

MEDIZINISCH RELEVANTE WERKSTOFFE

METALLE

Austenit	Endoprothesen Schrauben, Nägel Dentalimplantate
Titan	Bandscheibenersatz Beschichtung Herzschrittmacher Mittelohrimplantate - Formgedächtnis! Endoprothesen
Magnesium	Sterits Knochenimplantate Knochenersatz in Form von Magnesiumschwämmen Drug Delivery
Kobalt	Hüftprothesen Knieprothesen Daumensattelprothese klinische Zangen

Polymere Werkstoffe

	Eigenschaften	Medizinische Produkte
Polyethylenterephthalat = PET = Polyester	• mäßige Querempfindlichkeit bei relativ hoher Reißfestigkeit • Texturierung → Erhöhung d. Dehnbarkeit • Langzeitstabil • Kriechbeständigkeit: mittel	Gefäßersatz (fast ausschließlich) Nahtmaterial Kreuzbandersatz Patches
Polyamid (PA) • Perton • Nylon	• relativ hohe Feuchtigkeitsaufnahme → hohe in vivo - Degradation → nach 2 Monaten Reißkraft 80% ↓ • geringe Biostabilität → nur Kurzzeitimplantate	Kurzzeitimplantate → z. B. Schlauchsysteme, chirurg. Nahtfäden, ...

	Eigenschaften	medizinische Produkte
Polyolefine - Polyethylen (PE) - Polypropylen (PP)	• Biokompatibilität, gute Gewebeverträglichkeit • Biostabilität • gutes Verschleißverhalten durch geringen Reib.koeff. • starkes Kriechen • Knickempfindlichkeit	Gelenkersatz (Hüftgelenk, Knie-, Fingergelenk) Einmalartikel (Katheter, extrakorp. Schlauchsysteme) Nahtmaterial Netze
Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)	• Biokompatibilität, gute Gewebeverträglichkeit • Biostabilität • gute Verschleiß- und Abriebfestigkeit • niedriger Reibungskoeffizient → sehr gute Gleiteigenschaften • hohe chem. Beständigkeit • gute Dimensionsstabilität	durch Gelspinning-Verfahren entstehen Hochmodulfasern, z.B. Dyneema, GUR®
Polytetrafluorethylen (PTFE) → Teflon ® Gore-Tex ®	• chemisch sehr stabil, hydrophob • "biologisch inert" → kein knöchernes Einwachsen u. bindegewebige Einscheidung • geringe Grenzflächen-spannung → geringe Thrombogenität • øliche Fibrinogenadsorption, geringe Blutplättchen-adhäsion • gute Gewebe- und Blutverträglichkeit • geringe Kriechfertigkeit → kriechanfälligkei	Gefäßprothesen (Kreuzband) Katheter

	Eigenschaften	medizinische Produkte
Polyurethane (PUR) • einstellbare Härte u. Dehnbarkeit • ausgezeichnete Blut- und Gewebeträglichkeit • Thrombogenität beeinflussbar • hohe Reißdehnungen möglich → bis 600%! • hydrolytischer in vivo-Abbau möglich • Extrusionstypen enthalten Gleitmittel u. Antioxidantien → nicht biostabil	- Einmalartikel - Hirnhautersatz - Elastan - Kondome	
Polycarbonat (PC) • gute Biokompatibilität u. -stabilität • weitgehend amorph, transparent • hartes Material: relativ spröde	- Membranen - mechan. belastete Teile - Stents für Herzklappen - Gehäuseteile: Herzschrittmacher - Einmalartikel	
Polysiloxane (Silikone) = in Form von Silikonelastomeren vernetzte organ. Makromoleküle, deren Ketten aus Si-O-Segmenten bestehen	• mechan. Eigenschaften von Materialtyp abhängig • geringe mechan. Festigkeit → verbesserbar durch Zusatzstoffe (Füllstoffe) • Füllstoffe verschlechtern die Blutverträglichkeit • relativ geringe Proteinadsorption	- Implantate (plast. Chir., Fingergelektrodeprothese) - Katheter - extracorp. Schlauchsysteme

	Eigenschaften	medizinische Produkte
Polyetherketone (PEEK)	- hohe mech. Festigkeit, Steifigkeit u. Dimensionsstabilität - geringer Reibungskoeffizient u. hohe Verschleißfestigkeit - hohe Biokompatibilität - durchsichtig, gute Röntgentransparenz - wiederholt sterilisierbar - hohtemp. beständig - beständig gg fast alle organ. und anorg. Chemikalien - beständig gg Hydrolyse - nicht beständig gg UV-Strahlung u. gg saure oxidierende Bedingungen	Implantate (z. B. Wirbelsäule-, Dental-) Medizingeräte Gehäuse
Polysulfon (PSU)	- amorpher Thermoplast - hohe mech. Festigkeit, Steifigkeit u. Dimensionsstabilität - geringer Reibungskoeffizient u. hohe Verschleißfestigkeit - hohe Biokompatibilität - durchsichtig, gute Röntgentransparenz - wiederholt sterilisierbar - hohtemp. beständig - chemikalienbeständig - beständig gg Hydrolyse - nicht best. gg UV-Strahlung u. gg saure oxidierende Bedingungen	Dialysemembranen Gehäuse

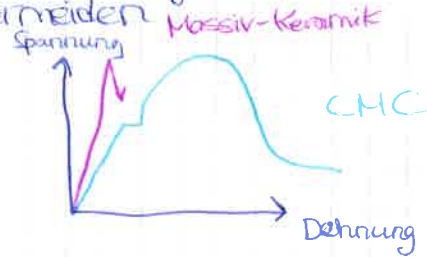
	Eigenschaften	medizinische Produkte
Polymethyl- metacrylat (PMMA)	• Zweikomponentenmaterial (Gemisch aus Binder & Härter) • relative gute Bio-kompatibilität • Biostabilität • Toxizität des Monomers (PROBLEM!)	Knochenzement plastische Chirurgie Schädel-Abdeckungen Intraocularlinsen
Poly- Hydroxy- ethyl- methacrylat (Poly- HEMA) *	• sehr hydrophil → Hydrogel • Wasseranteil < 40% • geringe Proteinbindung • billig • Nachteil: wenig luftdurchlässig	weiche Kontaktlinsen Zahnfüllstoffe
(HYDROGELE) Polyacrylsäure Acrylat, Silikon → IOL	• stark hygroskopisch • relativ gute Biokompatibilität • leicht quervernetzt, stark quellbar	Supercabsorber Haut- und Schleimhautgele Bindemittel in Tabletten
(Natürliche Polymere) Cellulose	• aus Glucoseeinheiten aufgebaut, je um 180° gedreht • lineares Molekül • unlöslich in Wasser u. vielen org. Lösungsmitteln • löslich in DMAc / LiCl	Cellophan Dialysatormembranen CMS: Wundverbände, Pharmaka
Chitosan	• Herstellung durch Deacetylierung von Chitin • amorph, farblos • konzentriert nur in Säuren löslich • biokompatibel, antibakteriell wirksam, blutstillend	Wundauflagen Nahtmaterial Füllstoff (Orthopädie, Zähne) Zellträger

	Eigenschaften	medizinische Produkte
Kollagen	- Gewinnung aus tierischem Material - Risiko der BSE-Kontamination - sehr elastisch, sehr biokompatibel - gerinnungsinduzierend, stimulierend auf Bindegewebe u. Angiogenese	Nahtmaterial Hämostypika Tissue Engineering (TE) Galenik (Zäpfchen, Tabletten)
Fibrin	- im Körper erst polymerisiert - zusätzl. Quervernetzung - bildet mit Blutplättchen den Thrombus - narbenfreie Wundheilung - schnelle Degradation	Wundkleber Zellträger in TE Drug Delivery
Alginate	- Herstellung aus Braunalgen - biobio	Wundauflagen Zellträger
Hyaluronsäure	- resorbierbar - Degradation u. Festigkeit steuerbar	Drug Delivery Zellträger
Cyclodextrin	biokompatibel, antibakteriell, wirksam	Wundauflagen Emulgator Drug Delivery

HOMOPOLYMERE	Eigenschaften	med. Produkte
Poly(lactid) (PLA)	- sehr gute Gewebeverträgl. - Biodegradation	Anastomoseringe, Platten Textile Implantate
Polyglycolid (PGA)	schnelle Degradation	Nähtmaterial, Patches, Herniennetze
Polydioxanon (PDO)	- stark elastisch dehnbar - Degrad. zw. PLA u. PGA	Nähtmaterial, Patches
Poly-ε-caprolacton (PCL)	- sehr langsam degradierend - teilkristallin - als weichmachende komponente z.B. in PVC	v.a. Drug Delivery, Tissue Engineering
Polytrimethylen- carbonat (PTMC)	- amorph, weich - geringe mech. Festigkeit	'Weichmacher' in Blends, mit Lactid als Hautersatz
Polyvinylalkohol	- schichtbildend - teilkristallin	Kleber, Hydrogel in Kontaktlinsen

KERAMIK

- Definition: anorganisch u. nichtmetallisch
mind. 30% kristallin
- Verformungsverhalten: keine plast. Verformung möglich
 - Maßnahmen ~~zur~~ Duktilisierung: Verstärkungskomponenten, die überzeitl. Risswachstum vermeiden
 - „quasi-Duktilität“



FASERVERBUNDWERKSTOFFE

- Einteilung:
- mit Polymermatrix PMC
 - Einlagerung von Partikeln zur Erhöhung der Funktionalität
z.B. Epoxy-Matrix mit Glasfaser
 - mit Metallmatrix MMC
 - Erhöhung der Festigkeit u. des E-Moduls
z.B. Titan mit SiC-Partikeln
 - keramische Matrix CMC
 - Erhöhung der Schadenstoleranz
z.B. Al_2O_3 mit Al_2O_3 -Fasern

Stoffe

- Al_2O_3 (Korund)
 - z.B. Hüftgelenk-Endoprothese
 - hdp, extreme Härte
 - höchste Bruchzähigkeit, Tribologie, Biokompatibilität u. Korrosionsbeständigkeit
- ZrO_2 (Zirkonoxid)
 - monoklin $\longleftrightarrow$ tetragonal $\longleftrightarrow$ kubisch
 - höchste ~~Bruch~~ ^{Bruch} und Zugfestigkeit bei Keramiken
 - niedrige Wärmeleitfähigkeit
 - Umwandlungsverstärkung Y_2O_3 :
 - Verbesserung der mechan. Werkstoffeigenschaften
 - durch Volumenzunahme (von tetrag. zu monoklin) entstehen Druckspannungen
 - diese wirken weiterem Risswachstum entgegen
- TiO_2
 - besonders gute Verträglichkeit mit Blut
 - als Beschichtung!

- Glaswerkstoffe

- v.a. Silikatgläser
- Bioaktive Gläser wirken in vivo wie HAp
- Beschichtung von Endoprothesen u. Knochenimplantaten

- "stress-shielding" = mechanische Abschirmung des Knochens durch das Implantat
Knochen reagiert auf Größe der wirkenden Beanspruchung mit Umbau

- Zahnfüllungen

- Kunststoff -
- Amalgam -
- Gold -
- Keramik -
- Galvanokrone

- Biokompatibilität

- = Verträglichkeit zw. einem techn. u. einem biolog. System,
"gliedert sich in Struktur- und Oberflächentyp"

Implantat - Gewebe - Interaktionen

- biotolerant: Distanzostogenese → mit Bindegewebschicht umkapselt
- bioinert: Kontaktostogenese → keine Bindegewebsbildung, Knochengewebe entsteht in unmittelb. Nähe des Implantats
- bioaktiv: Verbundostogenese → Knochenneubildung beginnt an Implantatoberfläche u. ist zum Empfängerewebe gerichtet
- Osteokonduktion: Material ist Leitstruktur für Osteogenese
→ ermöglicht Einwachsen von Knochengewebe, Vaskularisierung etc.
- Osteoinduktion: stimulierender Einfluss des Materials auf die Differenzierung knochenbildender Zellen

- Löslichkeit u. Toxizität

- Tox.grenze bei Metallen: ca. $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- wenn Löslichkeitsgrenze > Toxizitätsgrenze → toxische Reaktion

Polymere

I Polymere Biomaterialien

Biomaterial = jedes Material, das vorgesehen ist für eine Wechselwirkung mit biologischen System, um ein Gewebe, ein Organ oder eine Funktion im Körper zu bereiten, zu behandeln, zu unterstützen oder zu ersetzen
≠ bio-based material

Medizinprodukt = einzeln oder miteinander verbunden verwendete Instrumente, Apparate etc. zur Erkennung, Verhütung, Überwachung, Linderung oder Behandlung von Krankheiten, deren Wirkung nicht metabolisch oder durch Pharmaka erreicht wird
→ physikal. Wirkung

Implantat = ein in den Körper eingesetztes künstl. Material

Polymere = organische Makromolekülen aus linearen oder verzweigten Molekülketten, die aus gleichen oder gleichartigen Einheiten aufgebaut sind

- Synthetische u. natürliche Polymere
 - Thermoplaste
 - Duroplaste
 - Elastomere
 - Proteine
 - Kohlenhydrate

- Biotechn. hergestellte Polymere:
in Bakterien oder Zellen synthetisierte spez. natürliche Polymere

Vorteile	von Polymeren mechanische Eigenschaften	Nachteile
Flexibilität, Dehnbarkeit, Gleitverhalten		volumenspezifische Trägheit
Transparenz möglich, röntgendurchsichtig	optisch	in vielen bildgebenden Verfahren nicht sichtbar
Bio-/Hämo- kompatibilität, keine elektr. Aktivierung, keine Korrosion, niedrigeres Gewicht, Wasseraufnahme, resorbierbar, degradierbar	chem./phys.	begrenzt degradationsstabil u. u. problematisch zu sterilisieren
Permeabilität, rel. geringe Dicke	Strukturell	
PREIS , hygienische Gründe, Verarbeitbarkeit, Kombinationsfähigkeit	Sonstige	nur begrenzt wiederverwendbar / recycelbar → Abfallproblematik!

Analyse von Polymeren

- Kernspinresonanzspektroskopie → Strukturauflösung
- Infrarot-Spektrometrie
- Elementaranalyse
- Element-Analyse · Atomabsorptionsspektrometrie
- Gelpermeationschromatographie
- Lichtstreuung
- Viskosität
- Melt Flow Index: Fließverhalten eines Thermoplasten bei bestimmter Umgebungsbedingung
[m^3/min] → je kleiner Schmelzviskosität, desto höher MFI
- Festigkeit: Widerstand eines Werkstoffes gg. plastische Verformung
[N/mm^2]
- E-Modul: [MPa] → s. Karteikarte
- Elastizität
- Kristallinität: • bei Polymeren die teilweise geordnete Anordnung der Molekülketten zueinander
• hat Einfluss auf opt., therm., mechan. Eigenschaften
• [%]
- Glasübergangstemperatur (T_g) / Schmelzpunkt (T_m)

versch. Polymere

- Bolog. Abbaubarkeit = Abbau des Materials im biologischen Milieu durch
 - Hydrolyse, Enzyme, Macrophagen (in vivo)
 - Mikroorganismen

Resorbierbare Materialien:

- synthetisch
 - Polylactid
 - Polyglutonsäure
 - Polydioxanon

- natürlich
 - Collagen
 - Fibrin
 - Cellulose
 - Chitosan

II BIOKOMPATIBILITÄT / Funktionalisierung

Definitionen:

Biokompatibilität = Fähigkeit eines Materials, in einer spezif. Anwendung eine angemessene Wirtsantwort hervorzurufen

Aspekte der Biokompatibilität:

beeinflussbar: Veränderungen des Materials (Degradation, Resorption)
Lokale Gewebereaktion

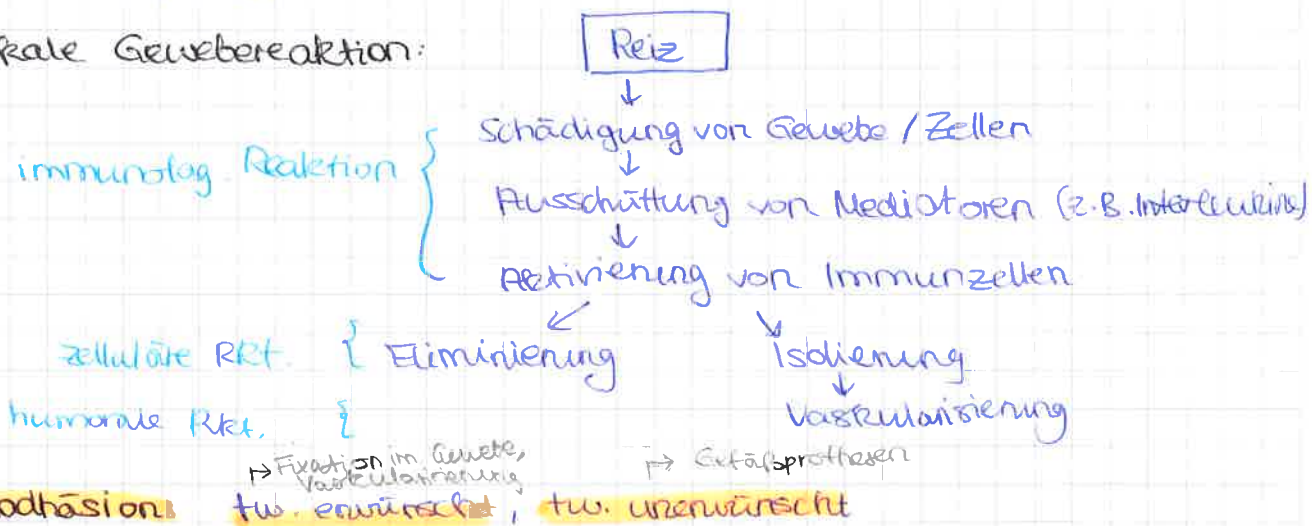
zu vermeiden:

- Allergische Reaktion
- Beeinflussung von Infektionsprozessen
- Thrombusbildung
- system. toxische Reaktion
- teratogene Rkt → keimschädigend
- mutagene Rkt → Veränd. an der Erbsubstanz

Einflussfaktoren auf die Degradation:

- Polymerzusetzung, chem. Struktur
- Molekulargewicht
- Kristallinität
- Herstellbedingungen
- Additive / Monomere
- Sterilisationsverfahren
- Geometr. Form des Produkts
- Porosität
- Implantationsort

- Lokale Gewebereaktion:



- Zelladhäsion:

tw. erwünscht, tw. unerwünscht

Bedingungen:

- Bindung von Proteinen (v.a. EZM) Albumin, Laminin, Fibronectin, Kollagen
- Oberflächenrauigkeit
- Kontaktwinkel
- Kristallinität
- Ladung
- Zelluläre Wechselwirk.
- Wachstumsfaktoren
- Porosität

• Allergische Reaktionen:

Allergene (AL)

- Inhalations-AL
- Nahrungsmittel-AL
- Arzneimittel-AL
- Haut-AL
- Invasional
- Metalle
- Bakterien

• Infektionsprozesse:

- Abdeckungen an inneren ^{und} ~~oder~~ äußeren Körperoberflächen müssen keimundurchlässig sein → Hautersatz, Wundabdeckung, Trachea/Os.ersatz
- Materialien, die KO durchdringen, müssen Keimwanderung behindern → Nahtmaterial, Schläuche, Kanülen
- Probleme bei Implantaten: Bildung von Biofilmen

• Hämkompatibilität:

- Vermeidung einer Thrombusbildung bei Blutkontakt:
→ Gefäßprothese, Sensoren, Katheter, Stents, Herzklappen
- optimaler Schutz: natürliche Endothelzellschicht

• Funktionalisierung:

- Beeinflussung der lokalen Gewebefkt
- Verbesserung / Verhind. der Zelladhäsion
- Vermeidung von Infektionen
- Biologisierung von Biomaterialien
- Steuerung der Heilungsprozesse
- Drug Delivery
- Integrierte Sensorik

z. B. titanbeschichtete polymere Produkte: bessere Zelladhäsion, weniger Entzündungen

III Hydrogele / Drug Delivery

• Gele (außerrein)

Eigenschaften:

- Zustand zw. flüssig u. fest
- physikal. Form eines organischen Polymers
- quervernetztes 3D-Netzwerk von Molekülen
- sind in Lösungsmittel unlöslich, aber quellbar bis zum GG
- erweichen im Lösungsmittel zu einer elast. Konsistenz
- besitzen im quollenen Zustand Formgedächtnis

Klassifizierung:

- nach Flüssigphase: Gas, Wasser oder Öl
- nach fester Phase:
 - natürl. Polymere
 - Hybride
 - synthet. Polymere
- nach Vernetzung: Mikrogel ↳ nur INNERHALB der Ketten vs Makrogel ↳ Vernetz. ZWISCHEN Moleküllketten
- nach Vernetzungstyp: kovalente Bindung oder Aggregation

Anwendungen:

- Hygiene: Superabsorber / Tamponade
- Ophthalmologie: Kontaktlinsen, IOL
- Wundverbände → z.B. Polyurethan-Gel
- Implantate, injizierbare Polymere
- Drug Delivery Systeme

• Drug Delivery = Abgabe von Wirkstoffen aus einem Material oder Gerät in vorterbestimmter Weise

→ elektr. Pumpen, zellbasierte Wirkstoffabgabe, DD aus Polymeren (siehe Kartentexten)

z.B.

zellbasiert aus gen-manipulierten Zellen als "Pharmofabrik"

