

Teil III

Keramische Werkstoffe

Keramik und ihre Eigenschaften

- ⇒ Technische Keramik: Begriffserklärungen
- ⇒ Charakterisierungsmethoden
- ⇒ Keramische Werkstoffe, Biogläser
- ⇒ Beispiele: Totalendoprothese, Zahnfüllung bzw. -krone



Technische Keramik: Begriffserklärungen



Keramische Werkstoffe - Grundlagen:

Technische Keramik: Begriffserklärungen

Hochleistungskeramik ist in DIN V ENV 12212 definiert als „hochentwickelter, hochleistungsfähiger keramischer Werkstoff, der überwiegend nichtmetallisch und anorganisch ist und über bestimmte zweckmäßige Eigenschaften verfügt.“

Der Begriff Hochleistungskeramik wird vor allem in Abgrenzung zu traditioneller Keramik auf Tonbasis einschließlich Geschirrporzellan, Sanitärkeramik, Wand- und Bodenfliesen sowie Baukeramik verwendet. Diese Definition deckt sich mit der Formulierung der „Japan Fine Ceramics Association“.

Struktur- oder auch Konstruktionskeramik sind nicht genormte Begriffe, unter denen man Werkstoffe versteht, die in irgendeiner Form mechanischen Belastungen standhalten müssen, z.B. Biege- und Druckspannungen. Praktisch identische Bedeutung haben die Begriffe **Industrie- und Ingenieurkeramik**.

Funktionskeramik ist Hochleistungskeramik, bei der die innewohnenden Eigenschaften des Werkstoffs für eine aktive Funktion verwendet werden, z.B. bei keramischen Bauelementen, die elektrische, magnetische, dielektrische oder optische Kennwerte aufweisen.

Elektrokeramik ist Hochleistungskeramik, die aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften in Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt wird. Die allgemeine Elektrotechnik nutzt vor allem die Isolierfähigkeit und die mechanische Festigkeit und die Elektronik darüber hinaus auch die Eigenschaften wie ferroelektrisches Verhalten, Halbleitung, nichtlinearen Widerstand, Ionenleitung und Supraleitung.

Schneidkeramik ist Hochleistungskeramik, die aufgrund hervorragender Verschleiß- und Hitzebeständigkeit als Werkzeug zur spanenden Bearbeitung (Drehen, Bohren, Fräsen) geeignet ist.

Biokeramik ist Hochleistungskeramik für den Einsatz im medizinischen Bereich und beinhaltet z.B. Erzeugnisse, die Knochen, Zähne oder hartes Gewebe reparieren oder ersetzen.



aus: Verband der Keramischen Industrie e.V.: Brevier Technische Keramik

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

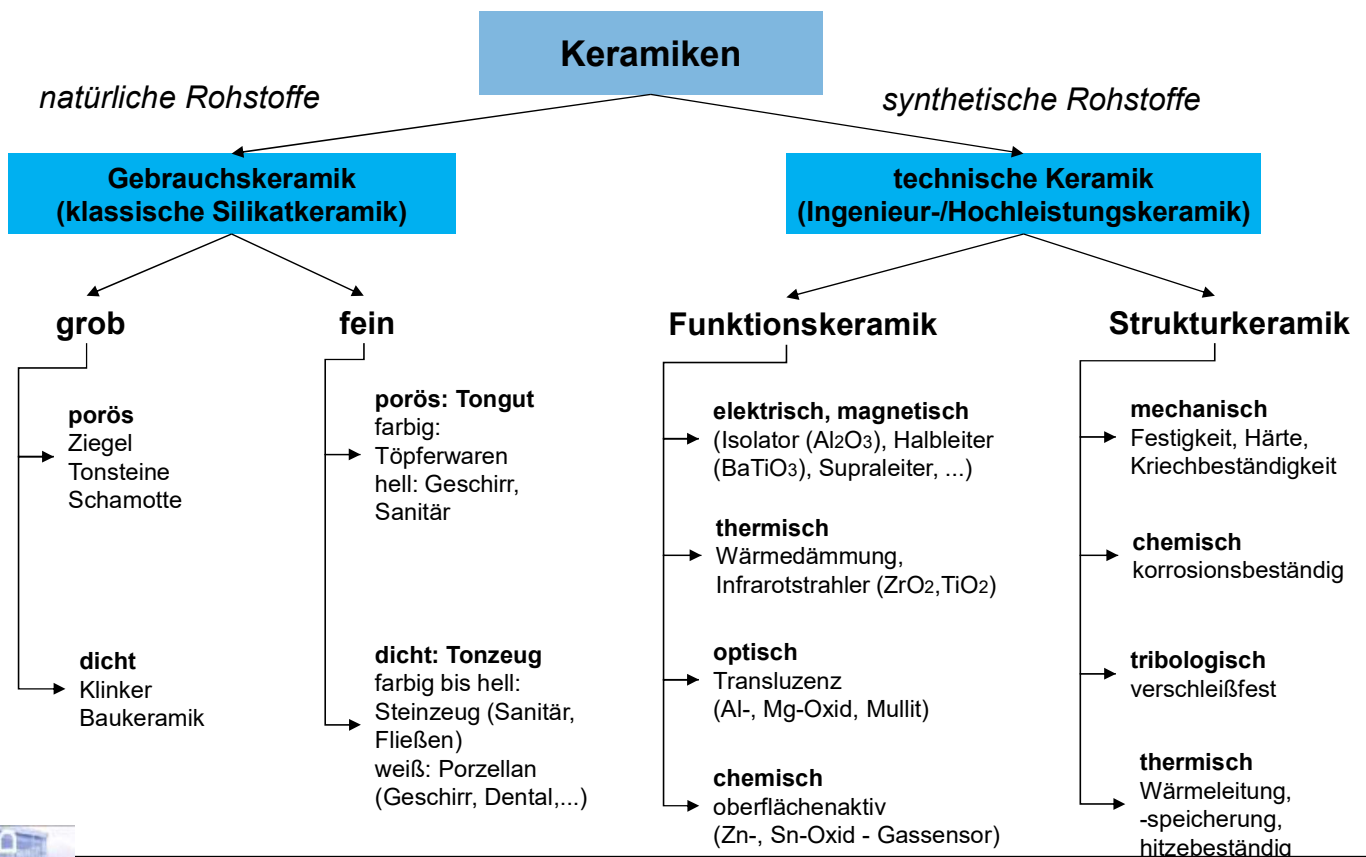
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 3 / 90

