 15: CoCr behandelt: elementare Zusammensetzung der Oberfläche [at%].....	68

13. Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
ANOVA	analysis of variance
BEI	backscattered electron image
BMS	bare metal stent
CPE	constant phase element
CTR	charge transfer resistance
CV	cyclic voltametry
DES	drug eluting stent
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLC	diamond like carbon
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid
EDX	energy dispersive x-ray analysis
EGM	endothelial growth media
EIS	electrochemical impedance spectroscopy
GE	Gegenelektrode
ISO	International Organization for Standardization
LED	lichtemittierende Diode
MCS	Mini- Cell- System
OCP	open circuit potential
PBS	phosphate buffered saline
PTCA	percutane transluminale coronare Angioplastie
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	radical oxygen species
SBF	simulated body fluid
SCE	saturated calomel electrode
SCC	stress corrosion cracking
SEI	secondary electron image
TGF-β	transforming growth factor beta
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit zwischen Juli 2007 und August 2011 im Zentrum für Zahn-, Mund- & Kieferheilkunde des Campus Benjamin Franklin, Charité Berlin, in der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik, Alterszahnmedizin und Funktionslehre (kommissarische Leitung: Frau PD Dr. Ingrid Peroz) im Bereich Zahnärztliche Werkstoffkunde und Biomaterialien erstellt.

Für die Bereitstellung des Themas sowie die Betreuung gilt mein besonderer Dank Herrn PD Dr. Wolf- Dieter Müller.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und EDX- Analysen nativer Oberflächen erfolgten im Rahmen eines PPP- DAAD- Projektes (314/ IKYDA- Projekt 2007- 2010) mit Griechenland im Februar 2009

an der Athens university dental school im Department of dental biomaterials (Leitung: Herr Prof. Dr. Georgios Eliades)

mit freundlicher Unterstützung von

Herrn Dr. Spiros Zinelis.

Die Bereitstellung von Stents erfolgte seitens des

Herzkatheterlabors der Medizinischen Klinik mit Schwerpunkt Kardiologie und Angiologie des Campus Mitte, Charité Berlin (Leitung: Prof. Dr. Karl Stangl)

freundlichst durch

Herrn PD Dr. Michael Laule.

Publikation:

Die vorliegende Arbeit wurde auf dem Deutschen Zahnärztetag 2011 in Frankfurt a. M. im Rahmen des Dentsply- Förderpreises am 12.11.2011 in Form einer Posterpräsentation mit Vortrag mit dem Titel „Elektrochemische Charakterisierung von Stents mit Hilfe des adaptierten Mini- Cell- Systems (MCS)“ veröffentlicht.

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.

Erklärung:

Ich, Moritz Hertel, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema „Elektrochemische Charakterisierung von Stents mit Hilfe des adaptierten Mini- Cell- Systems (MCS)“ selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.

Berlin, den 31.08.2011