- verwendete Polymere: PHEMA, PMMA, Alginate, Fibrin...
- ~~DD durch Diffusion nach Aufbruch~~

IV Polymersynthese und -modifikation

Grundlagen Polymere:

- Kettenaufbau aus Monomerbausteinen
- polydispers (unterschiedl. Kettenlängen)
- teilkristalline oder amorphe Strukturen
- Thermoplaste: ~~eng~~ vernetzt, mehrfach umform- und recyclebar
- Duroplaste: eng vernetzt, nur therm. Recycling möglich
- Elastomere: weitmaschig vernetzt

Polyreaktionen:

Polymerisation radikalisch, ionisch, Koordinations-, ringöffnend
↗ Öffnen einer Doppelbindung → PVC, Polyolefine

Polykondensation unter Abspaltung kleiner Moleküle (H_2O)
→ Polyamide, Polyester (PA 6.6)

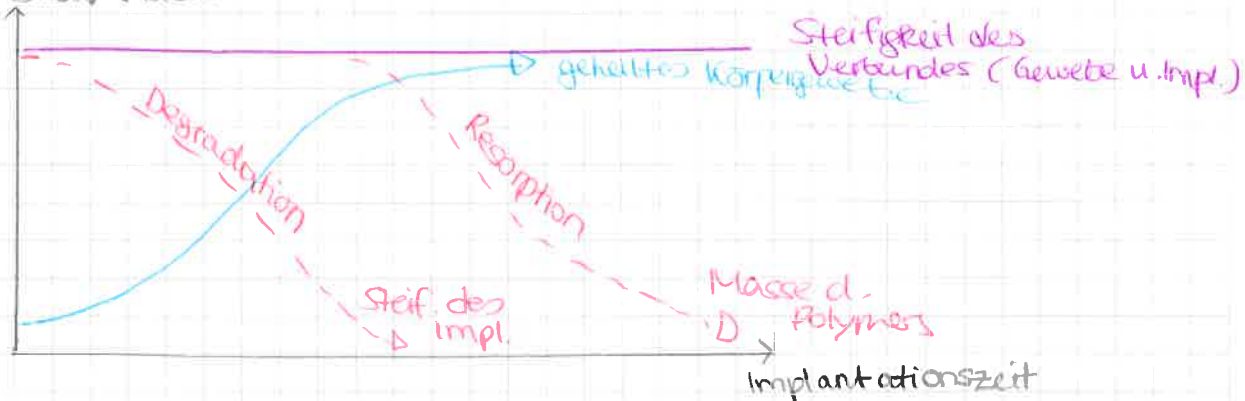
Polyaddition → Polyurethane nukleophile Addition unter Protonentransfer

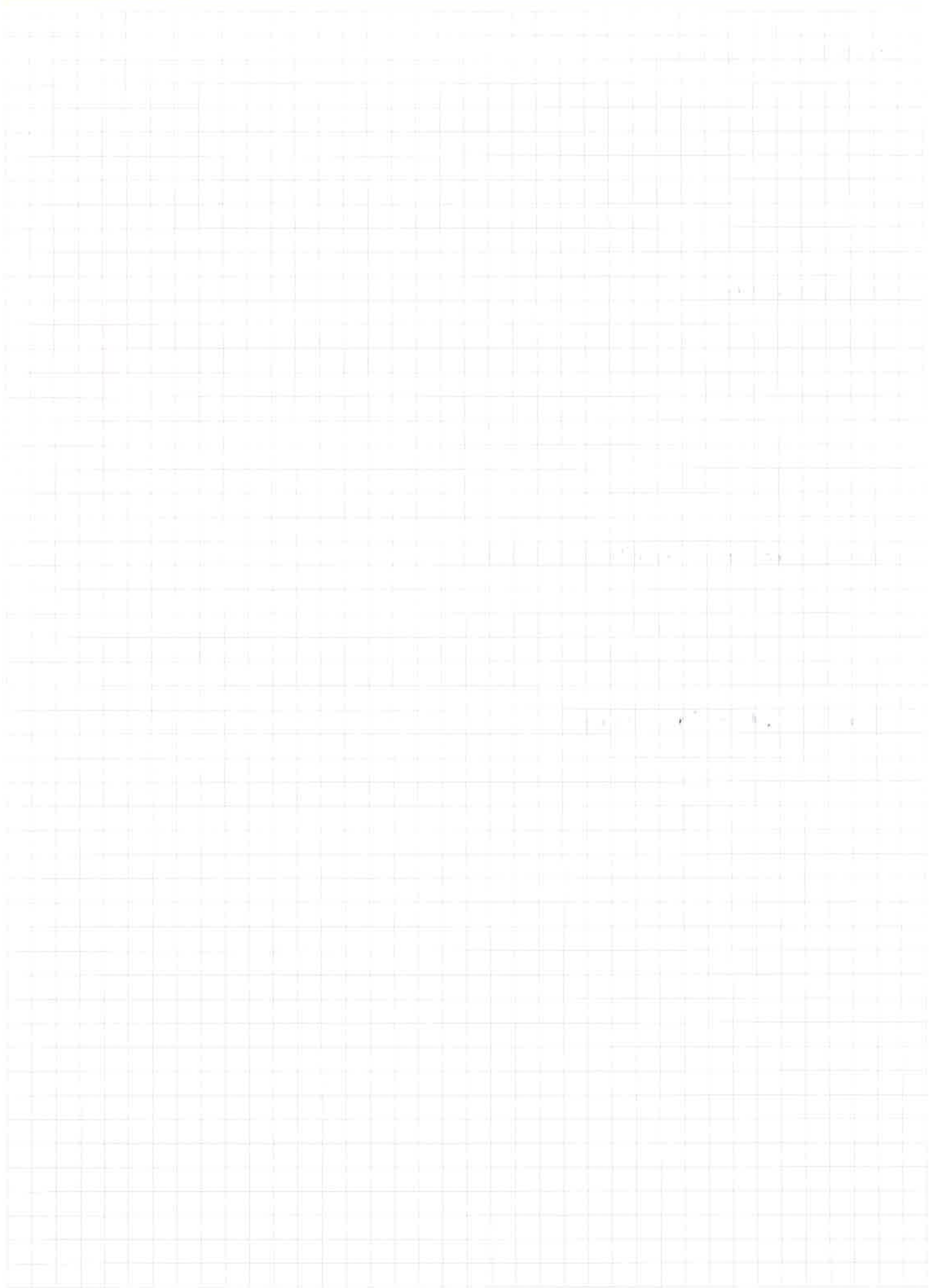
Modifizieren der Polymereigenschaften:

- Polymerdesign
- Mischen von Polymeren (Blends)
- Einarbeiten von Additiven u. Füllstoffen (Compounds, Composites)
- Oberflächenmodifikation polymerer Bauteile

RESORBIERBARE POLYMERE

Steifigkeit/Masse





IV. Textile Implantate

• Warum Textilien?

- textile Natur des Gewebes
- Poren → Permeabilität
- mechan. Eigenschaften
- atmungsaktiv
- Schutz
- flexibel & anpassungsfähig
- elastisch

• Anwendungsgebiete

- med. Umfeld:
- OP-Bekleidung, -Masken
 - Filter
 - Handtücher, Bettlaken

- Patiententherapie:
- Wundabdeckung, Bandagen
 - Blut-, Luft-, Infusionsfilter
 - Windeln

- Implantate:
- Nahtmaterial
 - Gefäßprothesen
 - Ösophagus- u. Tracheaprosesen
 - Stents
 - Textile Flächen

• Definitionen

- Faserfeinheit (Titer) $1 \text{ tex} = 1 \text{ g}/10.000 \text{ m}$

- Faserherstellung:
- Schmelzspinnen
 - Trichterspinnen
 - Nass-, Gelspinnen
- Strukturen: Stricken, Wirken, Weben, Flechten, Vliesstoffe

- Bsp:
- resorbierbar
- Polylaktid
 - Polyglykolsäure

natur-basiert

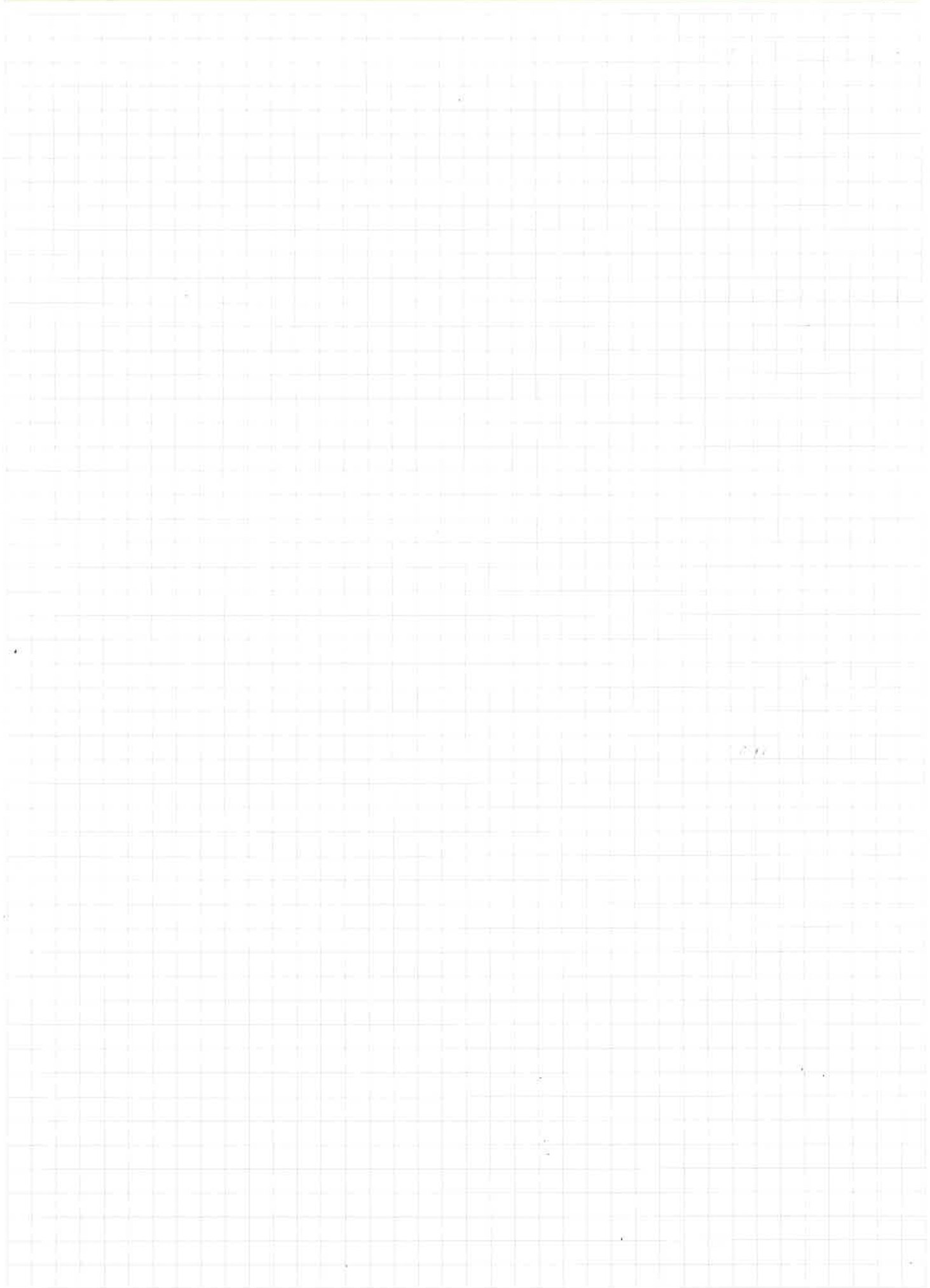
- Seide
- Kollagen
- Alginate
- Chitosan

nicht resorbierbar

- Polypropylen
- Polyester
- Polyamid

keramisch

- SiO₂
- Hydroxylapatit



VI Implantate / Regenerationsmedizin

- Vaskuläre Endoprothesen:

- endovaskulärer Stent
- Gefäßprothese → Stentgrafts
- Gefäßpatch
- Gefäßfilter

- Gefäßprothesen:

Anforderungen:

- ausreichende Stabilität
- auf Gewebe abgestimmtes Kräfte-Dehnungs-Verhalten
 - Compliance
 - charakt. die Dehnbarkeit von Blutgefäßen
 - $C = \frac{\Delta l}{\Delta p}$ $[C] = \frac{l}{kPa}$ oder $\frac{ml}{mmHg}$
 - C von Gefäßpr. meist sehr gering

- Vergleich gewirkte vs. gewebte Gefäßprothese:

Gewirkte Prothese:

z.B. Membrannetze

- hat sich bewährt
- Modifikationen durch Verwendung feinerer Netzfaserdichten denkbar
- Primärabdeckung der Wand durch z.B. Kollagenbeschichtung

Gewebte Prothese:

- im Hochdruckbereich (Aorta)
- Kollagenbeschichtung zur Verbesserung der Einheilungsphase
- Veloursstrukturen

PROBLEME BEI GEFÄßPROTHESEN:

- Langzeit-Stabilität
- Bildung einer Membran ohne Endothelzellen → Thrombosen!
- Hemo- und Histokompatibilität
- Infektionen
- Dislodation ("Ausleiden")

STENTS

stützen als "inneres Korsett" die Wand von erkrankten oder geschädigten Hohlorganen

Einführung über Kathetersysteme

· Tissue Engineering (Gewebezüchtung)

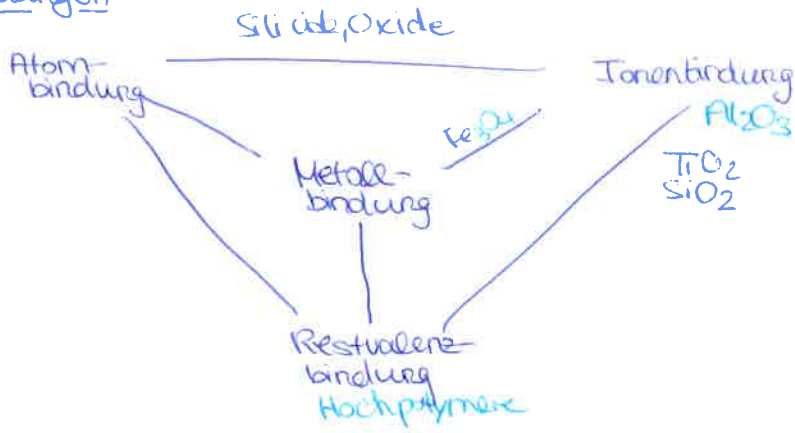
Anpassung der Zellkultur für mediz. Anwendung, v. a. für Regeneration u. Überbrückung ausgefallener Gewebe u. Organe

REGENERATIONSMEDIZIN

- Kombinationen aus
 - künstl. / natürl. Materialien
 - lebenden, differenzierten Zellen mit spezif. Funktion
 - Signalmolekülen
 - Techniken (Implantation, Fixierung...)
- Material:
 - Träger- und/oder Tränkmaterial
 - textile Strukturen
 - Membranen
 - Gele
- Zellkulturen:
 - autologe, diff. Zellen
 - " adulte Stammzellen
 - allogene u. xogene, diff. Zellen
- Einsatzmöglichkeiten:
 - Haut
 - Knorpel
 - Knochen
 - ~~Gefäße~~ Blutgefäße
 - Pankreas
 - Leber
 - Luftröhre
 - Blase, Niere, Urether
 - Nerven
- Probleme:
 - aufwändige Entwicklung
 - Zellgewinnung
 - Zelladhäsion
 - Physiologie der Zellträger
 - Zellviabilität
 - Infektionen
 - Immunreaktionen
 - ...

Wichtige Diagramme

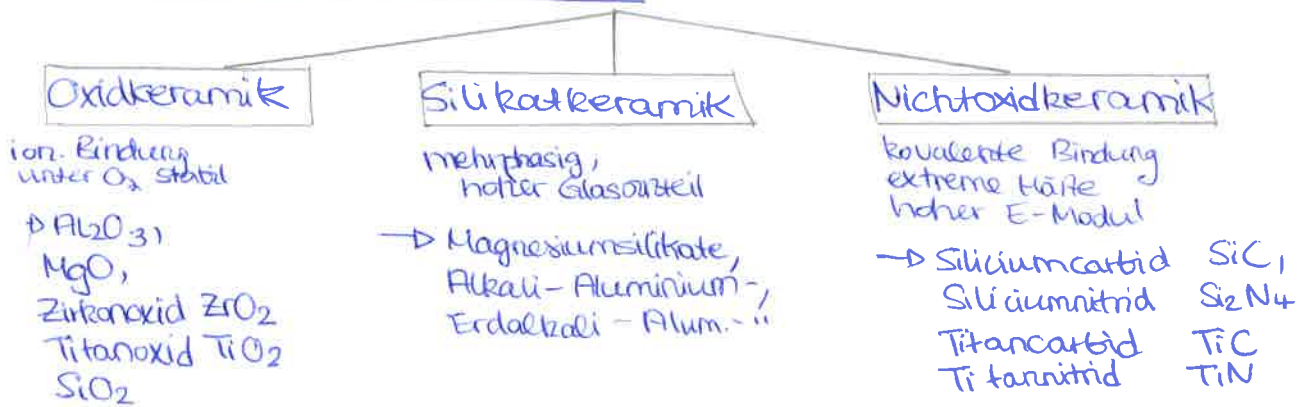
Bindungen



Eigenschaften

	Keramik	Metalle
Härte	↑	↓
Hochtemperaturfestigkeit	↑	↓
Therm. Ausdehnung	↓	↑
Duktilität	↓	↑
Korrosionsbeständigkeit	↑	↓
Verschleißfestigkeit	↑\$	↓
elektr. Leitfähigkeit	↓↑	↑
Dichte	↓	↑
Wärmeleitfähigkeit	↑↓	↑

Einteilung der technischen Keramik



Phasendiagramm $ZrO_2 - Y_2O_3$

nö

$\Rightarrow$ und Spannungsdehnungsdiagramm!

Zusammenfassung Materialien für Implantate WS 2014/15

Teil 1 : Metallische Werkstoffe – Michael Seidenfuß

Vorteile der Werkstoffe

Metalle:

- Hohe Festigkeit (auf Zug + Druck)
- Gute Bearbeitung
- Gute plastische Verformbarkeit
- Teilweise biokompatibel

Keramik:

- Gute Verschleißbeständigkeit
- Hohe Festigkeit (Druck!)
- Gute Biokompatibilität

Kunststoffe:

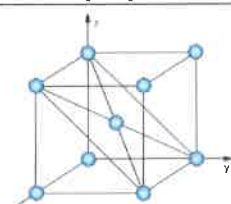
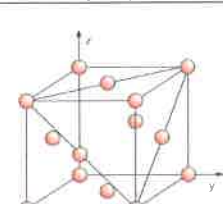
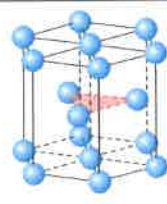
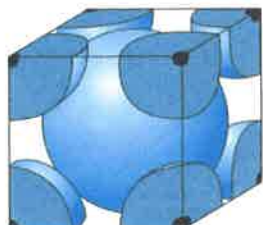
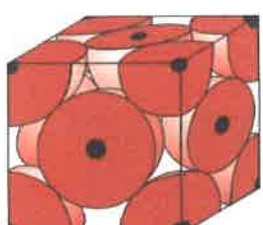
- Kostengünstig
- Leicht
- Verformbarkeit zw. gut und schlecht

Verbundwerkstoffe

1. Aufbau technischer Metalle

Anordnung:

- Amorph = regellos, z.B. Gase, Flüssigkeiten
- Kristallin = geordnet, z.B. NaCl, Metalle
- Aus Elementarzellen aufgebaut

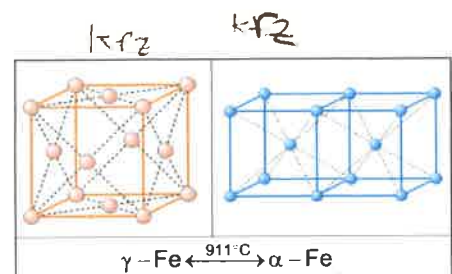
Kubisch raumzentriertes Gitter (krz)	Kubisch flächenzentriertes Gitter (kfz)	Hexagonal dichtest gepackte Gitter (hdp)
		
Elemente mit krz-Gitterstruktur: α -Fe (unter 911°C), δ -Fe (über 1392°C), Cr, Mo, W, V, Ta, β -Ti (über 885°C)	Elemente mit kfz-Gitterstruktur: γ -Fe (von 911°C bis 1392°C), Cu, Al, Ni, Pb, Pt, Ag, Au, Ir, β -Co (über 430°C)	Elemente im hdp System: Mg, Cd, Zn, Be, α -Ti (unter 885°C), α -Co (unter 430°C)
		
Gut plastisch verformbar	Sehr gut plastisch verformbar	Schlecht plastisch verformbar

Polymorphie (=Allotropie):

„Umwandlung in ein anderes Atomgitter bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur“

Änderung von

- Spezifisches Volumen
- Spezifische Wärmekapazität
- Elektrische Leitfähigkeit
- Mechan. Und chem. Eigenschaften