Keramische Werkstoffe - Grundlagen:

Einteilung nach der Funktion



3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 4 / 90

Keramische Werkstoffe - Grundlagen: Einteilung nach der Funktion

Funktionalität → Überschneidungen möglich !

Strukturkeramik

Funktionskeramik

signifikante Eigenschaften / Hauptinteresse

mechanische Eigenschaften

- Härte
- Hochtemperaturfestigkeit
- Steifigkeit
- HT-Kriechbeständigkeit
- Geringes spezifisches Gewicht
- Verbesserte Bruchzähigkeit
- Thermische Wechselbeständigkeit

chemische Eigenschaften

- Säure- und Laugenbeständigkeit
- HT-Oxidationsbeständigkeit
- Heißkorrosionsbeständigkeit
- Beständigkeit gegen Aschen und Schlacken
- Bioinerte und biokompatible Eigenschaften

tribologische Eigenschaften

- Härte- und Abriebfestigkeit
- Reibbeiwerte
- Oberflächeneigenschaften

dekorative Eigenschaften

physikalische Funktion und Eigenschaften

elektrophysikalische Eigenschaften

- Piezokeramik (Aktoren, Sensoren)
- Magnetwerkstoffe
- Dielektrika
- Ionenleiter (Sensoren)
- Supraleiter
- Isolatoren, Widerstände
- Kondensatoren

thermophysikalische Eigenschaften

- Wärmeleiter
- Wärmeisolatoren
- Wärmedehnung

optoelektronische Eigenschaften

- Emissivität
- selektive Transparenz
- LED

Halbleiter

Keramische Werkstoffe: Stoffliche Einteilung der technischen Keramik

Keramiken

reine Oxide

SiO₂

T_s = 1723°C, meist nur Bestandteil vieler keramischer Systeme

Al₂O₃

rein: T_s = 2050°C, hohe Härte, thermisch beständig, günstige elektr. Eigenschaften

TiO₂

T_s = 1860°C,

hochschmelzende Oxide

T_s(ZrO₂)=2690°C
T_s(ThO₂)=3300°C
T_s(MgO)=2800°C

oxidische Verbindungen

Oxide mit Perowskit-Struktur

allg. Form ABX₃, z.B. Zirkonate und Titanate oft für ferro- und piezoelektrische Anwendungen

Oxide mit Spinell-Struktur

allg. Form AB₂X₄, z.B. Magnetit (Fe₃O₄), Mennige (Pb₃O₄), Spinel (MgOAl₂O₃)

Silikate

Verbindungen von SiO₂ mit anderen Oxiden; Grundbaustein SiO₄-Tetraeder, je nach O-Verfügbarkeit: Insel-, Ketten-, Schichtsilikat

reine Nichtmetalle

Vorraussetzung:

Atome, die mit Hilfe gerichteter Primärbindungen (kovalent) ein räumliches Gitter aufbauen

-> 4 Bindungen (B, Si, C, Ge)