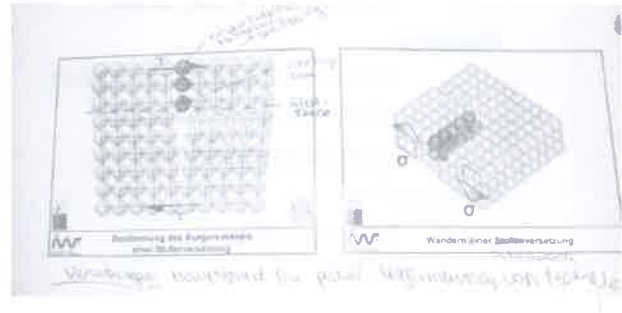


Beispiele:

Titan, Sn, Co, Mn, Eisen

Gitterfehler

- Nulldimensional (Punktfehler)
 - o Leerstelle: Gitteratom fehlt
 - o Zwischengitteratom
 - o Substitutionsatom: auf regulärem Gitterplatz
→ Verzerrung des Gitters → plast. Verformung erschwert → bessere Festigkeit
- Eindimensional (Linienfehler)
 - o Stufenversetzung
 - o Schraubenversetzung
→ Hauptgrund für plast. Verformbarkeit von Metallen
- Zweidimensional (Flächenfehler)
 - o Stapelfehler
 - o Antiphasengrenze
 - o Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenze
 - o Zwillingsgrenze
- Dreidimensional (räumliche Fehler)
 - o Ansammlung von Leerstellen
 - o Ansammlung von substituierenden Atomen



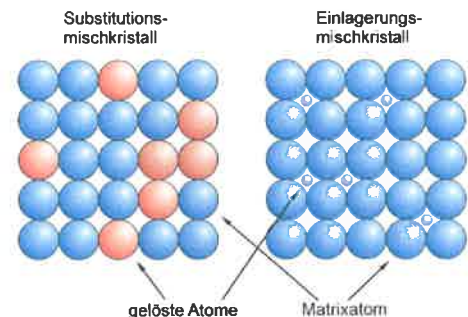
2. Metalllegierungen

Ziele der Legierung

- Bessere Festigkeit
- Absenken der Schmelztemp.
- Erhöhen der Verschleißbeständigkeit
- Therm. + elektr. Leitfähigkeit verbessern
- Formgedächtniseffekt
- Korrosionsbeständigkeit
- Biokompatibilität
- Gute Schwingfestigkeit

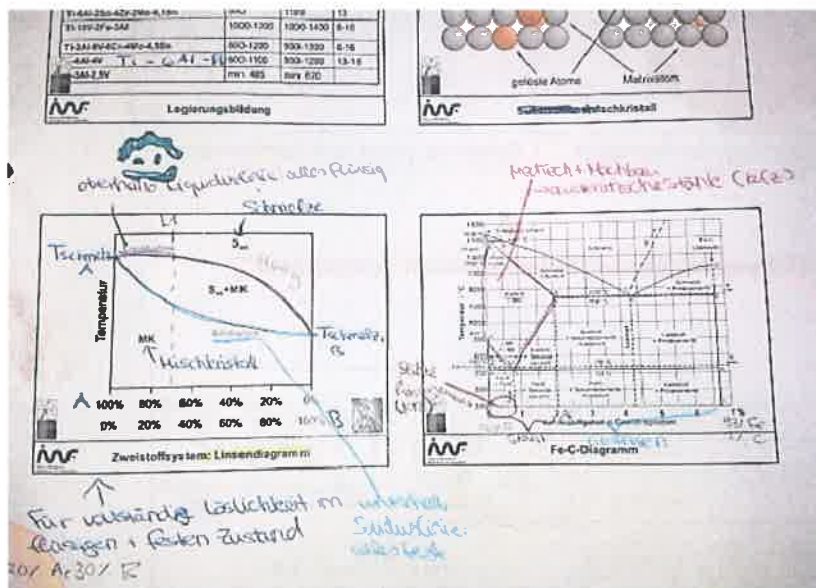
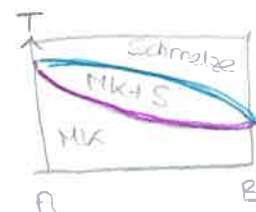
Mischkristall

- Einlagerungsmischkristall
- Substitutionsmischkristall



Linsendiagramm

- Soliduslinie: Unterhalb alles fest
- Liquiduslinie: überhalb alles flüssig



Austenit (Edelstahl)

- Bis 723°C stabil
- Legieren, um Austenitgebiet bis Raumtemperatur zu stabilisieren
→ γ -stabilisierende Elemente: C, Mn, Ni, Cu, N, Co, Zn

3. Mechanisches Verhalten von Metallen

a) Reversible Verformung

„Beim Entlasten werden die Formänderungen sofort oder mit Verzögerungen vollständig abgebaut.“ → Endzustand = Ausgangszustand

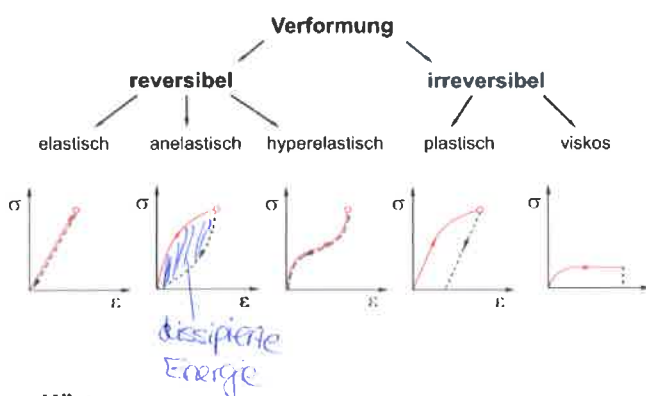
Elastische Verformung (linear)

- Hookesches Gesetz: $\sigma = E \cdot \varepsilon$

Hyperelastische Verformung

Typisch für Elastomere (Molekülketten richten sich in Belastungsrichtung aus)

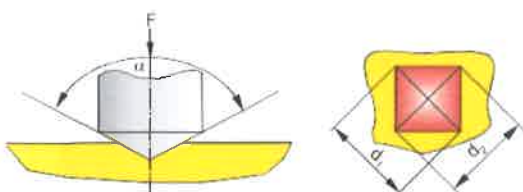
b) Irreversible Verformung



Härte

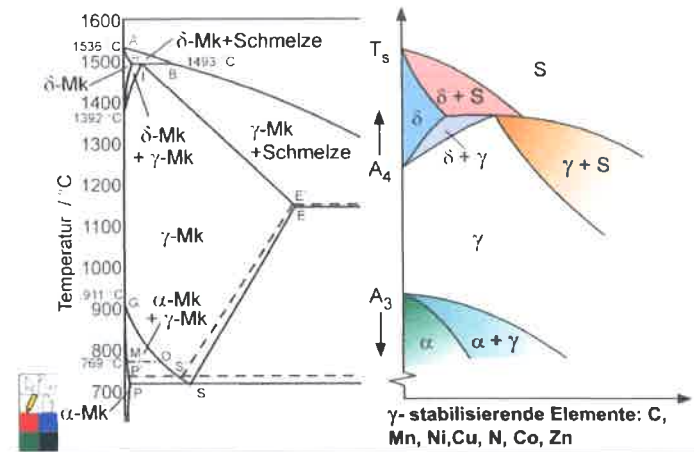
„Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegenbringt.“

Härteprüfung nach Vickers
(Eindringkörper = Diamantpyramide)



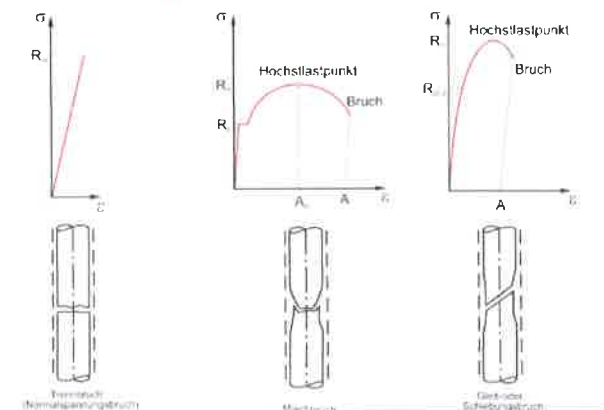
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

$$\text{Härtewert HV} = \text{Konstante} \cdot \frac{\text{Kraft}}{\text{Oberfläche des Eindrucks}} = \frac{1}{g} \cdot \frac{2 F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2}$$



γ -stabilisierende Elemente

Werkstoff	E-Modul / MPa	Belastung / MPa	Dehnung / %
Eisen	210 000	100	0,05
Aluminium	70 000	100	0,14
Kupfer	110 000	100	0,09
Blei	18 000	100	0,56
Gummi	100	100	100,00
Polyethylen	2 000	100	5,00
Fensterglas	70 000	100	0,14



Methoden der Härteprüfung

- Ritzhärteprüfung
- Eindringhärteprüfung
- Rückprallhärteprüfung
- Schlagprüfung

Härteprüfung nach Vickers

Kurzbezeichnungen:

Vickers: 350 HV 50 / 20

Zeit [s] (falls nicht zwischen 10 und 15 s)
Kraft [kp]Härteverfahren
Härtewert

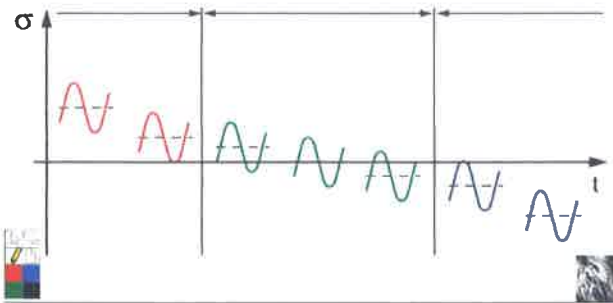
Weitere technisch relevante Verfahren :

- Brinell
- Rockwell

c) Zyklische Belastung

Einstellung einer schwingenden Beanspruchung mit dem Spannungsverhältnis R:

$$R = \frac{\sigma_d}{\sigma_0}$$



Wöhlerkurve

„Der Bruch des Materials lässt sich auch durch vielfach wiederholte Schwingungen herbeiführen, von denen keine die absolute Bruchgrenze hat.“

A. Wöhler

Einflussfaktoren

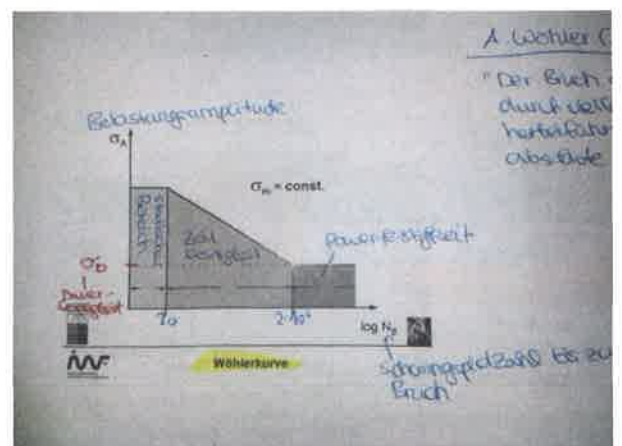
- Korrosion
- Oberfläche, z.B. poliert/gewalzt
- Mittelspannung < 0

4. Werkstoffe für Implantate

a) Anforderungen an Implantatwerkstoffe

Mechanische Anforderungen

- Ausreichende Festigkeit (R_e , R_m)
- Steifigkeit (E-Modul)
- Schwingfestigkeit (σ_D)
- Verschleißfestigkeit
- *Dauerhafte Funktionserfüllung → Kraftübertragung zw. Implantat und Prothese*
- *an Implantatsumlieu angepasste Werkstoffeigenschaften, z.B. knochenähnliche Steifigkeit*
- gute Verarbeitbarkeit



- möglichst geringer Verschleiß bei Gleitpaarungen, z.B. Endoprothesen

Korrosionsanforderungen

- Beständig gegen Körperflüssigkeiten
- Keine unterschiedlichen Metalle verwenden
- Korrosionsfest in chem. Aggressiver Umgebung
- Möglichst keine Wechselwirkung mit anderen Implantaten (z.B. Gold und Amalgam)

Biomedizinische Anforderungen

- Biokompatibel
- Migrationsfrei (darf sich nicht auflösen)
- kein Allergen
- nicht toxisch, karzinogen oder fibrogen
- bioaktiv: Aufwachsen von Knochenzellen zur Fixierung möglich
- An/Aufnahme des Implantats durch den Körper
- Aufwachsen osteoblastenähnlicher Knochen-Zellen zur Fixierung des Implantats im Knochen
- Keine Einheilung durch Bindegewebe für besseren Kraftfluss
- Keine Behinderung der Knochenversorgung durch Abriebpartikel (→ Knochennekrose)

b) Austenitische Stähle

Übersicht $\kappa = 1$

- Stahl (Dichte ca. $7,85 \text{ g/cm}^3$)
- Name des γ -Mischkristalls von Eisenlegierungen
- Kubisch-flächenzentriert
- Bei Raumtemperatur nur in Legierung (z.B. mit 18% Ni)
- wichtigsten Austenitbilder sind Ni, Co, Mn und N
- Nicht ferromagnetisch

Festigkeit einiger austenitischer Stähle

Legierung	Werkstoff-zustand	R_e / MPa	R_m / MPa	A_5 / %
X2CrNiMoN18-13-3	Lösungs- geglüht	300	600 – 800	40
X2CrNiMoN18-15-3		190	490 – 690	40
X2CrNiMoN18-15-3		285	590 – 800	40
X2CrNiMnMoN22-13-6		500	850 – 1050	35

Eigenschaften rostfreier austenitischer Stähle

- Bildung eines Passivfilmes (1-5 nm) auf der Werkstoffoberfläche
→ Korrosionsbeständigkeit von rostfreien Stählen / Verhinderung von

flächiger Korrosion

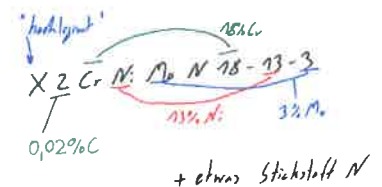
- Zerstören des Passivfilmes durch lokale mechanische Oberflächeneinwirkung, Heterogenitäten oder Verunreinigungen
- Erhöhte Korrosion durch spezifische Umgebungsbedingungen, wie z.B. lokal erhöhte Chloridkonzentration
- **Sehr gut zu reinigen** und zu desinfizieren

Biokompatibilität rostfreier austenitischer Stähle

- Allergien (z.B. von Chrom oder Nickel) möglich
- Lockerungen von Hüftprothesen durch Sensibilisierungen (Immunantwort des Körpers nach Kontakt mit Fremdstoff) möglich
- Legierungselemente wie Cr und Ni können in Lösung gehen
→ Erhöhte Metallionenkonzentration im Blut, da Ionen in Lösung gehen

Anwendung austenitischer Stähle in der Medizintechnik

- Sämtliche Endoprothesen, wie zum Beispiel Knie-, Schulter- oder Hüftgelenksprothesen



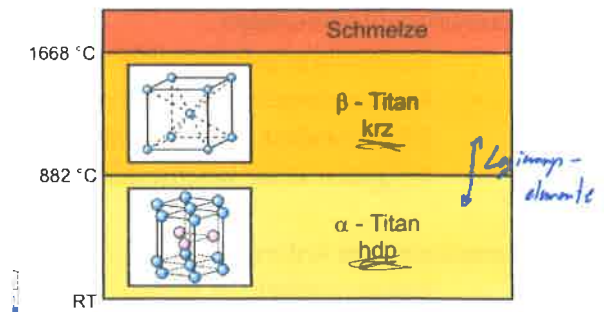
- Chirurgisches Werkzeug, wie z.B. Skalpelle
- Schrauben, Nägel
- Externe Gestelle
- Dentalimplantate

c) Titan

Übersicht

- Schwerstes Leichtmetall (Dichte = $4,51 \text{ g/cm}^3$)
- **höchste Korrosionsbeständigkeit**, insbesondere **gegenüber Säuren**
- **Duktill** und widerstandsfähig (E-Modul 115 GPa, Rp0,2 140 MPa, Rm 235 MPa)
- gut schmiedbar
- **Geringe Beimengungen an Sauerstoff erhöhen Festigkeit deutlich**
- Nicht magnetisch
- **Bio-inert**
- Einflussnahme auf Werkstoffeigenschaften durch gezielte Kombination von alpha- und beta-Phasen durch Legierungselemente

Gitterstruktur Titan - Allotropie



Bezeichnungen von Titanlegierungen in der Medizintechnik

- Klassifizierung von Grade 1 bis Grade 35 → dahinter verbergen sich Titanlegierungen
- Grade 1 bis Grade 4 beschreiben Reinheit des Titans (commercially pure - cp)
- In der Medizintechnik am häufigsten verwendet wird Grade 5

Kurzbezeichnung	R _{p0,2} min MPa	R _m min MPa	A min %	Dichte kg/dm ³
Reinst-Titan (99,98 Ti)	140	235	50	4,51
Grade 1 (Rein-Ti: 0,2 Fe - 0,18 O)	170	240	24	4,51
Grade 2 (Rein-Ti: 0,3 Fe - 0,25 O)	275	345	20	4,51
Grade 3 (Rein-Ti: 0,3 Fe - 0,35 O)	380	450	18	4,51
Grade 4 (Rein-Ti: 0,5 Fe - 0,40 O)	485	550	15	4,51
Grade 5 (TiAl6V4)	828	1000	20	4,42

TiAl6V4

TiAl6V4 (Grade 5)

- Typische alpha-beta-Legierung
- Erhöhte Festigkeit durch zusätzliche Legierungselemente (enthält Al, V, Fe, O, N, C, H)
- Gutes Ermüdungsverhalten
- Durch Legierung entsteht Zweiphasenlegierung
- enthaltenes Vanadium und seine anorganischen Verbindungen karzinogen!

→ Weiterentwicklung des TiAl6V4: TiAl6Nb7

- o Gleiche mechanische Eigenschaften wie TiAlV4
- o Bessere Biokompatibilität, da kein Vanadium enthalten

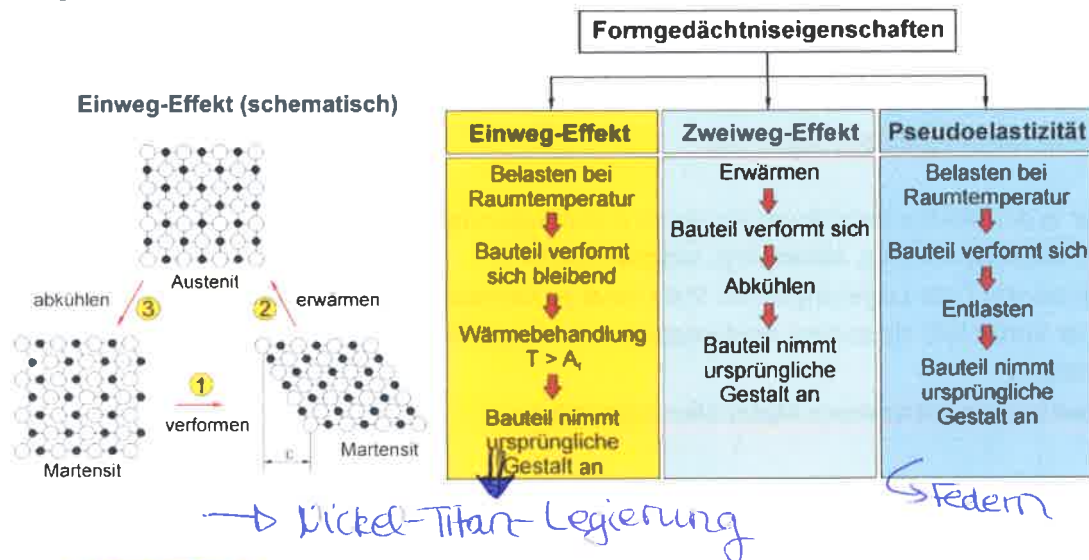
Biokompatibilität von Titan

- **Bildung einer reinen und stabilen TiO₂-Schicht** als Voraussetzung für die Biokompatibilität
- Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Gewebereaktion:
Messbare Bindung zwischen Titan und Knochen bei TiAl6V4 und TiAl5Fe2.5 mit Oberflächenrauheit > 22 µm
- Knochenwachstum bei Oberflächen (glatt und porös) aus TiAlV-Legierungen

Anwendungen von Titan in der Medizintechnik

- sämtliche Endoprothesen, wie zum Beispiel Knie-, Schulter- oder Hüftgelenksprothesen
- Dentalimplantate, Stents
- Stützkonstruktionen für die Wirbelsäule (z.B. bei Spondylolisthese)
- Bandscheibenersatz
- Beschichtungen (z.B. Herzschrittmacher)
- OP-Bestecke: Klammern, Instrumente
- in Kombination mit Nickel Formgedächtnislegierungen (z.B. Ohrimplantate)

Formgedächtnis



d) Magnesium

Übersicht

- Leichtmetall (Dichte = $1,74 \text{ g/cm}^3$)
- Sehr gutes Festigkeits-Gewichts-Verhältnis, insbesondere in Legierung (E-Modul 45 GPa, Rp0,2 40 MPa, Rm 165 MPa)
- niedrige Bearbeitungskosten
- Schweißbar
- Gute Dämpfungseigenschaften
- Bildet mit Sauerstoff Schutzschicht aus
- Natürlich im Menschen enthalten (ca. 30 g Mg bei 70 kg Körpergewicht)
- Reaktion in Wasser zu Magnesiumhydroxid und Wasserstoff: $\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

Handwritten note: → Korrosionsneigung!

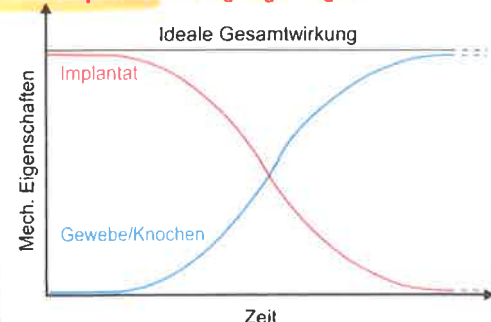
Bioresorbierbare Implantate auf Magnesiumbasis

- Bioverträglich, biodegradierbar → Werden vom Körper abgebaut und ausgeschieden
- Können Basis für nachwachsendes Körpergewebe bilden, z.B. Knochengewebe
- Einstellbare Degradations-/Abbauraten, z.B. abgestimmt auf Knochenwachstum durch Legierung oder Schutzschicht
- Dichte und Festigkeitsanpassungen an umliegendes Gewebe durch Legierung
- **Magnesiumhydroxid wirkt im Körper osteoproliferativ**

(Zukünftige) Anwendungen von Magnesium in der Medizintechnik

- Stents, Stützgeflechte
- Knochenimplantate, Knochenschrauben, -platten, -nägel, ...
- Magnesiumschwämme als Knochenersatz
- Als Drug Delivery System, zur kontinuierlichen Freisetzung von Wirkstoffen

Kurzzeitimplantate aus Mg-Legierungen



- Metallische Gläser (z.B. Mg 60 Zn 35 Ca 5) für noch besserem Abbau im Körper ohne Wasserstoffbildung

e) Kobalt

Übersicht

- Ferromagnetisches Übergangsmetall (Dichte = $8,90 \text{ g/cm}^3$)
- hochfest und besonders widerstandsfähig
- Mechanische Eigenschaften abhängig von Karbidverteilung und Korngröße
- Ebenfalls wie Titan **allotrop**:
 $T < 400^\circ\text{C}$: **alpha-Kobalt (hex)**
 $T > 400^\circ\text{C}$: **beta-Kobalt (kfz)**
- Unedles Element (Normalpotential $-0,277 \text{ V}$)
- In der Medizintechnik **stets in Legierung**

Eigenschaften der in der Medizintechnik verwendeten Kobaltlegierungen

- Hochfest, widerstandsfähig, abriebsfest, langzeitstabil
- Kombination von CoCr-Legierungen mit Stahl führt zu Korrosion von unedlerem Stahl
- Geringerer Verschleiß als andere Implantate durch Metall-Metall-Gleitpaarung (~100fach geringer als Polyethylen)
- **Wechselwirkungen mit anderen Materialien zu beachten**

Biokompatibilität von Kobalt

- Kombination von CoCr-Legierungen mit Austenit führt zur Korrosion des Austenits
- CoCrNi-Legierungen korrodieren in biologischem Milieu
- Erhöhte Metallionenkonzentration im Blut, da Ionen in Lösung gehen
- Im Falle eines Implantatversagens hohe Freisetzung von Partikeln und Metallionen
- Cr- und Ni-Ionen müssen über Niere ausgeschieden werden, kontraindiziert bei Nierenschäden

Anwendungen von Kobaltlegierungen in der Medizintechnik

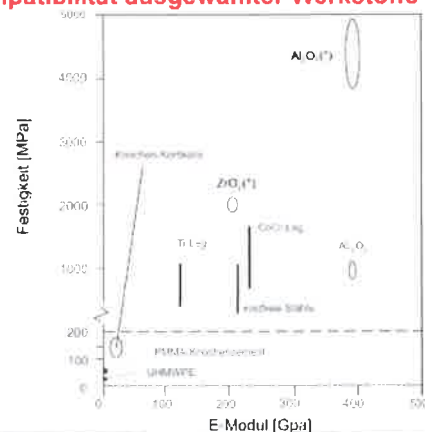
Legierung	Anwendung
CoCrMo (Gusslegierung)	Gelenkersatz für Hüft-, Knie-, Ellbogen-, Schulter-, Knöchel- und Fingergelenke, Knochenplatten und -schrauben, künstliche Herzklappen
CoCrMo (Schmiedelegierung)	Gelenkersatz
CoCrWNI (Schmiedelegierung)	Gelenkersatz, Herzklappen, Drähte , Chirurgische Instrumente
CoNiCrMo (Schmiedelegierung)	Hüftgelenkschäfte

f) Übersicht

Verwendungen von Metallen in der Medizintechnik

Anwendung	Metalle
Osteosynthese, Gelenkersatz	Rostfreie Stähle Titan und Ti-Legierungen Co-Cr-Legierungen
Dentalchirurgie	Titan und Ti-Legierungen Co-Cr-Legierungen Rostfreie Stähle
Gefäßchirurgie	Co-Cr-Legierungen Ni-Ti-Legierungen Mg-Legierungen
Chirurgische Instrumente	Rostfreie Stähle Titanlegierungen

Biokompatibilität ausgewählter Werkstoffe



Werkstoff (Nummer)	Werkstoff (Kurzzeichen)	Charakteristik	Ersatzinformation	Verwendungszweck
1.4461	22Cr-13Ni-5Mn	austenitischer rostfreier Stahl	korrosionsbeständiger rostfreier Stahl, mit Stickstoff angereichert	Verschiedene Schrauben, Hüft- und intrameduläre Nägel
1.4123	X40CrMoVN16-2	martensitischer rostfreier Stahl	rostfreier Stahl mit guter Verschleiß-, Härte- und Korrosionsbeständigkeit	medizinische Werkzeuge und Instrumente (Bohrer, Reibahlen, Fräswerkzeuge)
3.7035	Ti2	Reines Titan, Alpha-Phase	--	Bandfixations-, Osteotomie- und zylindrische Klammern
---	Ti-6Al-7Nb	Alpha-Beta Titanlegierung	frei von Vanadium, hohe Festigkeit, ausgezeichnete Biokompatibilität, gut schweißbar	Wirbelsäulen-, Läuseschrauben, intrameduläre Nägel, spezielle Schraubenfertigung

5. Korrosion

Definition

„Die unerwünschte, von der Oberfläche ausgehende chemische, physikalisch-chemische oder elektrochemische Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die mit einem Schädigungsprozess ausgehend von der Oberfläche verbunden ist.“

Korrosion metallischer Werkstoffe

1. Grundlagen zur Korrosion in wässrigen Medien

Elektrochem. Korrosion entsteht, wenn 1 Elektrolyt und ...

... mind. 2 unterschiedlich edle Metalle

... unterschiedl. Werkstoffzustände

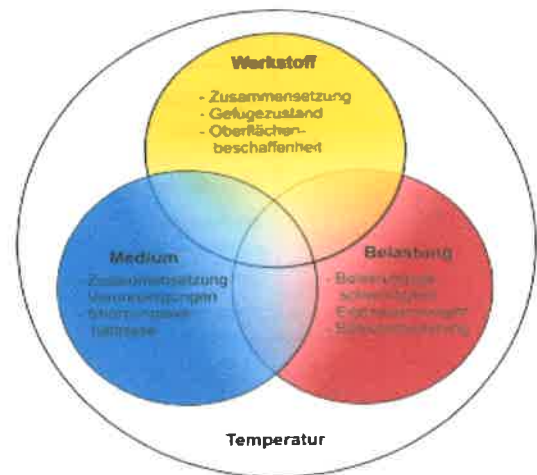
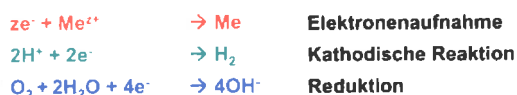
... ein Konzentrationsgradient im Elektrolyten

vorliegt.

Metall in Metallsalzlösung

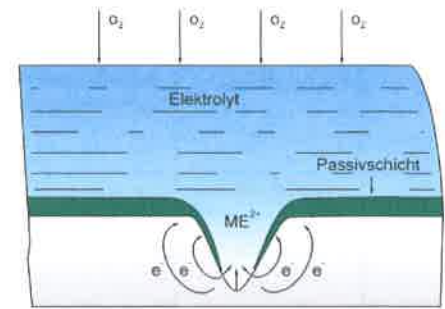
Säurekorrosion

Sauerstoffkorrosion

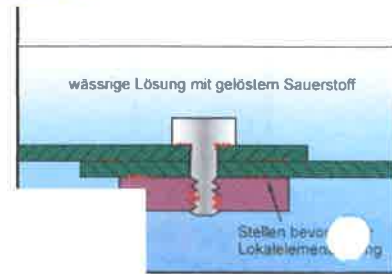


2. Korrosionsarten

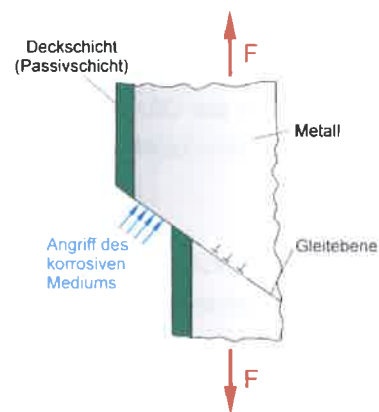
Angriffsform	Bezeichnung	Schema
gleichmäßig	Korrosion unter - Wasserstoffentwicklung - Sauerstoffverbrauch (Flächenkorrosion)	
ungleichmäßig	Kontaktkorrosion	
	Lochfraßkorrosion	
	Selektive Korrosion	
	Spaltkorrosion	
	Physikalisch induzierte Wasserstoffrissbildung	
	Spannungsrisskorrosion anodisch, kathodisch	
	Dehnungsinduzierte Risskorrosion	
	Schwingungsrisskorrosion	
	Chemische Wasserstoffrissbildung	
	Interkristalline Korrosion Kornzerfall	



Lochfraßkorrosion



Spaltkorrosion



Spannungsrisskorrosion

6. T
ribologi

sche Beanspruchung

1. Problematik

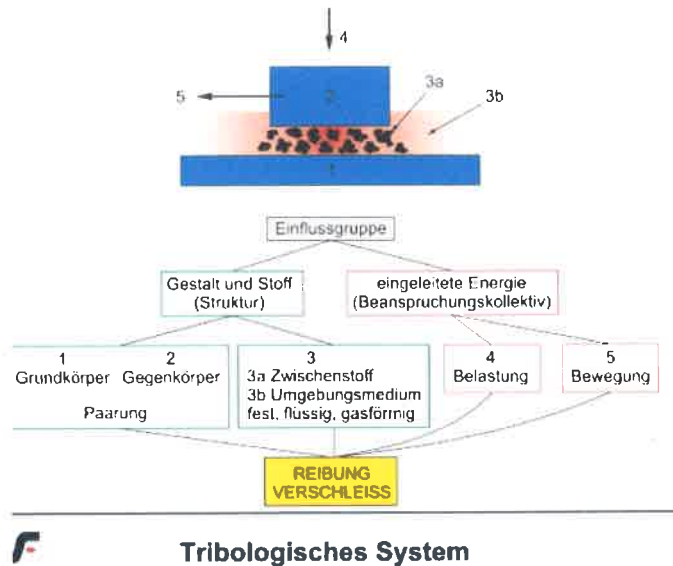
Definition Verschleiß

„Werkstoffabtrag an der Oberfläche unter überwiegend mechanischer Einwirkung, d.h. unter Einwirkung von Kräften und Relativbewegungen.“

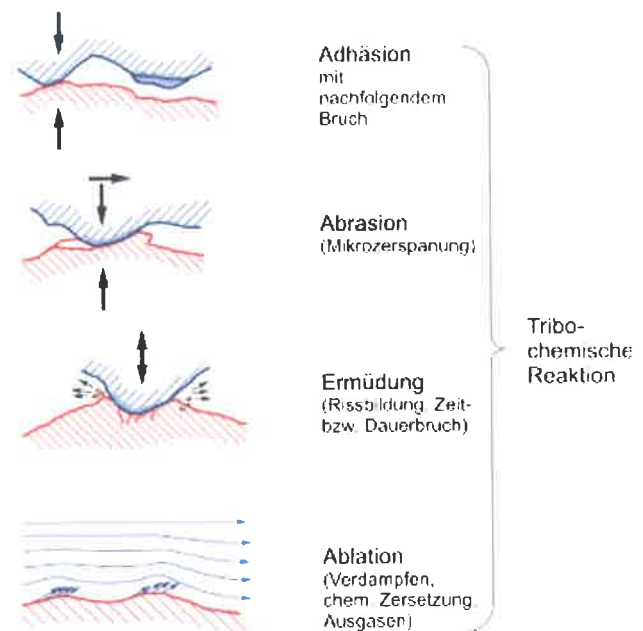
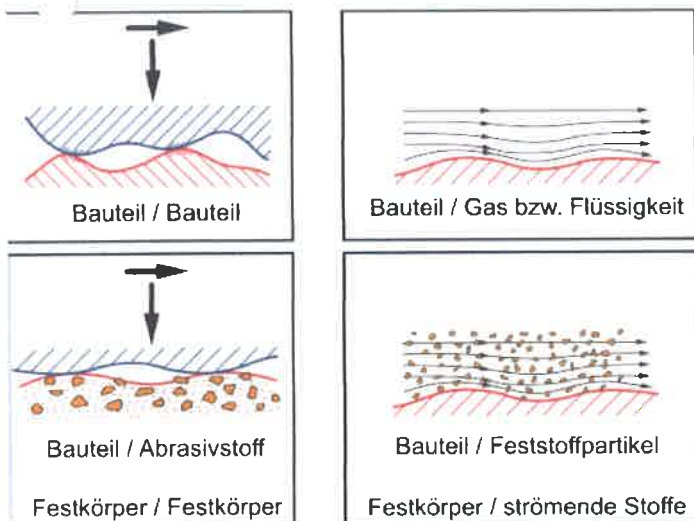
Verschleißmechanismen werden anhand eines tribologischen Systems (Reibsystem) beschrieben, welches einerseits aus Sicht der Energieumsetzung durch Reibung und andererseits aus Sicht des Werkstoffabtrags betrachtet werden muss.

Tribologisches System

- **Reibung und Verschleiß sind keine Werkstoffkenngrößen**
- Reibung und Verschleiß beschreiben das Reaktionsverhalten eines Werkstoffsystems auf eine komplexe tribologische Beanspruchung
- es handelt sich um eine **Systemeigenschaft** → Tribosystem!!



2. Verschleißarten und Verschleißmechanismen



!Alle Prozesse können überlagert auftreten und von chemischen Reaktionen begleitet sein!

Verschleißmechanismen:

- **Adhäsion** infolge atomarer und molekularer Wechselwirkung der Stoffe in der Kontaktzone
- **Abrasion** (Furchung) durch harte Rauberger eines Gegenkörpers oder durch harte körnige Gegenstoffe
- **Ermüdung** im Mikrobereich infolge wiederholter mechanischer Krafteinwirkung in der Grenzschicht
- **Ablation** (Zersetzen, Verdampfen), hervorgerufen durch hohe Energiedichte an der Oberfläche

3. Beispiele tribologischer Systeme

Teil 2 : Keramik – Prof. Rainer Gadow

I. Einführung

Anforderungen

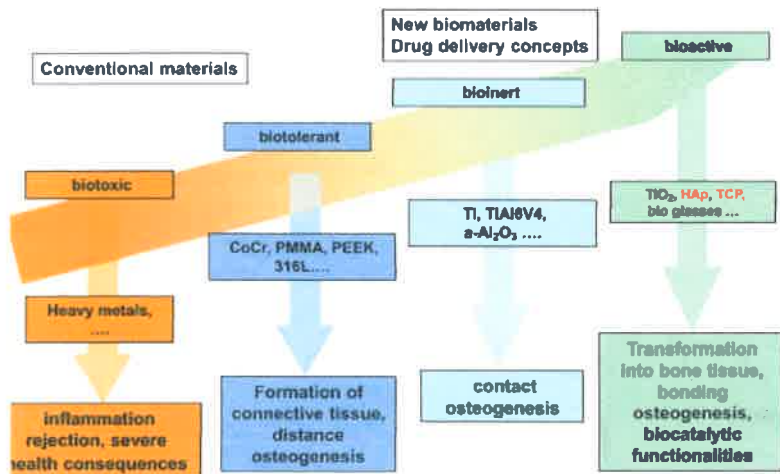
- Ingenieurwissenschaften: Oberflächeneigenschaften, E-Modul, Porosität, Degradationsrate

- Medizin: Drug-Delivery, Bioaktivität, Zellwachstum, Fremdkörper-Reaktion

Übersicht Werkstoffe

Biomaterialien: Übersicht Knochenreaktionen

Biomaterialien: Übersicht Knochenreaktionen



Anwendungen	Werkstoffe		
	Metalle	Polymere	Keramische Werkstoffe
Osteosynthese, Gelenkersatz	Rostfreie Stähle Titan und Ti-Legierungen Co-Cr-Legierungen	Polyethylen (UHMWPE) Polymethylmethacrylat	Aluminiumoxid Zirkonoxid Calciumphosphat
Dentalschirurgie	Titan und Ti-Legierungen Co-Cr-Legierungen Amalgam (Hg-Ag-Sn) Goldlegierungen	Polymethylmethacrylat	Aluminiumoxid Zirkonoxid Calciumphosphat Porzellan
Gefäßschirurgie	Co-Cr-Legierungen Ni-Ti-Legierungen	Polyester Polytetrafluorethylen Polysiloxane Polyurethane	
Chirurgische Instrumente	Rostfreie Stähle Titanlegierungen		
Ophthalmologie		Polymethylmethacrylat Polysiloxane Hydrogele	

3.3 Materialien für Implantate WS-14/15

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung
Seite 27 / 34

Metalle als Implantatwerkstoff

- Prothesen des totalen Gelenkersatzes wie beispielsweise Hüft-, Knie und Schulterprothesen
- Fixationselemente zur Stabilisierung von Frakturen. Z.B. Osteosyntheseplatten, Marknägelschrauben, Drähte und Stents

Keramik als Implantatwerkstoff

- im Zusammenhang mit dem menschlichen Skelett, den Knochen, Gelenken und Zähnen eingesetzt

Polymere

- Therapie
 - o Langzeit- u. Kurzzeitimplantate, z. B. künstliche Blutgefäße, künstliche Herzklappen, Katheter oder Nahtmaterial.
 - o Kontrollierte therapeutische Systeme (controlled drug delivery systems).
 - o neue Technologien für Gewebekulturen in vitro (tissue engineering);
- Diagnostik
 - o Diagnostik-Hilfsmittel für die klinische Labortestung

Faserverbundwerkstoffe

Nutzung der physikalischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs

- Röntgentransparenz, Artefaktfreiheit, Verarbeitbarkeit und Gestaltung
- Wirtschaftlichkeit

Nutzung der chemischen Eigenschaften des polymeren Matrixwerkstoffs

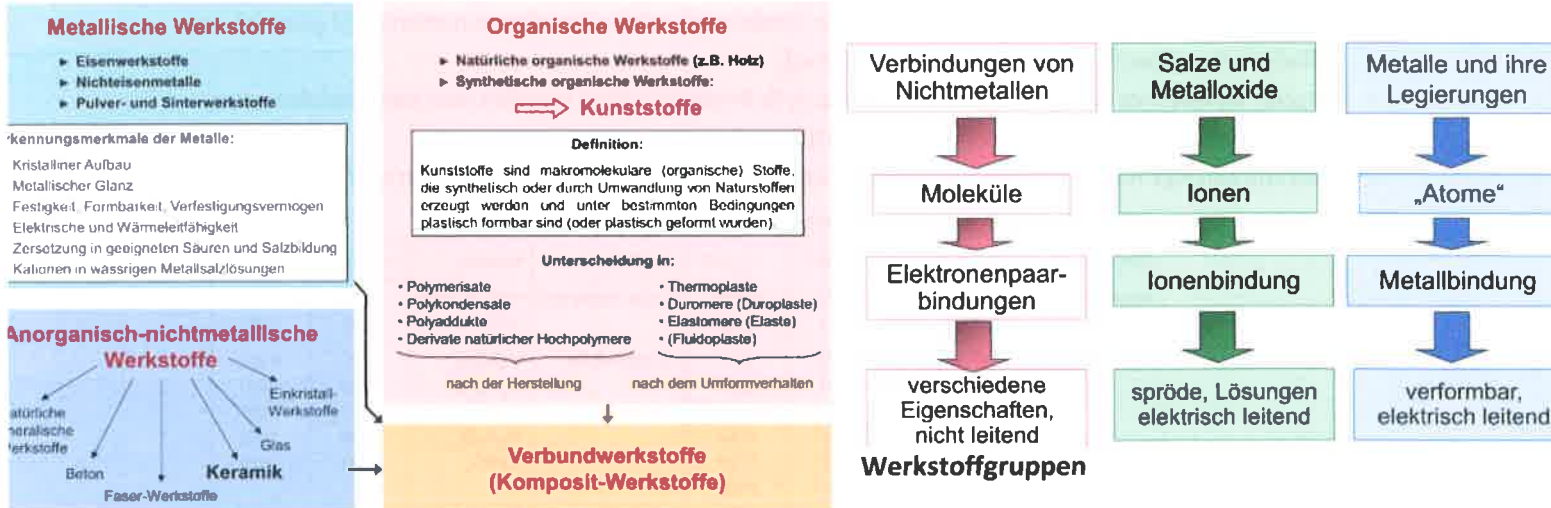
- Biokompatibilität
- Inertheit, Korrosionsbeständigkeit
- Sterilisierbarkeit