Kristallisation in Diamantstruktur, d.h. 4 kovalente σ-Bindungen zum nächsten Nachbarn

nichtoxidische Verbindungen

Carbide

höhere Härte und thermische Beständigkeit als Oxide; Gefährdung durch Oxidationsangriff bei hohen Temperaturen; z.B. SiC aber auch WC, TiC, ZrC, TaC, HfC

Nitride

Si₃N₄ – hohe Temperaturwechsel-
festigkeit,
BN – kubisch (CBN)
-> hohe Härte

intermetallische Verbindungen

binäre intermet. Phasen (z.B. NiAl, NiAl₃, TiAl, Ti₃Al, MoSi₂)

Oxidkeramiken

Nichtoxidkeramiken

Stoffliche Einteilung der technischen Keramik

Mineralogische / chemische Zusammensetzung

Oxidkeramik

Merkmale: ionische Bindung
unter Sauerstoff stabil

- Aluminiumoxid (Al_2O_3)
- Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{ SiO}_2$) (reine Phase)
- Magnesiumoxid (MgO)
- Spinell (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

Silikatkeramik

Merkmale: mehrphasig, hoher
Glasanteil

- Alkali-Aluminiumsilikate
- Magnesiumsilikate
(Steatite und Forsterite)
- Erdalkali-Aluminiumsilikate und
Zirkonporzellane (z.B. Cordierit)
- Poröse Aluminiumsilikate und
Magnesium-Aluminiumsilikate
- Mullit-Keramik mit niedrigem
Alkaligehalt

Nichtoxidkeramik

Merkmale: kovalente Bindung
extreme Härte
hoher E-Modul
höchste Schmelzpunkte

- 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 der Mineralogie: Mohs'sche Härteskala

In der Mineralogie wird bei der Härtebestimmung unterschieden zwischen der Ritzhärte (Mohshärte nach Friedrich Mohs, 1773-1839) und der absoluten Schleifhärte (nach Rosiwal). Unter der Ritzhärte versteht man den Widerstand, den ein Stoff der mechanischen Abnutzung beim Ritzen mit einem scharfkantigen Material entgegenbringt. Mohs reihte die Mineralien in einer Skala von 1-10 ein, wobei dem Talk als weichstem Mineral der Wert 1 zugeordnet wurde, während der Diamant als härtestes Mineral die Härte 10 erhielt.

Mineral	Mohshärte	Hilfsprüfung	absolute Schleifhärte
Talk	1	mit Fingernagel schabbar	0,03
Gips (Steinsalz)	2	mit Fingernagel ritzbar	1,25
Calcit (Kalkspat)	3	mit Kupfermünze ritzbar	4,5
Fluorit (Flussspat)	4	mit Messer leicht ritzbar	5
Apatit	5	mit Messer noch ritzbar	6,5
Orthoklas (Feldspat)	6	mit Stahlfeile ritzbar	37
Quarz	7	ritzte Fensterglas	120
Topas	8		175
Korund (Saphir, Rubin)	9		1.000
Diamant	10		140.000

Anmerkungen:

Die Mohssche Härteskala ist eine relative, zehnteilige Härteskala (Ritzhärte), bei der das nächsthärtere Mineral das vorhergehende, weichere Mineral ritzt. Die Härte eines Minerals wird dabei mit den in der Tabelle festgelegten Standards verglichen.

Bei der Härte von Mineralien ist zu beachten, daß die Werte für verschiedene Richtungen oft unterschiedlich sind. Disthen z.B. hat in der Vertikalrichtung der länglichen Kristalle die Härte 5,0 - 7,5 (je nach Fläche), in der Querrichtung dagegen immer 7,0.

Für die **Bearbeitung von Hartstoffen** ist weniger der Widerstand eines Stoffes gegen das Eindringen eines Prüfkörpers interessant, sondern eher der Widerstand gegen Abschleiß. Mit einem speziellen Messverfahren kann man die **Schleifhärte nach Rosiwal** bestimmen. Dabei erreicht der Hartstoff Diamant noch höhere Werte. Setzt man nach dem **Rosiwal-Verfahren** den Wert für Korund auf 1.000, ergibt sich für Quarz der Wert 120, Topas erreicht 175 und Diamant den Wert 140.000.