Nutzung der mechanischen Eigenschaften der Verstärkungsfaser

- hohe mechanische Kennwerte

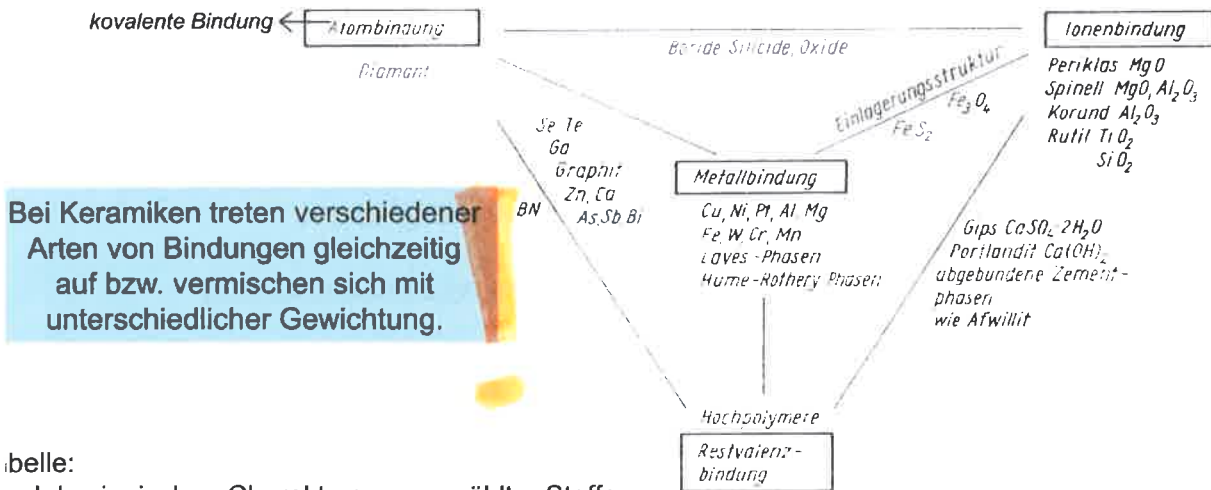
II. Medizinisch relevante Werkstoffe

Systematik und Eigenschaften der



Arten der chemischen Bindung

	Atombindung	Ionenbindung	Metallbindung
Art der beteiligten Atome	Nichtmetallatome	Metallatom und Nichtmetallatom	Metallatome
Charakter der Atome	Elektronegatativ bzw. - neutral	Elektropositiv oder - negativ	Elektropositiv
Vorgänge in der Elektronenhülle	Bildung gemeinsamer Elektronenpaare, Besetzung bindender Molekülorbitale	Übergang von Elektronen	Abgabe von Valenzelektronen
Art der entstehenden Teilchen	Moleküle	Positive und negative Ionen	Positive Ionen und Elektronengas
Charakter der entstehenden Stoffe	Flüchtig o. makromolekular	salzartig	Metallisch
Kristallgitter	Molekülgitter	Ionengitter	Metallgitter
Beispiele	Brom, CO ₂ , Benzen, Stärke	NaCl, CaO, NaOH	Alle Metalle und Legierungen



abelle:
rad des ionischen Charakters ausgewählter Stoffe

harakter

Bindungsc

- Ionischer Bindungsanteil berechnet sich aus Elektronegativitäten → Verbindungen mit hohem ionischen Anteil kristallisieren bevorzugt in Strukturen mit hoher Koordinationszahl (Anzahl der direkt benachbarten, gegensinnigen Atome)
- Hoher kovalenter Anteil → Koordinationszahl & Kristallstruktur werden von Valenzelektronen bestimmt, z.B. Diamant- und Wurtzit-Struktur
- Keramiken mit hohem kovalenten Anteil haben die höchsten Schmelz- und Zersetzungstemp.

Schmelz- bzw. Sublimationspunkte keramischer Verbindungen

Stoffklasse	Keramik	ρ (g/cm ³)	T_m (°C)	Stoffklasse	Keramik	ρ (g/cm ³)	T_m (°C)
Elemente	C (Graphit)	2.27	3800*	binäre Stoffe (ff.)	SiO ₂ (Quarz)	2,65	1725
	C (Diamant)	3.51	3800**		TiO ₂	4,23	1860
binäre Stoffe	TiC	4.94	3017	ternäre Stoffe	MgAl ₂ O ₄	3,59	2135
	TiN	5.21	2950*		Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,55	1930
	MgO	3.58	2825		Al ₂ TiO ₅	3,15	1860
	SiC	3.20	2760		Al ₆ Si ₂ O ₁₃	3,16	1840
	ZrO ₂	6.27	2700		BaTiO ₃	5,81	1625
	B ₄ C	2.52	2450	quaternäre Stoffe	SiAl ₂ O ₂ N ₂	3,10	1830*
	AlN	3.26	2400*		Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	2,50	1470
	Al ₂ O ₃	3.97	2050				
	Si ₃ N ₄	3.21	1910*				

* Zersetzung bzw. Sublimation, ** bei einem Druck von ≈ 14 GPa

Metalle und deren Legierungen

Grundlagen

- Metallbindung: Elektronenwolke umgibt Atome
- Gute elektrische Leiter,
- verformen sich bei geringer Belastung elastisch, bei hoher plastisch
- Kristallgittertypen: krz, kfz, hexagonal → Baufehler vorhanden
→ Symmetrieebenen:
 - Je mehr desto duktiler
 - Kfz < krz < hex
 - Alle duktilen Metalle und Leg. haben kfz Elementarzellen (Au, Ag, Cu, ... Ni)

	krz	kfz	hex
Nachbaratome	8	12	12
Atome in der Elementarzelle	$1 + 8/8 = 2$	$3 + 8/8 = 4$	4
Packungsdichte	68 %	74 %	74 %
Symmetrieebenen	6	8	2

Biokompatible Metalle

- Im Knochengewebe mechanische Belastungen, in Blutgefäßen chemische Belastungen
- Zunächst Gold, Silber, Platin → 1920er: VA Stahl höhere mech. Belastungen
→ 1936: molybdänhaltige Gußlegierung auf Kobalt- und Chrombasis → seit 1940: cp Titan
- Einsatzbereiche:
Knie-, Hüft- und Schulterprothesen, als Fixationselemente zur Stabilisierung von Frakturen und als Stents, Schrauben und Drähte
- **Eignung von drei Kriterien abhängig:**
 - o **mechanische Festigkeit:**
Gewährleistung einer dauerhaften Kraftübertragung zwischen Implantat und Körpergewebe sowie möglichst knochenähnliche Implantatsteifigkeit
 - o **Korrosionsbeständigkeit:**
Vermeidung der korrosiven Implantatschädigung durch die Wahl elektrochemisch stabiler Werkstoffe.
 - o **Biokompatibilität:**
Keine Schädigung des Empfängergewebes durch den Implantatwerkstoff oder durch primäre Korrosionsprodukte und Abriebpartikel. Oberflächen- und Strukturkompatibilität

→ dadurch ergeben sich: Rostfreie Stähle (VA-Stahl), Kobalt-Basislegi.,
cp Titan und Titanlegi.

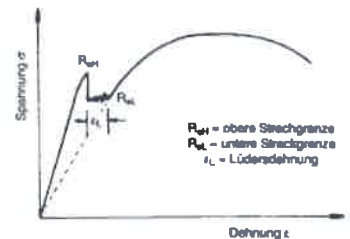
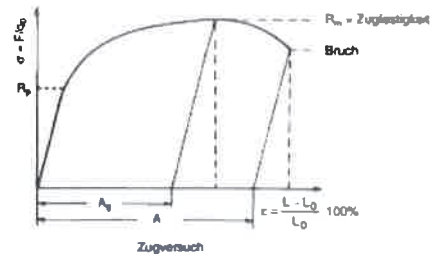
Verformungsverhalten

entscheidende Faktoren

- Kristallstruktur (gleiche Größe der Gitterbausteine, Fehlstellen (Versetzungen), Packungsdichte Gleitebenen), ...)
- Bindungscharakter (ungerichtet, Gitterbausteine keine Ionen)
- Korngrenzen, Fremdatome, ...



plastische Verformung durch Versetzungsgleiten möglich



Keramische Werkstoffe

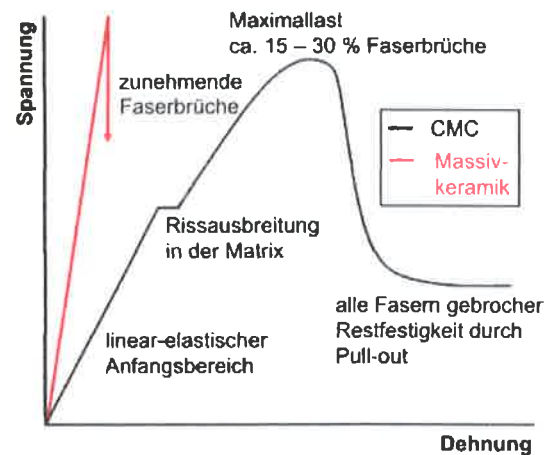
Definition

- **Anorganisch und nichtmetallisch**
- Bei RT aus Rohmasse geformt und dann gesintert bei hohen Temperaturen

Verformungsverhalten von Keramiken

- Kristallstruktur (unterschiedl. Größe Bausteine) und Bindungscharakter → **keine plast. Verformung** möglich
- **Maßnahmen zur Duktilisierung:**
 - Verstärkungskomponenten die überkrit. Risswachstum vermeiden
 - „quasi-Duktilität“ und Schadenstoleranz durch Verstärkungsphasen (Fasern, Teilchen, Whisker...)

	Keramik	Metall
Härte	↑	↓
Hochtemperaturfestigkeit	↑	↓
Thermische Ausdehnung	↓	↑
Duktilität	↓	↑
Korrosionsbeständigkeit	↑	↓
Verschleißfestigkeit	↑	↓
elektrische Leitfähigkeit	↑ ↓	↑
Dichte	↓	↑
Wärmeleitfähigkeit	↑ ↓	↑



idealisiertes Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines faserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffes

Eigenschaften gebräuchlicher Werkstoffe der technischen Keramik

	Dichte ρ [g/cm ³]	Schmelztemp. / Zersetzung T_s, T_m [°C]	Max. Einsatz- temperatur T_{max} an Luft [°C]	Wärmeleit- fähigkeit λ_{30-100} [W/mK]	Wärmeaus- dehnungs- koeff. $\alpha_{20-1000}$ [10 ⁻⁶ 1/K]	Elastizitäts- modul E [GPa]	Härte nach Vickers HV ohne Angabe	Biegebruch- festigkeit $\sigma_B, \sigma_{f,m}$ [MPa]	Bruch- zähigkeit K_{IC} [MNm ^{-3/2}]
Al ₂ O ₃	3,7 - 3,97	2050	1400 - 1700	30 ₂₀ - 15 ₁₀₀₀	7,0 - 8,8	300 - 380	1700 - 2370	300 - 520	3 - 5
TiO ₂	4,23	1860	1000	11,7 ₂₅	9	230	880 HV 0,5	140	3,2
ZrO ₂ PSZ	5,0 - 6,27	2700	900 - 1600	1,5 - 3	5,0 - 10,0	200 - 210	1100 - 1250	500 - 1000	bis 12
SiO ₂	1,92 - 2,65	1725 - 1830	1000	ca. 1,4	0,5 _{amorph} - 12,3	30 - 70	741 HV5 - 1120	30 - 40	amorph. 0,79
C Graphit	2,1 - 2,3	3800	450	1000-1500 (a,b); 4 - 6 (c)	-1,5 (a,b); 2H 3 (c)	1000 (a,b); 36 (c)		120 (a,b)	
C Diamant	3,51	3800*	400	400 - 2000	1,1	1050	4500-10000	850	3,5
SiC ssic	3,08 - 3,20	2760	1400 - 1750	120 ₂₅ - 40 ₁₀₀₀	4 - 4,8	370 - 450	2500 - 3300	300 - 800	3 - 4 (8)
Si ₃ N ₄	3,11 - 3,21	1910*	1100 - 1650	(15 - 43) ₂₀	3,3	180 - 800	1500 - 2200	600 - 1500	4 - 5 (10)
TiC	4,94	3017	600 - 800*	17,2	7,4 - 7,8	300 - 450	ca 3000 HV 0,5	225 - 450	1,7 - 3,8
TiN	5,21	2950*	600 - 700*	28,9	9,4	ca. 260	ca 2400 HV 0,5	493	3,4 - 5,5
B ₄ C	2,52	2445	600 - 1447	(30 - 42) ₂₅	4,5 - 5,6	450 - 470	4980	310 - 350	2,9 - 3,7
AlN	3,0 - 3,26	2400-2800*	1000 - 1900	140 - 320	2,7 - 5,6	310 - 375	1230	300 - 350	3,35
1 C 60	7,85	1460	< 500	(48 - 58) ₂₀	11,5 ₀₋₁₀₀	206	490-550 HV 10	Zug: ca. 800	140
GG-20	7,15	1120 - 2000	< 500	45 - 52	10,5-12 ₀₋₁₀₀	90 - 115	160-240 HV 10	Zug: bis 200	< 20

Hinweise zu obiger Tabelle (**Tendenzen kennen!**)

- Härte nach Vickers höher als Stahl
- Biegebruchfestigkeit tendenziell schlechter als Stahl, aber besser als Grauguss
- Bruchzähigkeit K_{IC} :
„Widerstand eines Materials gegen instabilen Rissfortschritt. Der Werkstoffkennwert ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} , bei dem der instabile Rissfortschritt einsetzt.“ (wikipedia)
→ z.B. Stahl 140 MNm^{-3/2}, Keramiken einstellige Zahlen

Polymere

Polymerisation

- Monomere reagieren unter Auflösung von Mehrfachbindung zu Polymeren → Homo- (nur eine Monomerart) und Co-Polymerisation (verschiedene Monomere) → Produkte heißen Polymerisate
- Einteilung in

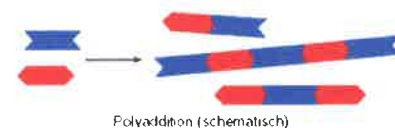
- o Stufenwachstums- : bereits vorhandene Kettensegmente wachsen zusammen
 - Polyaddition
 - Polykondensation
- o Kettenwachstumsreaktionen: immer ein Molekül nach dem anderen lagert sich an reaktives Kettenende an
 - Radikalische Polymerisation
 - Ionische Polymerisation
 - Koordinationspolymerisation



Rohstoffe: - Zellulose
- Kohle
- Erdöl
- Erdgas



Grundbausteine: - Kohlenstoff ©
- Wasserstoff (H)
- ev. Sauerstoff (O)
- ev. Stickstoff (N)
- ev. Schwefel (S)



Klassifizierung von Kunststoffen

Thermoplaste	Elastomere	Duroplaste
unverzweigte und wenig verzweigte Polymere	weitmaschig verzweigte Polymere	engmaschig stark verzweigte Polymere

		
Polyethylen Polystyrol Polyamid (Nylon) Polyester (Trevira)	Gummi Silikone Polyurethane	Epoxidharze Polyesterharze Phenoplaste Polyurethane

Faserverbundwerkstoffe

Einteilung nach Matrix

- **Verbundwerkstoffe mit Polymermatrix (Polymer Matrix Composites – PMC):**
Einlagerung von Partikeln hauptsächlich zur Erhöhung der **Funktionalität** (thermo-/elektrophysikalisch, chemische Beständigkeit), aber auch aus fertigungstechnischen Gründen (Verarbeitbarkeit);
→ **Faserverstärkung zur Erhöhung der Festigkeit und des E-Moduls**
- **Verbundwerkstoffe mit metallischer Matrix (Metal Matrix Composites – MMC):**
Einlagerung von Partikeln und Fasern vor allem in Leichtmetallmatrixes zur **Erhöhung der Festigkeit und des E-Moduls besonders bei erhöhten Temperaturen**
- **Verbundwerkstoffe mit keramischer Matrix (Ceramic Matrix Composites – CMC):**
Einlagerung von Partikeln und Fasern zur **Erhöhung der Schadenstoleranz** („Quasi-duktiler Bruchverhalten“)

Vorteile für Implantate

- Allergierisiko: **keine allergischen Reaktionen** durch freigesetzte Metallionen **zu erwarten**.
- Röntgentransparenz: gegebenenfalls Beimengung von Kontrastmitteln
- Artefaktfreiheit in modernen diagnostischen Verfahren, wie z.B. CT oder NMR

Beispiele			Einsatztemperatur [°C]										
	Matrix	Verstärkungsphase	RT	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	
PMC	Epoxy	Glasfasern											
	Phenole	Kohlenstofffasern											
	Polyimide	Aramidfasern											
MMC	Aluminium	Kohlenstofffasern											
	Titan	SiC-Partikel											
	Magnesium	Al ₂ O ₃ -Fasern											
CMC	(Si)SiC	Kohlenstofffasern											
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Fasern											
	Si ₃ N ₄	SiC-Fasern											

Funktion der Matrix (Epoxidharze, Polysulfon, Polyamide, PEEK):

- mechanisches Stützen der Faser
- Kraftübertragung von Faser zu Faser
- Festigkeit bei Beanspruchung senkrecht zur Faserrichtung
- Schutz vor aggressiven Medien
- Schutz des Gewebes vor Faserpartikeln
- Interphasen (Übergangsphasen) und Interfaces (Grenzflächen)

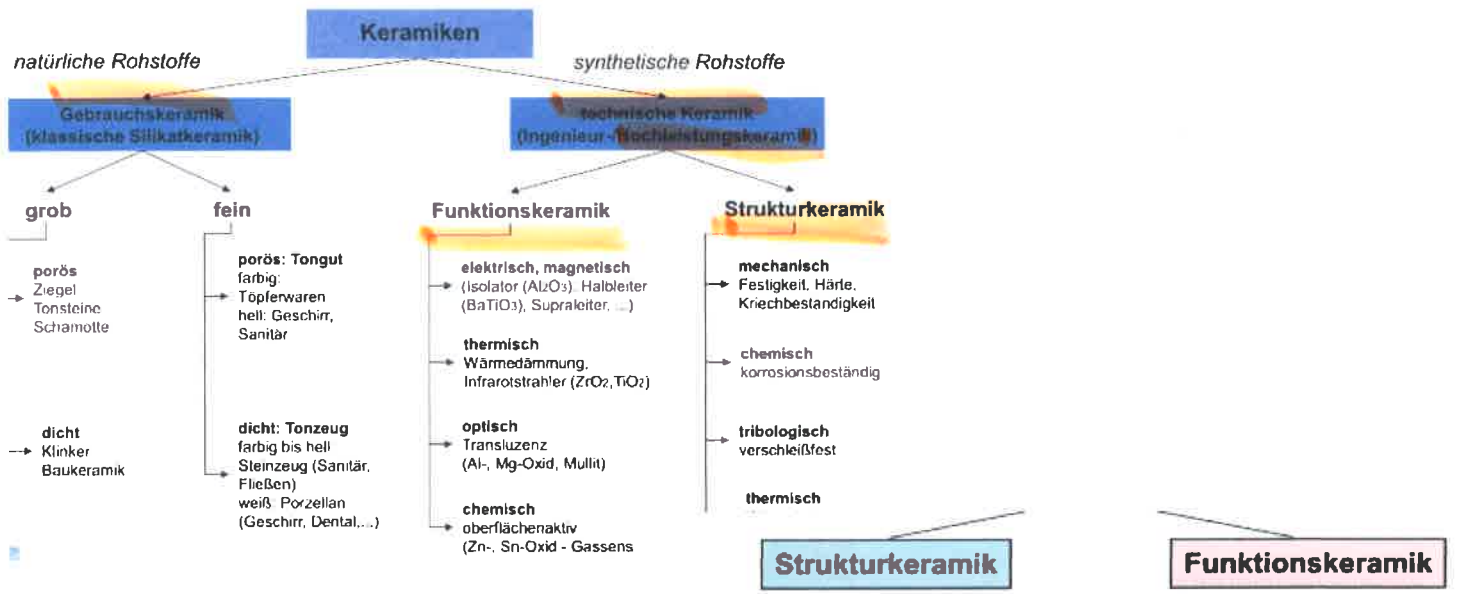
III. Keramische Werkstoffe

Technische Keramik – Begriffserklärungen

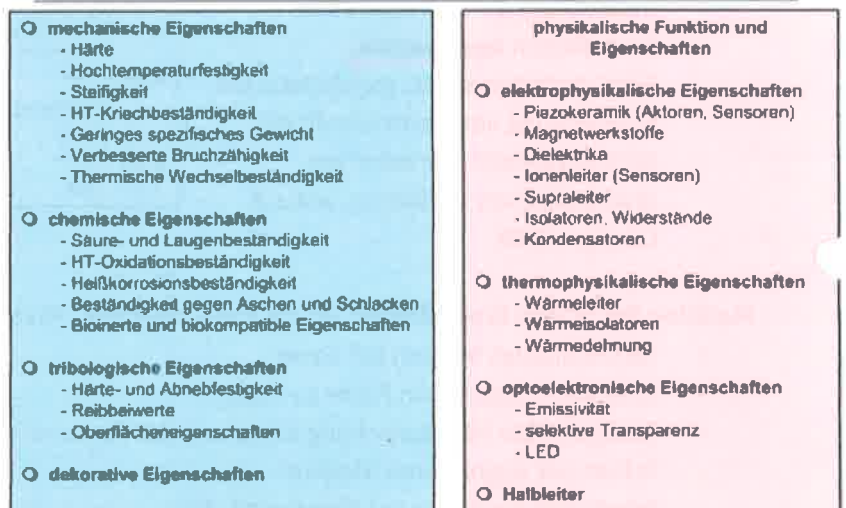
- Hochleistungskeramik:
„hochentwickelter, hochleistungsfähiger keramischer Werkstoff, der überwiegend nichtmetallisch und anorganisch ist und über bestimmte zweckmäßige Eigenschaften verfügt“
- Struktur- oder auch Konstruktionskeramik:
„Werkstoffe, die in irgendeiner Form mechanischen Belastungen standhalten müssen, z.B. Biege- und Druckspannungen“

- Funktionskeramik:
Hochleistungskeramik, bei der die innewohnenden Eigenschaften für eine aktive Funktion verwendet werden → elektr., magn., dielektrisch oder optische Kennwerte
- Elektrokeramik:
Hochleistungskeramik, die in Elektro(techn)ik eingesetzt wird
- Schneidkeramik:
hervorragender Verschleiß- und Hitzebeständigkeit → als Werkzeug zur spanenden Bearbeitung
- Biokeramik: für Einsatz im medizinischen Bereich geeignet

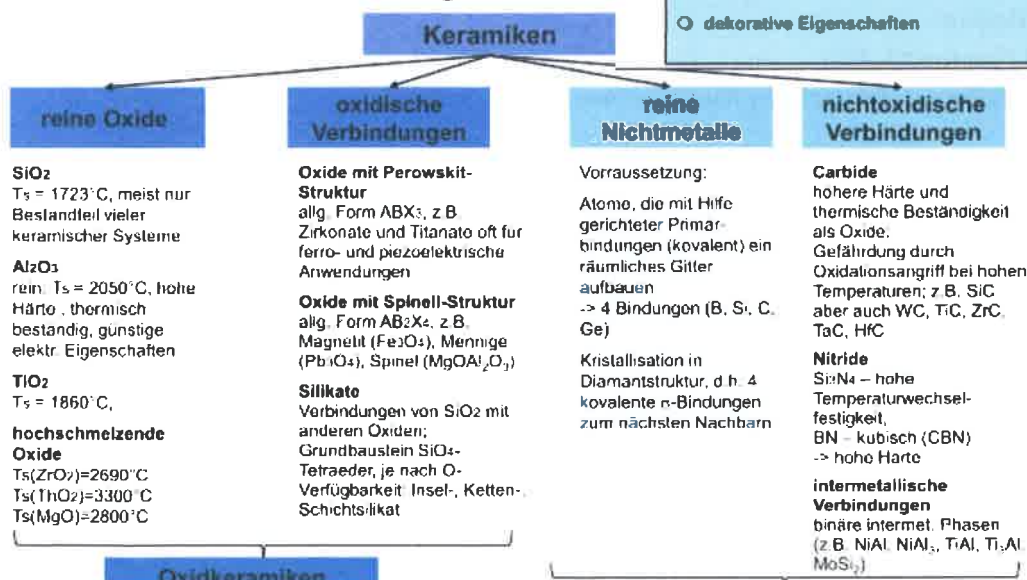
Einteilung nach Funktion



signifikante Eigenschaften / Hauptinteresse



Stoffliche Einteilung der techr



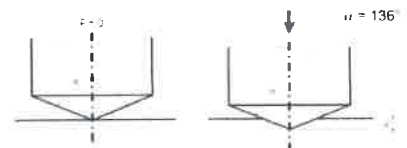
Stoffliche Einteilung der technischen Keramik

Mineralogische / chemische Zusammensetzung

Oxidkeramik	Silikatkeramik	Nichtoxidkeramik
Merkmale: ionische Bindung unter Sauerstoff stabil	Merkmale: mehrphasig, hoher Glasanteil	Merkmale: kovalente Bindung extreme Härte hoher E-Modul höchste Schmelzpunkte
- Aluminiumoxid (Al_2O_3) - Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ SiO}_2$) (reine Phase) - Magnesiumoxid (MgO) - Spinel (MgAl_2O_4) - Zirkonoxid (ZrO_2) TZP, PSZ, FSZ Y_2O_3, CaO, MgO, CeO_2-Stabilisierung - Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5) - Titanoxid (TiO_2) - Siliziumdioxid (SiO_2) Kieselglas - Bleizirkonattitanat PZT - Bariumtitanat (BaTiO_3), Strontiumtitanat (SrTiO_3) - Zinkoxid (ZnO) Sensoren - Glaskeramik	- Alkali-Aluminiumsilikate - Magnesiumsilikate (Steatit und Forsterit) - Erdalkali-Aluminiumsilikate und Zirkonporzellane (z.B. Cordierit) - Poröse Aluminiumsilikate und Magnesium-Aluminiumsilikate - Mullit-Keramik mit niedrigem Alkaligehalt	- Siliziumcarbid (SiC) S-SiC, HP-SiC, HIP-SiC, RB-SiC, SiSiC, R-SiC, N-SiC - Siliziumnitrid (Si_3N_4) GPS-SN (GD-SN), HP-SN, HIP-SN, RB-SN, SRB-SN - Aluminiumnitrid (AlN) Hohe Wärmeleitfähigkeit - Borcarbid (B_4C) - Bornitrid (CBN, HBN) - Chromcarbid (Cr_3C_2) - Titancarbid (TiC) - Titanborid (TiB_2) - Titannitrid (TiN) - Wolframcarbid (WC) - Technische Kohlenstoffe Graphit, Diamant, C-Fasern

Charakterisierungsmethoden

- Härtemessung in Mineralogie: **Mohs'sche Härteskala**
 - Ritzhärte nach Mohs = „Widerstand, den ein Stoff der mechanischen Abnutzung beim Ritzen mit scharfkantigen Material entgegenbringt“
 - Relative, 10-teilige Skala (Talg 1, Diamant 10)
- Härte- & E-Modul-Messung: Universalhärterprüfung
 - Prinzip der Mikrohärte-/Universalhärtemessung mit Vickers-Pyramide



Universalhärte [N/mm^2]

$$HU = \frac{F}{A(h)} = \frac{F}{26,43 \cdot h^2}$$

Angabe der Prüfbedingungen:
 $HU_{10/30/2} = 2000 \text{ N/mm}^2$
 Prüfkraft [N] / Zeit / Anzahl Stufen bis F_{max}

Plastische Härte

$$HU_{plast} = \frac{F_{max}}{26,43 \cdot h_r^2}$$

Elastischer Eindringmodul

$$Y_{HU}$$

⇒ Berechnung aus dem Anstieg der Tangente an die Lastrücknahmekurve

E-Modul

$$E_{HU} = Y_{HU} \cdot (1 - \nu^2)$$

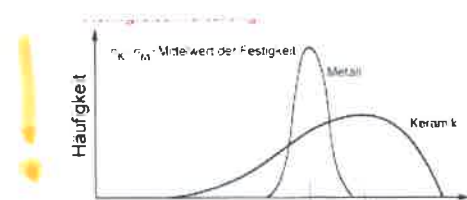
nach Dietrich, 1993

- Festigkeit idealer Festkörper
 - Theoretische Festigkeit** = „Zugspannung, welche notwendig ist, um Atombindungen zu lösen und Struktur zu trennen“ (Annahme: Festkörper ist ideal)
 - Maximale/theoretische Festigkeit wird durch das energetisch günstigste Potenzial und die Oberflächenenergie bestimmt

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E \gamma}{a_0} \right)^{1/2}$$

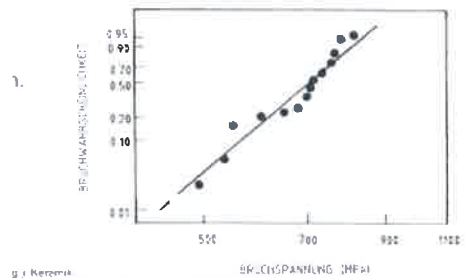
E = E-Modul
 γ = Oberflächenenergie
 a_0 = Atomabstand

- Weibull-Modul m**



- Statistische Beurteilung von Festigkeitskennwerten
- Steigung der resultierenden Geraden bei logarithm. Auftragung der Bruchwahrscheinlichkeit gegen die Bruchspannung
- Für viele Keramiken zw. 5 und 15 → sollte aber über 20 sein
- Hoher Weibull-Modul = geringe Streuung und hohe Reproduzierbarkeit

Typische Weibull-Verteilungsfunktion der Festigkeit



- Bestimmung der offenen Porosität durch Quecksilber-Intrusion
 - Porenradienverteilung wird ermittelt
 - Von 2 nm bis Makroporen
 - Größe der infiltrierten Poren nimmt mit steigendem Druck ab

Washburn-Gleichung:

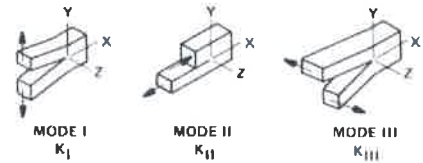
$$\Rightarrow r_p = -\frac{2 \cdot \sigma}{p} \cdot \cos \vartheta$$

Annahmen: zylindrische Kapillaren,
konstante Stoffwerte des Hg

r_p ... Porenradius
 σ ... Oberflächenspannung des Quecksilbers
 ϑ ... Benetzungswinkel mit der Oberfläche
 p ... äußerer Druck

- **Bruchzähigkeit** = „Widerstand, den Werkstoff dem instabilen Risswachstum entgegensetzt“

- Bei Keramik i.d.R. keine Spannungsminderung durch plastische Deformation möglich
→ Versagen durch Spannungen an Kerben oder anderen Gefügefehlern
- Riss-Spitze: Spannungskonzentration → Rissaufweitung, instabiles Risswachstum und Werkstofftrennung
- Drei Grundfälle der Rissausbreitung:
→ Kritische Spannungsintensitätsfaktoren K
Spannungsintensitätsfaktor I. Grundmode:



$$K_I = \sigma_I \cdot Y \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$$

σ_I ... einachsige Normalspannung
außerhalb der Risspitze
 a ... halbe Risslänge
 Y ... Geometriefaktor

- $[N \cdot mm^{-3/2}] \triangleq [MPa \cdot m^{1/2}]$

- **Bruchkriterium** $K_I = K_{Ic}$

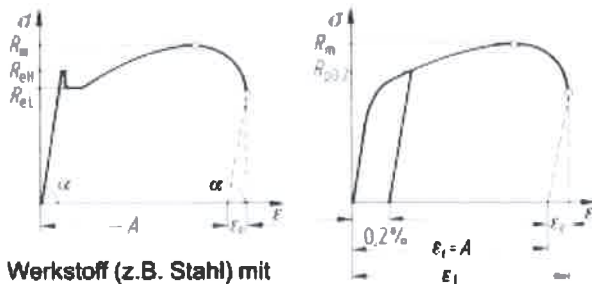
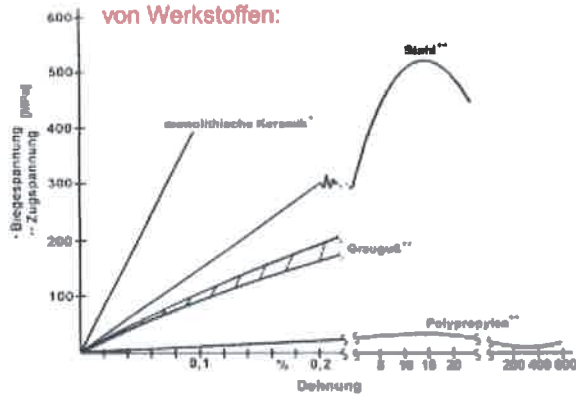
→ K_{Ic}-Wert ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor des I. Grundfalls und wird auch Bruchzähigkeit

- Beispiele
 - Stahl $140 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$
 - Kermaik zwischen 1,8 und 15

- Ring-Test, C-Test ...
- Biegefestigkeit & Warmfestigkeit von SiC und Si₃N₄-Keramiken
 - Techn. Keramiken erzielen hohe Festigkeiten, auch bei hohen Temperaturen!
 - ABER: Geringe Bruchzähigkeit
- **CMC-Werkstoffe:** Schadenstoleranz durch Verbundbildung
 - Quasi-plastisches Verhalten und Schadenstoleranz durch Rissüberbrückung und energiedissipierende Mechanismen an den Phasen-Grenzflächen sowie Restfestigkeit beim Faser-Pull-Out

Techn. Keramik vs. Metall

Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Werkstoffen:



Werkstoff (z.B. Stahl) mit
a) ausgeprägter Streckgrenze

b) mit Dehngrenze

	Keramik	Metall
Härte	↑	↓
Hochtemperaturfestigkeit	↑	↓
Thermische Ausdehnung	↓	↑
Duktilität	↓	↑
Korrosionsbeständigkeit	↑	↓
Verschleißfestigkeit	↑	↓
elektrische Leitfähigkeit	↑ ↓	↑
Dichte	↓	↑
Wärmeleitfähigkeit	↑ ↓	↑

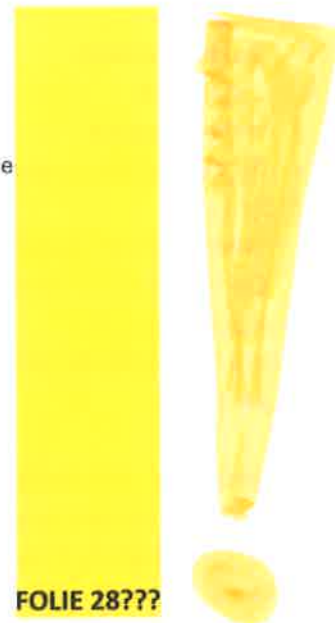
mit Struktur Technischen Formstoffe - Werkstoff und Konstruktion, 1. Aufl., S. 12

Metalle: Spannungsminderung an Defektstellen durch plastische Verformung.

Keramik: Festigkeit nach dem „weakest-link-Modell“ (Abhängigkeit vom kritischen Defekt und der Defektverteilung).

Keramik weist eine statistische Streuung der Festigkeit auf, die von der kritischen Defektgröße, der Werkstoffzusammensetzung, der Größe der Ausgangs- und Zielstrukturen, den Herstellungsbedingungen und Herstellverfahren abhängt.

Keramikherstellung



FOLIE 28???

Werkstoffgruppe	chemische Stoffklasse	Beispiele für die Verwendung
Motorenkeramik	Al_2TiO_5 , ZrO_2	Wärmedämmung
	Si_3N_4 , SiC	Turbinenräder, Vorkammern
Schneidkeramik	Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$, SiAlON , WC , TiC , TaC	Werkzeuge für die spannende Bearbeitung
Verschleißfeste Keramik	B_4C , BN (kubisch)	Schlefkörner, Sandstrahldüsen, schuss-sichere Westen
	Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC	Lager, Gleitringdichtungen, Spritzdüsen
Hochtemperaturbeständige Keramik	Mullit-Keramik ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Al_2O_3 , Si_3N_4 , RSiC , $\text{Al}_2(\text{TiO})_3$	Thermoelementschutzrohre, Hochtemperaturofen, Brennerdüsen, Oxidationsschutzschichten
Biokeramik	Al_2O_3 , ZrO_2 , Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)	Implantate, Endoprothesen
Elektrokeramik	Al_2O_3 , AlN , BeO	Isolatoren, Substrate
	Porzellan, Steatit und Cordierit (Magnesiumsilikate), MgO	Isolatoren
	BaTiO_3 , SiC	Kondensatoren, Widerstände, Heizer
	dopiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2)	Feststoffelektrolyt in elektrochemischen Zellen
	(β -Aluminiumoxid ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, CaS)	Ionenleiter
	ZrO_2 , SiC	Strahlungserzeugung für IR-Spektrometer
	ZrO_2 , HfO_2	Gate-Dielektrika
	$\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$, ZnO-ZrO_2	transparente, leitfähige Filme
Piezokeramik	Bleizirkonat-Bleitanat PZT ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$)	Schwinger, Filter, Zünder, Wandler
Elektrooptische Keramik	Lithium-Niobat (LiNbO_3)	optische Frequenzvervielfacher, Frequenzmodulatoren
Magnetkeramik	Ferrite (allgemein: $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ oder $\text{M}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	Aufnehmer, Magnete
Sensoren	ZrO_2 , ZnO , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	Detektoren, Abgassensoren, Varistoren
Faserverstärkte Keramik	C/C (kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff), C/C-SiC (mit SiC-Beschichtung)	Triebwerksteile, Heißgasführungen, modulare Leichtgestelle, Bremscheiben
Membranen	TiO_2 , ZrO_2	Nanofiltrationsmembranen

Biokompatible keramische Werkstoffe

- Beispiele
 - o Aluminiumoxid
 - o Zirkonoxid
 - o Hydroxylapatit
 - o Bioaktive Gläser und Glaskeramik
- Anwendung
 - o Skelettsystem, Knochen, Gelenke, Zähne
 - o Dentalmedizin! (brackets) Und Chirurgie!
- Voraussetzungen:

Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Bruchfestigkeit, Reibewiderstand, Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität

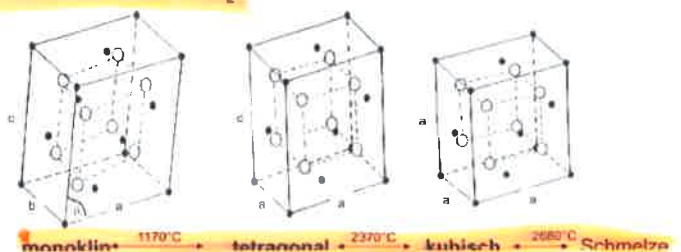
Aluminiumoxid $\propto -\text{Al}_2\text{O}_3$ (Korund)

- z.B. Hüftgelenk-Endoprothese
- super in Bruchzähigkeit, Tribologie, Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit
- verschiedene Gleitpaarungen, v.a. Keramik/Polyethylen-Gleitpaarungen und Keramik/Keramik-Gleitpaarungen
- **hdp**, hohe Dichte, extreme Härte
- sportlich nicht aktive Patienten: Aluminiumoxid/Polyethylen-Gleitpaarung
- sportlich aktive Patienten: Aluminiumoxid/Aluminiumoxid-Gleitpaarung
- endkonturnahe hochpräzise Formgebung durch keramischen Spritzguß

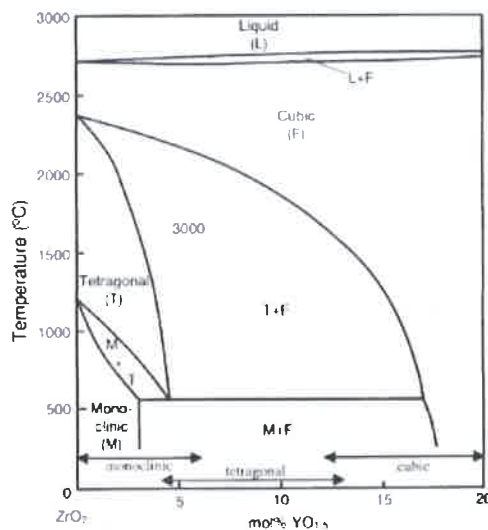
Zirkonoxid ZrO_2

- Unterteilung
 - o voll stabilisiert (FSZ)
 - o teilstabilisiert (TSZ)

Kristallstrukturen des reinen ZrO_2 :



- tetragonales (TZP) Zirkonoxid
- Physikalische Eigenschaften
 - Die höchsten Biegebruch- und Zugfestigkeit bei Keramiken
 - hohen Bruchzähigkeit
 - hohen Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit
 - niedrigen Wärmeleitfähigkeit (Wärmedämmschichten)
 - Sauerstoffionenleitfähigkeit (Lambda-Sonde, Sensorik, Brennstoffzelle)
 - E-Modul ähnlich Stahl
 - Geringe Benetzung durch Metallschmelzen
- Umwandlungsverstärkung mit z.B. Y_2O_3
 - Verbesserung der mechan. Werkstoffeigenschaften (Zähigkeitssteigerung)
 - Durch Volumenzunahme entstehen Druckspannungen an den Risspitzen → diese wirken dem weiteren Risswachstum entgegen

Phasendiagramm des Systems ZrO_2 - Y_2O_3 

Die monokline Phase „Baddeleyit“ (m), welche bis ca. 1170°C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur bis (ca. 2370°C) ist die tetragonale Phase (t) stabil (Phasenumwandlung unter dem XRD untersucht) und bis zur Schmelze ab ca. 2680°C die kubische Phase (c) mit Fluoritstruktur. Die kubische Phase wird durch thermisch bedingte Leerstellen der Sauerstoffatome bedingt.