Quelle: <http://www.mineralienatlas.de>

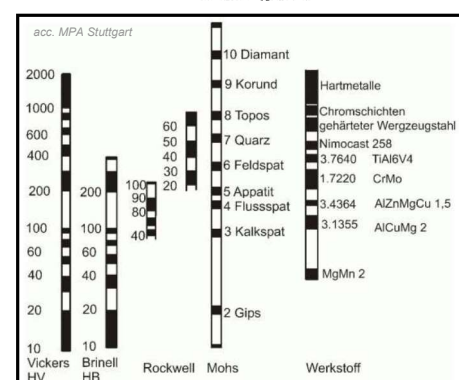
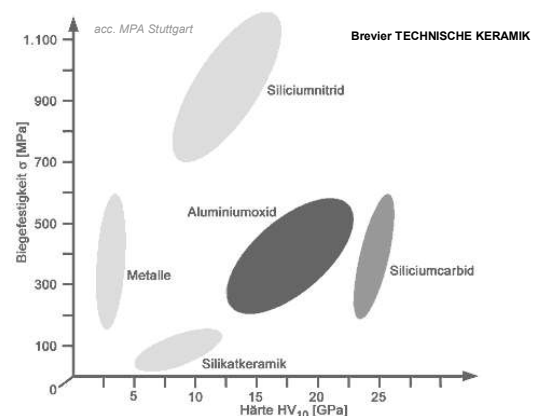
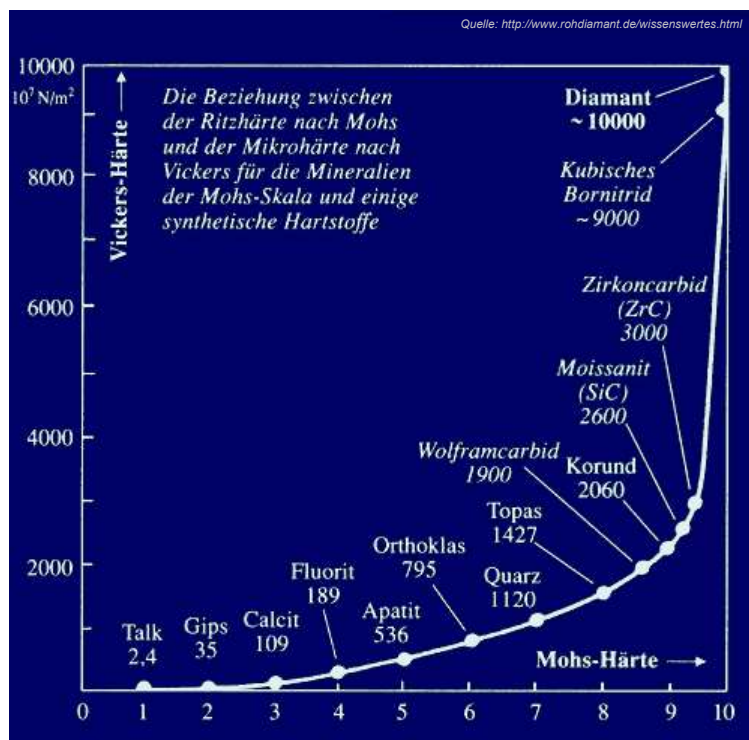
3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 9 / 90

Vergleich: Ritzhärte nach Mohs & Mikrohärte nach Vickers



3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 10 / 90

Härte- & E-Modul-Messung in der Technik: Universalhärteprüfung

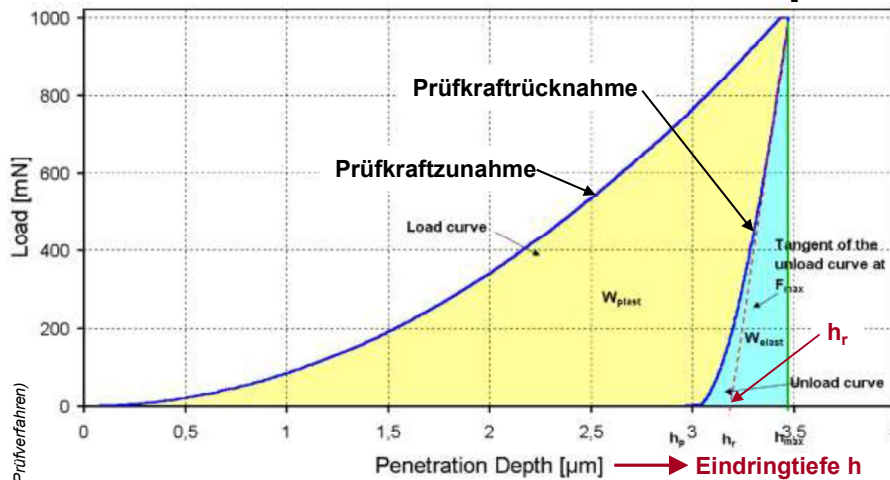
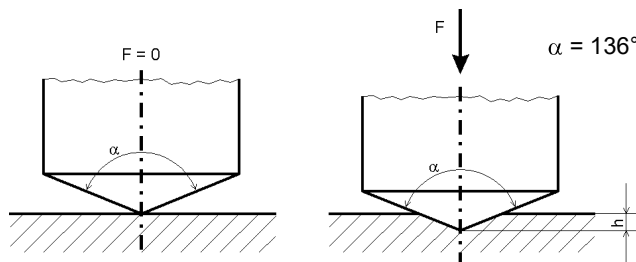