- Gute Bioverträglichkeit! Geringe Abriebraten!
- Hydrothermale Alterung
 - Geringe Alterungsbeständigkeit unter hydrothermalen Beding. = großer Nachteil
 - Bei erhöhter Temp., unter Druck oder feuchter Umgebung wandelt sich metastabile tetragonale Phase in stabile monokline Phase um → Volumenzunahme → Erhöhte Rauheit → Mikrorisse → Extremfall: Implantat versagt

Titanoxid TiO_2

- Einziger Vorteil: besonders gute Verträglichkeit mit Blut

↳ Beschichtung

Calciumphosphatkeramik

- Chemisch dem Knochen sehr ähnlich → exzellente Biokompatibilität
- Einteilung in
 - Ortho- PO_4^{3-}
 - Pyro- $P_2O_7^{4-}$
 - Polyphosphate
- Beispiele: Hydroxylapatit, Amorphes Calciumphosphat (ACP), Tricalciumphosphat (TCP), Fluorapatit (FAP)

Hydroxylapatit (HAp) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

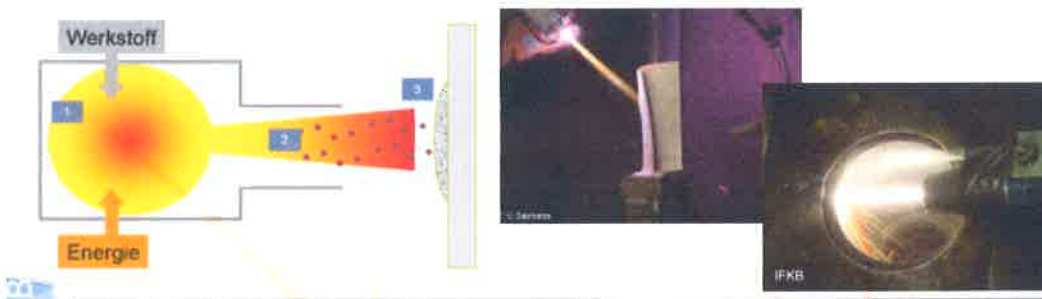
- Biologischer HAp ist nicht stöchiometrisch

- Klinische Anwendung in Dentalbereich, Orthopädie, maxillofaciale Chirurgie
- Oft als Beschichtung
- Geringe Festigkeit → nur für nicht lasttragende Anwendungen geeignet
- **Eigenschaften**
 - o keine Bildung von fibrillärem Gewebe
 - o rasches Anwachsen von Knochengewebe
 - o Ausbildung einer Verbindung zwischen Implantat und Gewebe mit hoher Festigkeit
 - o verkürzte Heilungsphase
 - o reduzierte Freisetzung metallischer Ionen

Thermokinetisches Beschichten

Verfahrensprinzip: Thermokinetisches Beschichten

- 1 Überführen eines Werkstoffes (Pulver, Draht, Stab) in die **schmelzflüssige** Phase innerhalb einer Wärmequelle (Flamme, Plasma)
- 2 **Beschleunigung** der **schmelzflüssigen** Partikel im Heißgasstrahl (Massen- + Heißgasstrom)
- 3 **Auftreffen** auf der Werkstückoberfläche:
 - ↳ schnelle Verformung auf der Oberfläche / Impulsübertrag
 - ↳ Übergang flüssig ⇒ fest (Quenching). Freisetzung der latenten Wärme
 - ↳ Abkühlung:
 - Temperaturausgleich über Werkstückoberfläche (!)
 - Schrumpfung des erstarrten Schichtmaterials (!)
 - ↳ Weitere Abkühlung des gesamten Verbundes auf Umgebungstemperatur



Thermische Energie + Kinetische Energie = Thermisches Spritzen

Exkurs: Glaswerkstoffe

- **Gläser sind amorph** (Keramiken i.d.R. polykristallin)
→ Gefüge hat Form einer „eingefrorenen bzw. unterkühlten Schmelze“
- **Silikatgläser** → Hauptteil!
- Oxidische Ein- und Mehrkomponentengläser
- Nichtoxidische und nichtsilikatische Gläser
- **Eigenschaften**
 - o Optisch: Lichtdurchlässigkeit, spektrale Absorption, Lichtbrechung u Dispersion, Reflexion
 - o Festigkeit abhängig von Gefügefehlern, sprödelast. Verhalten
 - o Geringe Bruchsicherheit!!
 - o Temperaturwechselbeständigkeit von sehr gut bis sehr schlecht!!
- **Bioaktive Gläser**
 - o Aus den Komponenten **SiO₂**, **Na₂O**, **CaO** und **P₂O₅** zusammengesetzt
 - o **In vivo wirken sie wie HAP** → Biogläser haben verstärkt resorbierende Eigenschaften
 - o Fähigkeit, in wässrigem Medium auf ihrer Oberfläche eine Schicht aus HAP auszubilden
 - o Anbindung an Knochen schneller als bei HAP
- **Glaskeramiken**

↳ Beschichtung von Endoprothesen, Knochen- und Dentalimplantate

- Nahezu keine Porosität, sehr kleine Korngröße → exzellente Stoßresistenz → setzt jedoch Bioaktivität herab

BEISPIELE FOLIE 71-75???

Wechselwirkungen Werkstoff – Gewebe: mechanische Eigenschaften

- FOLIE 75
- Effekt des „stress-shielding“ erfordert strukturkompatible Bauteilauslegung
- Mechan. Eigenschaften von Metallen durch Gefüge bestimmt → Hinzulegen bzw. Herstellungsverfahren nehmen Einfluss
- Aluminiumoxid in Hüftgelenkendoprothetik weil Keramik hohen E-Modul und sehr hohe Druckfestigkeit → hoher Widerstand gegen die Verformung
- Hohe Dauerfestigkeit auch wichtig
- Unterschiedliche E-Module in Knochen und Metalle → „stress-shielding“ = mechanische Abschirmung des Knochens durch das Implantat → Störung des GGs im Knochengewebe
- „stress-shielding“ → schlecht
Knochen reagiert auf Größe der wirkenden Beanspruchung mit Umbau → geringe Spannungen Abbau, große Spannungen Aufbau

Beispiel Zahnfüllung bzw. -krone

- Composite-/Kunststofffüllungen
- Glasionomerzementfüllung
- Kompomerfüllung
- Amalgam
- Gold
- Keramik
- Galvanokrone

IV. Wechselwirkungen zwischen Gewebe und Werkstoffen

Biokompatibilität

„Verträglichkeit zwischen einem technischen und einem biologischen System, gliedert sich in Strukturkompatibilität und Oberflächenkompatibilität“

- Statische Biokompatibilität
 - Strukturkompatibilität
 - Anpassen der Implantatstruktur an mechanisches Verhalten des Gewebes
 - Formgebung (Design), „innere Struktur“
 - Struktur-Mimikry
 - Oberflächenkompatibilität
 - Anpassen der chem., physik., biolog. Und morpholog. Oberflächeneigenschaften des Implantats an Gewebe
 - Klinisch gewünschte Wechselwirkung soll erreicht werden
- Dynamische Biokompatibilität
 - Beinhaltet auch Dauer der angestrebten Verbindung bzw. Kontaktzeit
 - Sowohl Struktur-, als auch Oberflächenkompatibilität anpassen

Kompatibilität von Knochenimplantaten - Begriffe

- Eigenschaften möglichst dem ersetzenden Gewebe übereinstimmen → Einschränkung: Gewebe = lebende Systeme (Regenerationsfähigkeit)

- **Inkompatibel:** Freisetzung von Substanzen in toxischen Konzentrationen oder von Antigenen, die Immunreaktionen hervorrufen und zu Allergien, Fremdkörperreaktionen, Entzündungsreaktionen, Nekrosen oder möglichen Abstoßungsreaktionen führen können.
- **Biokompatibel:** Freisetzung von Substanzen in nicht-toxischen Konzentrationen, die zu Einkapselung in Bindegewebe oder schwachen Fremdkörperreaktionen führen können.
- **Bioinert:** Keine Freisetzung toxischer Substanzen.
- **Bioaktiv:** Positive Interaktion mit Gewebedifferenzierung und als Folge davon Bindung oder Adhäsion von Knochen entlang der Grenzfläche zwischen Implantat und Empfängergerewebe.
- **Induktiv:** Induktion von heterotoper Knochenbildung.
- **Konduktiv:** Werkstoff dient als Gerüst für Knochenablagerung, aber nur in osteogener Umgebung.
- **Biofunktionalität:** „Unter Biofunktionalität wird die Substitution einer oder mehrerer Funktionen im biologischen System durch ein technisches System verstanden, ohne bei diesem unerwünschte Effekte auszulösen.“

Implantat-Gewebe-Interaktionen

- Implantate aus körperfremden Materialien sind Fremdkörper!
- Es darf keine Entzündungsreaktion auftreten, kein Verlust funktionaler Eigenschaften, keine toxischen Stoffe freigesetzt werden (durch Biodegradation: Auflösung von Calciumphosphaten, Korrosion von Metallen)

- **Es gibt 4 Stufen:**

Implantat-Eigenschaften	Gewebereaktion
toxisch	Gewebe stirbt ab
inert	Gewebe bildet eine nicht-adhärenle Bindegewebskapsel um das Implantat
bioaktiv	Gewebe bildet eine Bindung mit dem Implantat aus
degradable	Gewebe ersetzt Implantat

- Weitere

Unterteilung (wg Knochenreaktion) *Osteogenese = Knochenneubildung*

- o **Biotolerant:** Distanzosteogenese → Implantat wird mit Bindegewebschicht umkapselt
- o **Bioinert:** Kontaktosteogenese → keine Bindegewebsbildung, Knochengewebe entsteht in unmittelbarer Umgebung des Implantats
- o **Bioaktiv:** Verbundosteogenese → Knochenbildung an Implantatoberfläche beginnt und sein Wachstum ist zum Empfängergerewebe gerichtet
- o **Osteokonduktion**
 - Material ist Leitstruktur für Osteogenese → ermöglicht Einwachsen von Knochengewebe, Vaskularisierung, Kalzifizierung und idealerweise vollständige Resorption
- o **Osteoinduktion**
 - Stimulierender Einfluss des Materials auf die Differenzierung knochenbildender Zellen im Lagerewebe → komplexe Regulationsmechanismen

Bestimmung der Biokompatibilität – Testing

Testung von Implantatwerkstoffen in folgender Reihenfolge

- **In vitro-Tests mit isolierten Zellen**
Kulturen
 - o Organ(schnitt-)kulturen: ganze Organe bzw. Stücke davon verwendet → natürl. Organstruktur intakt (Zell-Zell-Kontakte etc)

- Meiste Zellen benötigen Substrat um sich zu vermehren → bilden 1 Schicht (Monolayerkultur)
- Gewisse Zellen ohne notwendige Haftung an Unterlage → bleiben in Suspension (Suspensionskultur)

Anforderungen

- Steriles Arbeiten
- Inkubation
- Sterilisation
- Lagerung und Reinigung
- Belüftung

→ Reinraumanforderungen!

Kriterien zur Bewertung

Toxizitätstests (screening tests)	Reaktionstests (response tests)
Ergebnis: Zellen leben oder sterben ab	Ergebnis: Zellen überleben unter verschiedenen Reaktionen
Zytotoxizität Histotoxizität Hämatotoxizität	Zellreaktion Blutreaktion Gewebereaktion Immunreaktion Karcinogenese

Analyse der in vitro-Biokompatibilität

Kriterium (Zellverhalten)	Zunahme der Biokompatibilität	
Wachstum Zelldichte	sterben ab	vermehren sich
Morphologie	abgekugelt	ausgebreitet
Adhäsion	schwach	stark
Benetzung	schlecht	gut
Stoffwechselprodukte	verändert	unverändert

Kriterien für die in vitro-Biokompatibilität in Zell- und Gewebekulturen

- Anwendung und Applikationstechnik an Tieren (in vivo-Tests)

- Meist verwendete Tiere sind Ratten, Mäuse, Hunde, Hasen u. Primaten
- Auftreten toxischer Effekte, karzinogenes Potential der Werkstoffe und Änderungen der Gewebemorphologie werden untersucht

Vorteile Zell- und Gewebekulturtechniken

- Sehr empfindlich auf toxische Substanzen → Vitalität quantifizierbar
- Untersuchung des Verhaltens in kontrollierter Umgebung → Wirkungsmechanismen analysieren
- Einfluss auf spezifische Zelltypen untersuchbar → Lichtmikroskop und zelluläre/molekulare Ebene
- Resultate schnell und reproduzierbar, kostengünstiger
- Mit menschlichem Gewebe!

Nachteile Zell- und Gewebekulturtechniken

- Nur vereinfachter Teil des komplexen in vivo-Mechanismus
- Keine Entgiftungs- oder Ausscheidungsmöglichkeiten über Niere, Leber etc. → Einfluss von Implantaten in vitro oft stärker als in vivo
- Übertragung auf klinische Verhältnisse nur eingeschränkt möglich → Tumorbildung, Allergene etc. können oft nicht simuliert werden
- Reaktionen, die erst nach vielen Monaten oder Jahren auftreten?! → zeitliche Aussagekraft?

- Klinische Studien an Menschen

Reaktionen des menschlichen Körpers auf Werkstoffe und Bauteile

Gastgeber (leb. Organismus)

- Spezies (in Tierversuchen)
- Gewebetyp und -ort
- Alter
- Geschlecht
- Gesundheitszustand
- Lokale Reaktionen
- beteiligte Moleküle (Proteine etc.)
- usw.

System

- Operationstechnik
- Verbindung Implantat - Gewebe
- Infektionen
- Systemische Reaktionen
- usw.

Werkstoff

- Oberflächenchemie
- Oberflächenrauigkeit
- Oberflächenenergie
- Oberflächenladung
- Chemische Stabilität
- Abbauprodukte
- Physikalische Stabilität
- usw.



Implantat

- Größe
- Form
- Mechanische Eigenschaften
- Elastizität
- Aufbau (z. B. Poren)
- usw.

Reaktionen des menschlichen Körpers

Entzündungsreaktionen

- Reaktion gegen schädigende Reize
- Rötung (Rubor), Überwärmung (Calor), Schwellung (Tumor), Schmerz (Dolor)
- Genauer Entzündungsvorgang siehe Folie 18

Allergische Reaktionen

- Unerwünschte Immunreaktionen
- Vier Typen
 - Typ I: Anaphylaxie (Überempfindlichkeit vom Soforttyp): z. B. Heuschnupfen
 - Typ II: Durch Antikörper vermittelte zytotoxische Reaktion: z.B. Bluttransfusionsreaktionen
 - Typ III: Immunkomplexreaktionen:
Diese Entzündungsreaktion kann Schädigung, z. B. der Nieren oder der Lunge, verursachen.
 - Typ IV: Überempfindlichkeit vom verzögerten Typ: z.B. Kontaktallergie auf Metalle, wie z. B. Nickel.

Anforderungen an Implantat-Werkstoffe

- Körperverträglichkeit (biologisch unschädlich)
- Körperbeständigkeit (chemisch resistent, korrosionsbeständig)
- hohe mechanische Festigkeit, einschließlich Ermüdungsfestigkeit
- hoher Verschleißwiderstand und geringe Reibung
- gute tribologische Eigenschaften (Reibung - Verschleiß - Schmierung)
- niedriger E-Modul, möglichst knochenäquivalent
- Dauerhafte feste Verankerung im Knochen
- Sterilisierbarkeit
- Wirtschaftlichkeit (Material und Herstellung)

→ Antagonismus der biologischen und mechanischen Eigenschaften:

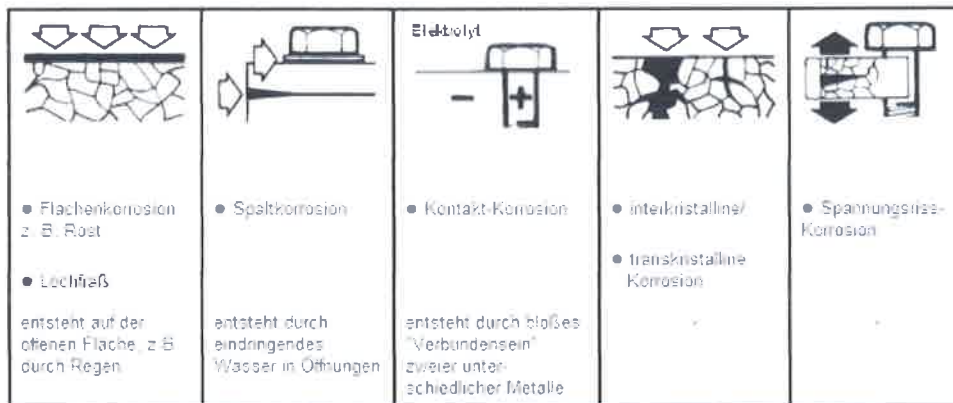
Biologische und mechanische Eigenschaften der Werkstoffe weisen oft gegenläufige Tendenzen auf.

Korrosion

„(unerwünschte) Reaktion von Materialien mit Stoffen aus der Umgebung. Im elektrochemischen Sinn handelt es sich bei Korrosion vor allem um Redoxreaktionen von Metallen unter dem Einfluss von Wasser, Salzlösungen, und Säuren, sowie zwischen unterschiedlichen Metallen.“

Korrosionsarten

- Elektrochemisch
- Chemisch
- Metallphysikalisch
- (Erosionskorrosion durch Festkörperteilchen)



Korrosion an Implantaten

- Austausch von Ionen zw. Metalloberfläche und biolog. Gewebe, Körperflüssigkeit wirkt als komplexer Elektrolyt
 - anodische Teilreaktion:

$$\text{Metall} \rightarrow \text{Metall}^{n+} + e^{-}$$
 - kathodisch Teilreaktion:
 Wasserstoffreduktion $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$
 Sauerstoffreduktion $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$
- Metalle im Körper meist als Spurenelemente (ng/ml bis mg/ml), z.B. Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, V
 → bei Abwesenheit schwerwiegende Mangelerscheinungen!
- Umgebendes Körpergewebe wird bei „Metallauflösung“ beeinträchtigt
 - a) elektrische Ströme können das Verhalten von Zellen beeinflussen;
 - b) pH und Sauerstoffpartialdruck variieren während des Korrosionsprozesses
 → Änderung der chemischen Umgebung
 - c) Freisetzung metallischer Ionen → Veränderung des Zellmetabolismus
- Bei metallischen Implantaten: allgemeine, flächige Korrosion, Lochfraß- und Spaltkorrosion sowie die galvanische oder Kontaktkorrosion
 - o Zusätzl. Möglich: Spannungsrisss- und Schwingungsrissskorrosion
 - o Oft mehrere Arten zusammen, sehr komplex

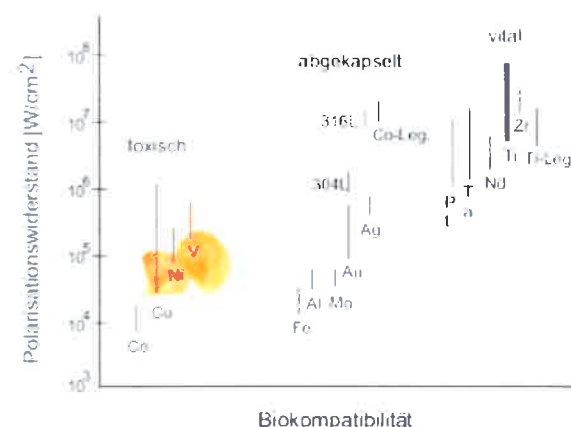
Korrelation Korrosion und Biokompatibilität – Gewebereaktionen

- **Vitale Reaktion:** Bildung von lockerem, vaskularisiertem Binde- oder Epithelgewebe
- **Ein kapselung:** Bildung eines vitalen, dichten, nicht-vaskularisiertes Bindegewebes
- **Toxische Reaktion:** Schwere Entzündungsreaktion und Absterben von Zellen

→ Der Polarisationswiderstand einer Elektrode ist definiert als die Steigung der Strom-Potentialkurve im Stromnullpunkt
 → Korrelation zwischen Polarisationswiderstand (Maß für Korrosionsbeständigkeit) und Gewebereaktion im Körper

Löslichkeit und Toxizität

- Wenn Löslichkeitsgrenze > Toxizitätsgrenze → toxische Gewebereaktion
- Toxizitätsgrenze bei Metallen ca. 10^{-3} mol/l



Biokompatibilität

Korrosionsprodukt	Löslichkeit [mol/l]	Bedingungen	Referenz
V_2O_5	$7.1 \cdot 10^{-3}$ $8.3 \cdot 10^{-3}$	reines H_2O , pH=7 reines H_2O , pH=7	[19] [20]
$Co(OH)_2$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	reines H_2O , pH=7	[21]
$Ni(OH)_2$	$2.0 \cdot 10^{-3}$ $3.2 \cdot 10^{-4}$	H_2O , pH=7.3 reines H_2O , pH=7	[6] [22]
$TiO_2 \cdot H_2O$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	H_2O , pH=7.3	[6]

Löslichkeit von verschiedenen Korrosionsprodukten

Tribologie

„ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegungen. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß einschließlich Schmierung und schließt entsprechende Grenzwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.“

→ Energie- und Stoffverluste minimieren, höherer Wirkungsgrad, höhere Zuverlässigkeit

- Erhöhung von Leistung und Wirkungsgrad
- Verbesserung der Qualität
- Zuverlässigkeit und Gebrauchsdauer
- Energie und Materialeinsparung
- Verminderung von Umwelteinflüssen

Reibung

„Reibung äußert sich als Reibungskraft, der eine Relativbewegung kontaktierender Körper verhindert (Ruhereibung), oder einer Relativbewegung entgegenwirkt und zum Verlust mechanischer Energie führt. Dieser Energieverlust offenbart sich in der Erwärmung der beteiligten Elemente (Oberflächen der Reibpartner, Schmierstoff, Umgebung).“

→ Energieverluste meist unerwünscht außer Reibung gewünscht bei Selbsthemmung von Schrauben, Bremsen des Autos..

Amontonssche Gesetze:

- Reibungskraft ist von Ausdehnung der Reibfläche unabhängig
- Reibungskraft F ist der Normalkraft N zwischen den Reibflächen (Presskraft) direkt proportional: $F = \mu \cdot N$

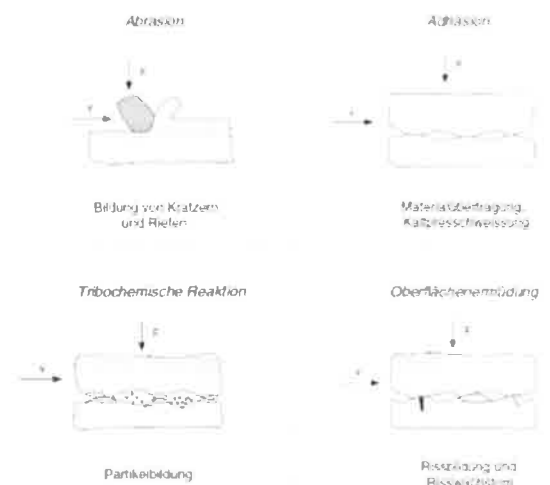
Verschleiß

„Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers“. (DIN 50 320)

Erscheinungsform der vier Hauptverschleißmechanismen

4 Hauptverschleißmechanismen

- Abrasion
 - o Bildung von Kratzern und Rissen
- Adhäsion
 - o Materialübertragung, Kaltpressschweißung
- Tribochemische Reaktion
 - o Partikelbildung
- Oberflächenermüdung
 - o Rissbildung und Risswachstum



Reibungskoeffizienten

- In natürlichen Gelenken $\gamma=0.0002$
→ nur von wenigen synthetischen Werkstoffkombinationen erreicht

Am Knochen

- Knochenabbau → Knochennekrose → Ersatz des Knochens durch Granulationsgewebe
→ Nekrose des Granulationsgewebes → Prothesenlockerung

Teil 3 : Polymere – Prof. Dr. Michael Doser

I. Polymere Biomaterialien

Biomaterial

„jedes Material, das für eine Wechselwirkung mit biologischen Systemen vorgesehen ist, um ein Gewebe, ein Organ oder eine Funktion im Körper zu bewerten, zu behandeln, zu unterstützen oder zu ersetzen.“

Beispiele:

- Metalle: Stahl, Tita, Legierungen
- Keramiken: Aluminiumoxid, Tricalciumphosphat
- Polymere: resorbierbar (Polylactid), nicht resorbierbar (Polyethylenterephthalat, PET)
- Naturstoffe: Proteine (Collagen), Kohlenhydrate (Stärke, Alginat)

Medizinprodukt

„einzeln oder miteinander verbunden verwendete Instrumente, Apparate, Vorrichtungen, Software, Stoffe oder anderen Gegenstände zur Erkennung, Verhütung, Überwachung, Behandlung oder Linderung von Krankheiten, Verletzungen oder Behinderungen, deren Wirkung nicht metabolisch oder durch Pharmaka erreicht wird.“

Implantat

„ein in den Körper eingesetztes künstliches Material“

Polymere

- Organische Makromoleküle aus linearen oder verzweigten Molekülketten aus gleichen oder Einheiten (Monomer)
- Synthetische Polymere:
 - o Thermoplaste: aus linearen Molekülen, thermisch umformbar
 - o Duroplaste: aus vernetzten Molekülen, nur mechanisch bearbeitbar
 - o Elastomere: i.A. weitmaschig vernetzt, elastisch verformbar
- Natürliche Polymere
 - o Proteine: aus Aminosäureketten, 3-dimensionale Faltung, nicht formbar
 - o Kohlenhydrate: i.A. aus Monosacchariden über glycosidische Bindungen gebildete lineare, verzweigte oder vernetzte Polymere
- Biotechnologisch hergestellte Polymere
 - o In Bakterien oder Zellen synthetisiert spez. Natürliche Polymere (z.B. PHB)

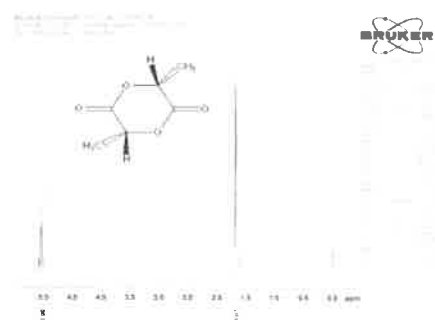
	Vorteile Polymere	Nachteile Polymere
Mechanische Eigenschaften	Flexibilität, Dehnbarkeit, Dämpfungsverhalten, gewichtsspezifische Festigkeit, leitverhalten	Volumenspezifische Festigkeit
Optische Eigenschaften	Transparenz möglich, röntgendurchsichtig	In vielen bildgebenden Verfahren nicht sichtbar (Röntgen, U'schall)
Chemische/physikalische Eigenschaften	Bio- / Hämo-Kompatibilität, keine elektrische Polwirkung, keine Korrosion, niedrigeres Gewicht, Wasseraufnahme, Degradierbarkeit, Resorbierbarkeit	Begrenzt degradationsstabil, u.U. problematisch zu sterilisieren
Strukturelle Eigenschaften	Permeabilität, rel. geringe Dichte	-
Sonstige Eigenschaften	PREIS, hygienische Gründe (Sterilität bei Einmalverwendung), Verarbeitbarkeit, Kombinationsfähigkeit	nur begrenzt wiederverwendbar / resterilisierbar → Abfallproblematik!

Einsatzgebiete für Kunststoffe in der Medizin

- Hygienischer Bereich
 - o Windeln, Einlagen
 - o OP-Abdeckungen, OP-Bekleidung
 - o Verbandabdeckungen
 - o Untersuchungshandschuhe
 - o Sterilverpackungen

- Therapeutischer Bereich
 - o Spritzen, Kanülen
 - o Schläuche: ECC-Sets (extracorp. Kreislauf), Dialyse-Sets, Katheter,
 - o Drainagen, Beatmung, Sonden, Endoskope
 - o Blutbehälter
 - o Urinauffangbehälter
 - o orthopädische Mittel
 - o Drug Delivery
- Implantate
 - o Funktionale Prothesen
 - Bänder, Gelenke, Blutgefäßprothesen, Mittelohr *, Auge / Linse, Kiefer, Zahn, Herzklappen, Oesophagus, Trachea, Herniennetze, Herzklappen
 - o Hilfsmittel → Nahtmaterial, Osteosynthese, Patches, Knochendefektfüllung
 - o Plastische Chirurgie: → Brust, Ohr *, Nase *
 - o Biohybride Organe
 - Blutgefäßersatz *, Pankreas (Bauchspeicheldrüse) *, Leber *, Trachea *, Herzklappen
 - o Regenerationsmedizin:
 - o Zellträger, Matrices

Beispiel NMR-Spektrum:

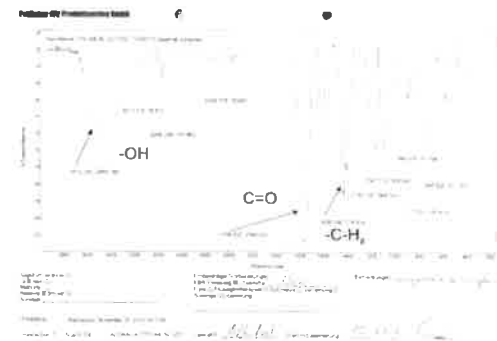


Analytik/ Charakterisierung von Polymeren

a) ZUSAMMENSETZUNG

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

- Strukturaufklärung
- Spin von Atomkernen wird durch Magnetfeld in versch. Energet. Zustände überführt, elektromagn. Wellen erzeugen Übergänge → Einfluss auf H- oder C-Atome
- Darstellung in Spektrum als chem. Verschiebung

Beispiel IR-Spektrum Glycolsäure (HO-CO-CH₂-OH):

Infrarot-Spektrometrie (IR)

- Absorption von infraroter Strahlung
- Charakterist. Absorptionsfrequenzen für bestimmte Bindungen → Strukturaufklärung
- Heute meistens Fourier-Transformation aus Interferogramm

Elementaranalyse

- Bestimmung der Nichtmetalle (CHNS, P, Halogene)
- Methode: Verbrennen mit reinem Sauerstoff, dann Bestimmung der entstandenen Gase mit IR oder Gaschromatographie → Bestimmung der Summenformel, Strukturaufklärung

Element-Analyse (Metalle, Halbmetalle)

- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS): Atomisierung der Probe mit Gasflamme oder elektrisch, Vergleich der Lichtstrahlen definierter Wellenlänge (mit/ohne Absorption)

b) MOLEKULARGEWICHT (Summe der Atommassen in einem Molekül)

Gelpermeationschromatographie (GPC)

- Säule mit porösen Kugeln → je kleiner das Molekül, desto langsamer läuft es durch die Säule

Lichtstreuung

- Abhängig von der Zahl der Moleküle in Lösung

Intrinsische Viskosität

- Bestimmung z.B. über den Kapillareffekt in einem Ubbelohde Viskosimeter (Rückflussgeschwindigkeit des gelösten Polymers in einer Kapillare)

- Viskosität der Lösung abhängig von der Einwaage und dem Molekulargewicht der gelösten Substanz. Gemessen wird die Rückflusszeit der Lösung mit Substanz gegen die Rückflusszeit des reinen Lösungsmittels.

c) RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN (Verformungs- und Fließeigenschaften)

Viskosität

- ‚Zähigkeit‘ der Polymere unter bestimmten Bedingungen, z.B. in der Schmelze oder in Lösung

Melt Flow Index (MFI/ MVI)

- Fließverhalten eines Thermoplasten bei bestimmter Umgebungsbedingung (Druck / Temp.)
- Je kleiner die Schmelzviskosität desto höher der MVI

Spezialfälle nichtnewtonscher Flüssigkeiten

- rheopex: steigende Viskosität bei konstanter Scherung
- thixotrop: abnehmende Viskosität bei konstanter Scherung
- dilatant: steigende Viskosität bei steigender Scherung

d) MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Festigkeit

- Widerstand eines Werkstoffes gegen plastischen Verformung
- Unterschieden wird nach Belastungsart:
 - o Dauerfestigkeit, Festigkeit unter dynamischer Belastung
 - o Druckfestigkeit
 - o Zugfestigkeit
 - o Biege-, Scherfestigkeit
- Kraft-Dehungsdiagramm

E-Modul

- Proportionalitätskonstante für das linear elastische Verhalten eines Materials (Hooke)
- Steife Materialien haben einen hohen, elastische M.einen geringen E-Modul
- Stahl 200 GPa, Titan 105 GPa, Mg 42 GPa, Knochen 20 GPa, Polyester 1-5 GPa

Elastizität

- Elastische Materialein verändern Form durch Krafteinwirkung und kehren in ihre ursprüngliche Form zurück, viskoelastische Materialien relaxieren nicht vollständig
→ geringe Formstabilität

e) THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Kristallinität

- Bei Polymeren die teilweise geordnete Anordnung der Molekülketten zueinander. Entsteht aus Lösung, beim Erstarren oder Verstrecken.
- Kristallinität hat Einfluss auf optische, thermische, mechanische Eigenschaften
- Bestimmung z.B. über Differential Scanning Calorimetry (DSC), Röntgenstrukturanalyse

Glasübergangstemperatur/Schmelzpunkt

- Temperatur, oberhalb derer die Molekülketten amorpher Bereiche beweglich werden: unterhalb des Tg sind Polymere spröde, darüber ‚erweichen‘ sie.
- Polymere mit kristallinen Bereichen haben auch einen Schmelzpunkt, an dem diese Bereiche aufschmelzen.
- Bestimmt werden Tg und Tm ebenfalls mit der DSC.
- Elastomere sind nur oberhalb des Tg elastisch verwendbar,
- Amorphe Thermoplaste sind nur unterhalb des Tg ausreichend formstabil,
- Teilkristalline Thermoplaste können auch über dem Tg verwendet werden.

Synthetisch hergestellte Polymere in der Medizin

- Polyester (PES), auch Polyethylenterephthalat (PET) genannt
- Polyamide (PA)
- Polyethylen (PE), UHMW-PE (ultra-high-molecular-weight polyethylene)
- Polymethylmethacrylat (PMMA)
- Polytetrafluorethylen (PTFE)
- Polyurethane (PUR)
- Polysiloxane (PS), auch Silikone bzw. Silicone genannt
- Polycarbonate (PC)
- Polysulfon (PSU)
- Polyvinylalkohol (PVA)
- Polyvinylchlorid (PVC)
- Polyetherketon (PEEK)
- usw.

Polyethylenterephthalat (PET)

Eigenschaften

- mäßige Querempfindlichkeit bei relativ hoher Reißfestigkeit
- Texturierung → Erhöhung der Dehnbarkeit
- Langzeitstabil
- Kriechbeständigkeit: besser als bei Polyolefinen (PE, PP), schlechter als bei Hochmodul-Fasern

Verarbeitung:

Schmelzspinnen (Fasern), Blasextrusion (Folien) → Weiterverarbeitung der Fasern durch alle textilen Prozesse → Formgebung (z. B. Plissierung) durch Thermofixierung bei 180°C

→ Gefahr der thermomechanischen Degradation

Medizinische Produkte:

Gefäßersatz (fast ausschließlich), Nahtmaterial, Kreuzbandersatz, Patches, ...

Polyamid (PA)

Eigenschaften

- Relativ hohe Feuchtigkeitsaufnahme → dadurch hohe in vivo-Degradation
→ nach 2 Monaten einen Abfall der Reißkraft um nahezu 60 - 80 %
- geringe Biostabilität: → nur für Kurzzeit-Implantation geeignet

Verarbeitung: Extrusion

Medizinische Produkte: Kurzzeitimplantate → z. B. Schlauchsysteme, chirurgische Nähfäden

Polyolefine: Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP)

Eigenschaften

- Biokompatibilität, gute Gewebeverträglichkeit
- Biostabilität → nur geringe Festigkeitsabnahme nach langer Implantationszeit
- gutes Verschleißverhalten durch geringen Reibungskoeffizienten
- starkes Kriechen
- Knickempfindlichkeit → Probleme bei Schlauchmaterial oder Katheter

Verarbeitung:

Verpressen + mechanische Nachbearbeitung, Spritzguss, Schmelzextrusion,

Gelspinning-Verfahren (Hochmodul-Fasern, z. B. DYNEEMA SK60)

Medizinische Produkte:

Gelenkersatz (Hüftpfannen, Kniegelenk, Fingergelenk, ...); Einmalartikel (Katheter, extracorp. Schlauchsysteme, ...); Nahtmaterial, Netze

Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)

Eigenschaften

- Biokompatibilität, gute Gewebeverträglichkeit

- Biostabilität → nur geringe Festigkeitsabnahme nach langer Implantationszeit
- gute Verschleiß- und Abriebfestigkeit, trotzdem Partikelproblematik
- niedriger Reibungskoeffizient und somit sehr gute Gleiteigenschaften
- hohe chemische Beständigkeit
- gute Dimensionsstabilität

Verarbeitung:

Extrusion- und Formpress-Verfahren; Gelspinning-Verfahren → Hochmodul-Fasern

Polytetrafluorethylen (PTFE)

Eigenschaften

- chemisch sehr stabil, hydrophob (m. Wasser 126°C),
- „biologisch inert“: keine knöchernes Einwachsen und bindegewebige Einscheidung
- geringe Grenzflächenspannung → geringe Thrombogenität
- durchschnittliche Fibrinogenadsorption, geringe Blutplättchenadhäsion
- gute Gewebe- und Blutverträglichkeit
- geringe Kriechfestigkeit → Kriechanfälligkeit

Verarbeitung:

Pastenextrusion (zu Schläuchen, Bändchen), Sintern, Strecken → ePTFE

Medizinische Produkte: Gefäßprothesen (< 6 mm), Katheter, (Kreuzband)

Polyurethane (PUR)

Eigenschaften

- einstellbare Härte und Dehnbarkeit
- ausgezeichnete Blut- und Gewebeverträglichkeit
- Thrombogenität beeinflussbar
- hohe Reißdehnungen möglich
- hydrolytischer in vivo-Abbau möglich
- Extrusionstypen enthalten Gleitmittel und Antioxidantien → nicht biostabil

Verarbeitung:

Extrusion, Spritzguss, Vliesstoffherstellung (Fasersprühverfahren, Elektrospinnen),

Phasenseparationsverfahren aus Lösung

Medizinische Produkte: Einmalartikel, Hirnhautersatz, Elastan, Kondome

Polycarbonat (PC)

Eigenschaften

- gute Biokompatibilität
- gute Biostabilität
- weitgehend amorph, transparent
- hartes Material: relativ spröde
- Verarbeitung meist über 300°C

Verarbeitung: Spritzguss, Extrusion; Lösung

Medizinische Produkte:

- Membranen
- mechanisch belastete Teile
- Stents für Herzklappen
- Gehäuseteile: Herzschrittmacher
- Einmalartikel

Polysiloxane (Silikone)

= in Form von Silikonelastomeren vernetzte organische Makromoleküle, deren Ketten aus Silicium-Sauerstoff-Segmenten bestehen

Eigenschaften

- mechanische Eigenschaften von Materialtyp abhängig
→ Grad der Vernetzung, Art und Anteil des Füllstoffes (z. B. SiO₂), ...
- geringe mechanische Festigkeit (aufgrund der Beweglichkeit der Si – O- Bindung)
- Füllstoffe verschlechtern die Blutverträglichkeit
- relativ geringe Proteinadsorption

Verarbeitung:

Kalt-Extrusion + Vernetzung unter Hitze, Heißextrusion, Spitzguss

Medizinische Produkte:

Implantate (plastische Chirurgie, Fingergelenkprothese), Katheter, extracorporale Schlauchsysteme, ...

Polyetherketone (PEEK)

Eigenschaften:

- hohe mechanische Festigkeit, Steifigkeit und Dimensionsstabilität
- geringer Reibungskoeffizient und hohe Verschleißfestigkeit
- hohe Biokompatibilität
- gute Röntgentransparenz
- wiederholt sterilisierbar (auch mit Heißdampf)
- hochtemperaturbeständig (Schmelztemperatur beträgt 335 °C)
- beständig gegen fast alle organischen und anorganischen Chemikalien
- beständig gegen Hydrolyse (auch bis etwa 280 °C)
- nicht beständig gegen UV- Strahlung und gegen saure oxidierende Bedingungen

Verarbeitung:

Extrusion (Filamente, Folien, Platten), Spritzgießen, Formpressen

Anwendung:

Implantate (z. B. Wirbelsäulenimplantate, Dentalimplantate, ...), Medizingeräte, Gehäuse.

Polysulfon (PSU)

Eigenschaften:

- amorpher Thermoplast
- hohe mechanische Festigkeit, Steifigkeit und Dimensionsstabilität
- geringer Reibungskoeffizient und hohe Verschleißfestigkeit
- hohe Biokompatibilität
- durchsichtig, gute Röntgentransparenz
- wiederholt sterilisierbar (auch mit Heißdampf)
- hochtemperaturbeständig (Glasübergangstemperatur beträgt 335 °C)
- Chemikalienbeständig
- beständig gegen Hydrolyse (auch bis etwa 280 °C)
- nicht beständig gegen UV- Strahlung und gegen saure oxidierende Bedingungen

Verarbeitung:

Extrusion (300°, Folien, Platten), Spritzgießen, Formpressen (280°); Kapillarmembranen (Fällung)

Anwendung: Dialysemembranen, Gehäuse

Polymethylmetacrylat (PMMA)

Eigenschaften:

-
- Zweikomponentenmaterial (Gemisch aus Binder und Härter)

- relativ gute Biokompatibilität
- Biostabilität
- Toxizität des Monomers (Problem!)

Verarbeitung:

- Pulver und Flüssigkeit zusammen gemischt
- Aushärtung (exotherme Polymerisation)
- Erwärmung der Umgebung bis 100°C möglich (Problem!)

Medizinische Produkte:

Knochenzement (Verankerung von Gelenkprothesen), plastische Chirurgie, Schädel-Abdeckungen, Intraocularlinsen

Poly-Hydroxyethylmethacrylat (Poly-HEMA)

Eigenschaften:

- sehr hydrophil, Hydrogel
- Wasseranteil < 40%
- geringe Proteinbindung
- billig
- Nachteil: wenig Luftdurchlässigkeit

Verarbeitung: Rotationsgießen

Anwendung: weiche Kontaktlinsen, Zahnfüllstoffe

Begriffe

Degradation = Verlust der chemischen Integrität und damit der mechanischen Stabilität, verursacht durch

- Spaltung von Molekülketten
- Abnahme des Molekulargewichts
- unter Umständen Beibehaltung der äußeren Form

Resorption = Volumenverlust (Degradation vorhanden), verbunden mit

- Abbau des Materials unter Verlust der äußeren Form
→ Freisetzung niedermolekularer Bestandteile → Desintegration
- Abtransport und Ausscheidung über den Stoffwechsel

Biologische Abbaubarkeit = Abbau des Materials im biologischen Milieu durch

- Mikroorganismen (Bakterien, Pilzen)
- Hydrolyse, Enzyme, Macrophagen (in vivo)

Biostabilität = niedrige oder fehlende Wechselwirkung zwischen Kunststoff und dem biologischen Milieu

Resorbierbare Materialien

Synthetische Materialien

- Polymilchsäure (Polylactid, PLA)
- Polyglykolsäure (PGA)
- Polydioxanon (PDS)
- Copolymere, z. B. mit E-caprolacton (PCL)

Natürliche Polymere (Biobased Polymers): s. Vorlesung Hydrogele

- Proteine
 - o Collagen, Gelatine
 - o Fibrin
 - o uam: Seide, Resilin, Casein, Keratin
- Polysaccharide
 - o Cellulose
 - o Chitosan
 - o Alginat