Diagramm Kraft über Eindringtiefe bei der Universalhärteprüfung



Prinzip der Mikrohärt- / Universalhärtemessung mit der Vickers-Pyramide

Prüfbereiche Universalhärteprüfung

Makrobereich: $2 \text{ N} \leq F \leq 1000 \text{ N}$

Mikrobereich: $2 \text{ N} > F$ und $h > 0,0002 \text{ mm}$

Universalhärte $[\text{N/mm}^2]$

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

Angabe der Prüfbedingungen:

$H_U 10/30/2 = 2000 \text{ N/mm}^2$

Prüfkraft [N] / Zeit / Anzahl Stufen bis $F_{\max}$

Plastische Härte

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

Elastischer Eindringmodul

Y_{HU}

⇒ Berechnung aus dem Anstieg der Tangente an die Lastrücknahmekurve

E-Modul

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

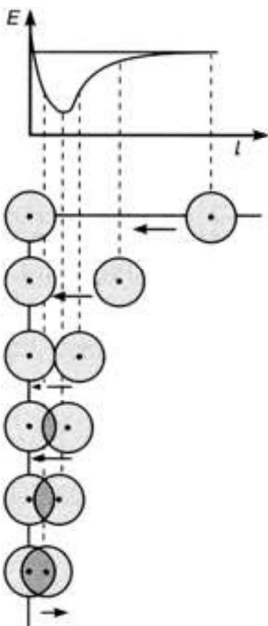
nach Behnke, 1993

Festigkeit idealer Festkörper

Theoretische Festigkeit:

Zugspannung, welche notwendig ist, um Atombindungen zu lösen und eine Struktur zu trennen.
(Annahme: das Material ist ein idealer Festkörper / defektfreies Kontinuum !)

Energieverlauf bei der Überlappung von Atomorbitalen (Lennard-Jones-Potential):



Die maximale / theoretische Festigkeit ($\sigma_{\max} = \sigma_{th}$) wird durch das **energetisch günstigste Potential** und die **Oberflächenenergie** bestimmt.

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

E ... E-Modul
 γ ... Oberflächenenergie
 a_0 ... Atomabstand

Tabelle: theoretische Festigkeit $\longleftrightarrow$ tatsächliche Festigkeit

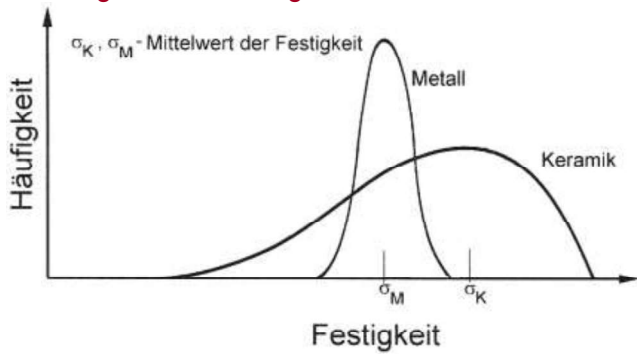
Material	E [GPa (psi)]	Estimated theoretical strength [GPa (psi)]	Measured strength of fibers [GPa (psi)]	Measured strength of polycrystalline specimen [GPa (psi)]
Al_2O_3^a	380 (55×10^6)	38 ($5,5 \times 10^6$)	16 ($2,3 \times 10^6$)	0.4 (60×10^3)
SiC	440 (64×10^6)	44 ($6,4 \times 10^6$)	21 ($3,0 \times 10^6$)	0.7 (100×10^3)

^a From R. J. Stokes, in The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing, NBS Special Publication 348, 1972, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., p. 347.

D.W. Richerson: Modern Ceramic Engineering

Statistische Beurteilung von Festigkeitskennwerten: Der Weibull-Modul m

Kenngrößenverteilung:



Der **Weibull-Modul m** ist die Steigung der resultierenden Geraden bei logarithmischer Auftragung der Bruchwahrscheinlichkeit gegen die Bruchspannung.

- ▶ Weibull-Modul für viele Keramiken zwischen 5 und 15. Sollte für zuverlässige technische Keramik aber > 20 sein.
- ▶ Hoher Weibull-Modul = geringe Streuung und somit hohe Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit
- ▶ Abhängigkeit vom Volumen, daher Bauteile meist geringere Festigkeit als Prüfkörper:

$$\sigma_{\text{Bauteil}} = \sigma_{\text{Probe}} \cdot \left(\frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Bauteil}}} \right)^{\frac{1}{m}}$$

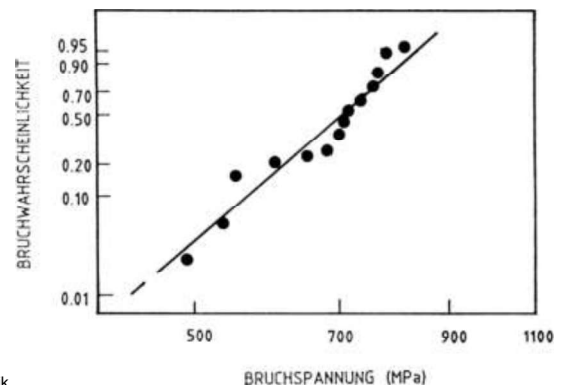
Beziehung Bruchwahrscheinlichkeit / Spannung

$$P_f = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

P_f ... Bruchwahrscheinlichkeit
 V ... belastetes Volumen
 σ ... Lastspannung
 V_0, σ_0 ... charakteristische Verteilungsgrößen
 m ... Weibull-Modul

σ_0 auch: Lageparameter der Weibull-Verteilung, Festigkeit bei 63,2 % Ausfallwahrscheinlichkeit; spielt bei der Weibull-Verteilung diejenige Rolle, die bei der Normalverteilung der Mittelwert spielt.

Typische Weibull-Verteilungsfunktion der Festigkeit:



Brevier Technische Keramik, Verband der Keramischen Industrie e.V.; H. Schaumburg (Hrsg.): Keramik

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

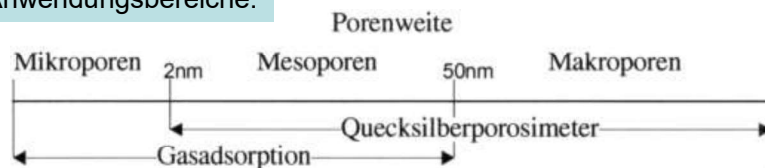
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

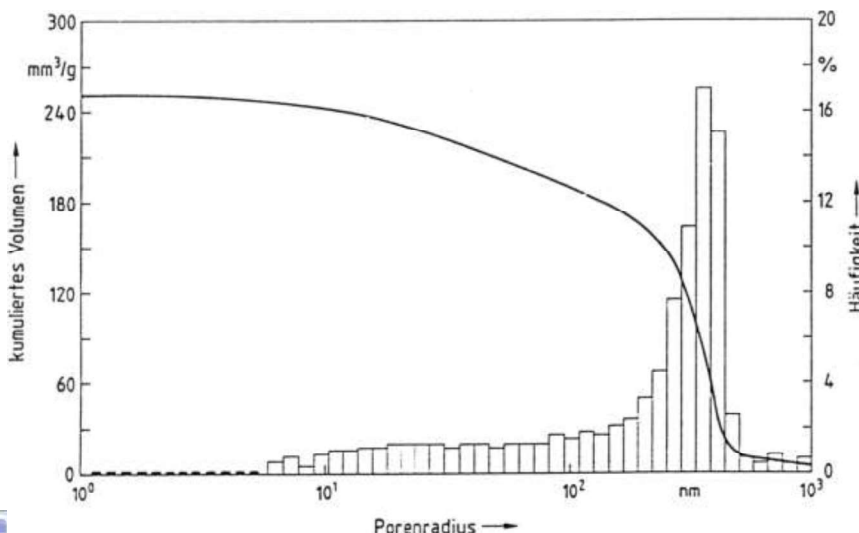
Seite 13 / 90

Bestimmung der offenen Porosität durch Quecksilber-Intrusion (Hg-Porosimetrie)

Anwendungsbereiche:



Beispiel für Porenradienverteilung nach DIN 66 133:



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

Hg-Porosimeter Pascal 140/440:



3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 14 / 90

Zuverlässigkeit keramischer Werkstoffe: Bruchzähigkeit

Bei Keramik i.d.R. keine Spannungsminderung durch plastische Deformation möglich

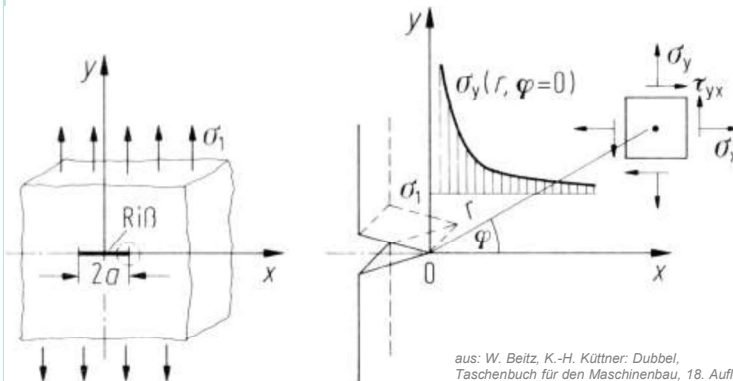
➡ Versagen durch Spannungsüberhöhung an Kerben oder anderen Gefügefehlern

Riss-Spitze:

Spannungskonzentration,
2-achsiger Spannungszustand
[Hauptspannungen σ_x und σ_y sowie Neben-
(Scher-) Spannungen τ]

Rissaufweitung, instabiles Risswachstum
(unterkritisch oder schlagartig) und
Werkstofftrennung

Anmerkung: Instabile Rissausbreitung = Rissfortschritt
ohne Erhöhung der Belastung



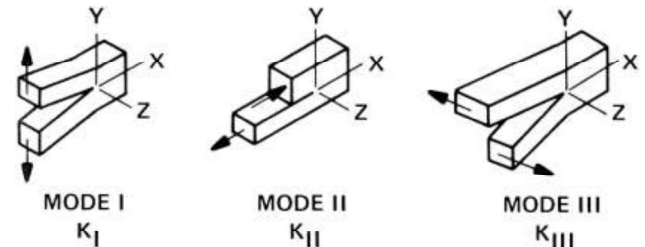
Spannungszustand nahe der Risspitze bei einer
einachsigen belasteten, unendlichen Scheibe

aus: W. Beitz, K.-H. Küttner: Dubbel,
Taschenbuch für den Maschinenbau, 18. Aufl.

Die drei Grundfälle (-moden) der Rissausbreitung:

Spannungsintensitätsfaktoren K_I , K_{II} , K_{III} :

⇒ Maß für die Beurteilung des Spannungszustandes
im Bereich der Risspitze



D.W. Richerson: Modern Ceramic Engineering

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung
Seite 15 / 90

Zuverlässigkeit keramischer Werkstoffe: Bruchzähigkeit

Spannungsintensitätsfaktor I. Grundmode:

$$K_I = \sigma_1 \cdot Y \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$$

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

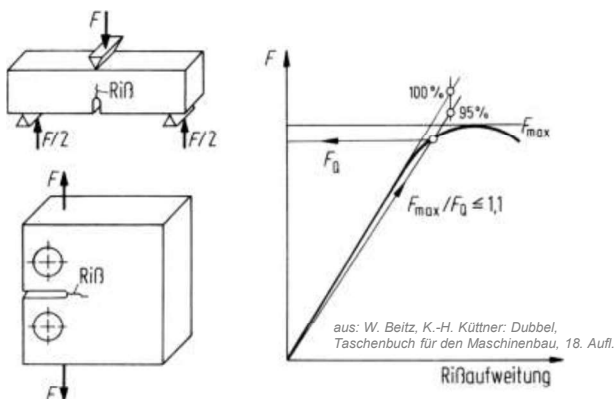
$$[N \cdot mm^{-3/2}] \triangleq [MPa \cdot m^{1/2}]$$

Kritische Spannungsintensitätsfaktoren:

⇒ K_{Ic} , K_{IIc} , K_{IIIc} : Bruchmechanische Größen, bei
denen instabiles Risswachstum eintritt (Grenzwert)

Bruchkriterium: $K_I = K_{Ic}$

Der **K_{Ic} -Wert** ist der **kritische Spannungs-
intensitätsfaktor** des I. Grundfalls der in-
stabilen Rissausbreitung und wird auch
Bruchzähigkeit genannt.



aus: W. Beitz, K.-H. Küttner: Dubbel,
Taschenbuch für den Maschinenbau, 18. Aufl.

► Messung des K_{Ic} -Werts bei der bruchmechanischen
Prüfung durch 3-Punkt-Biegeversuch oder Kompakt-
Zugversuch (jeweils definiert gekerbte Proben) und
Ermittlung von Last-Rissausbreitungs-Diagrammen

► Möglichkeit zur Berechnung kritischer Fehlergrößen bzw.
kritischer Bruchlasten, welche zum Bruch führen

Bruchzähigkeit (auch Risszähigkeit):

Der Widerstand, den ein Werkstoff dem instabilen Risswachstum entgegensetzt.

➡ Die Bruchzähigkeit ist neben der Festigkeit ein interessanter und wichtiger Faktor für die
Beurteilung kritischer Lastzustände bzw. die Auslegung keramischer Bauteile

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung
Seite 16 / 90

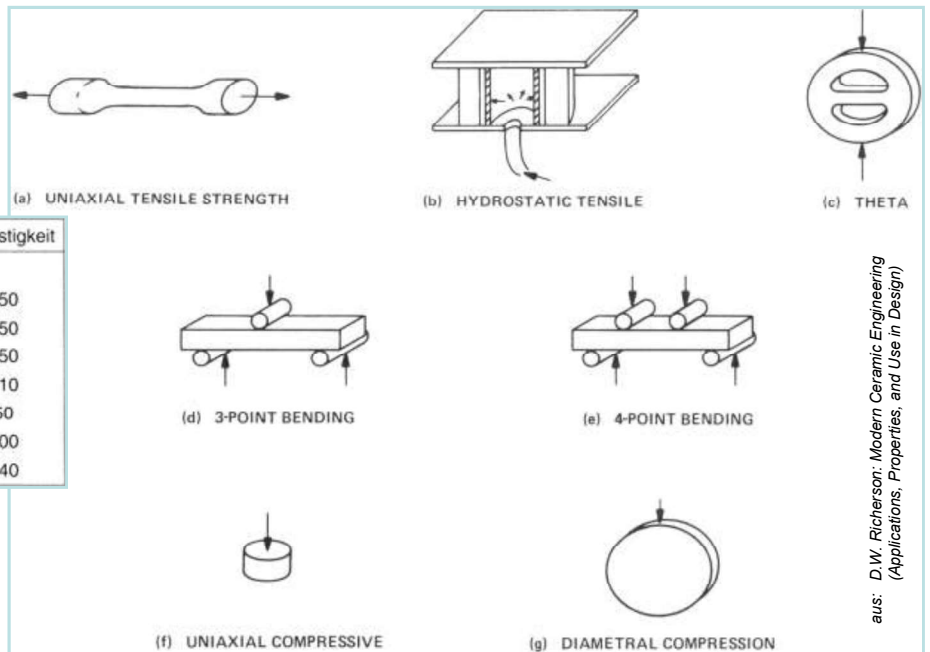
Verfahren zur Festigkeitsuntersuchung

Weitere Verfahren für die technische Keramik:

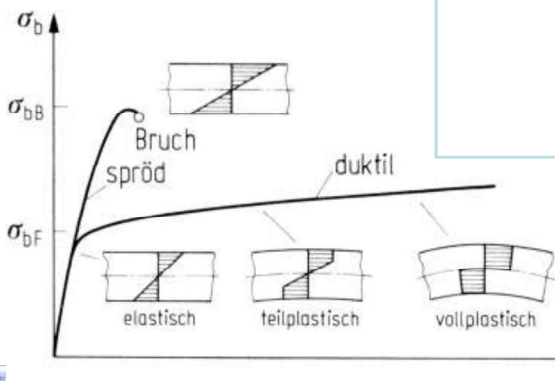
z.B. Ring-Test bzw. C-Ring-Test

Raumtemperaturfestigkeit
keramischer Werkstoffe (in MPa)

Werkstoff	Druck-	Biege-	Zugfestigkeit
ZrO ₂ (TZP)		1500	
ZrO ₂ (PSZ)	1300	250	150
BeO	2100	270	150
Al ₂ O ₃	2500	350	150
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	1300	200	110
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	350	110	50
Si ₃ N ₄	2100	750	400
SiC	1380	500	140



aus: D.W. Richerson: Modern Ceramic Engineering (Applications, Properties, and Use in Design)



Biegeversuch (am Beispiel Stahl-Werkstoff):

Spannungs-Dehnungs-Schaubild eines spröden und eines duktilen Stahls

Darstellung der Belastungs-/ Dehnungsprofile

aus: W. Beitz, K.-H. Küttner: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 18. Aufl.; H. Schaumburg (Hrsg.): Keramik

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

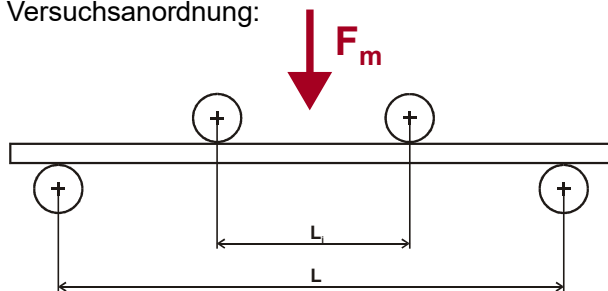
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 17 / 90

Festigkeitsuntersuchung mit dem 4-Punkt-Biegeversuch

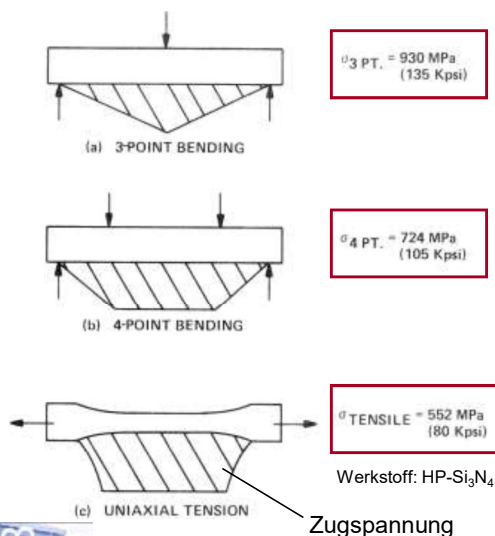
Versuchsanordnung:



Universalprüfmaschine Typ Z100,
Zwick GmbH & Co. KG, Ulm :

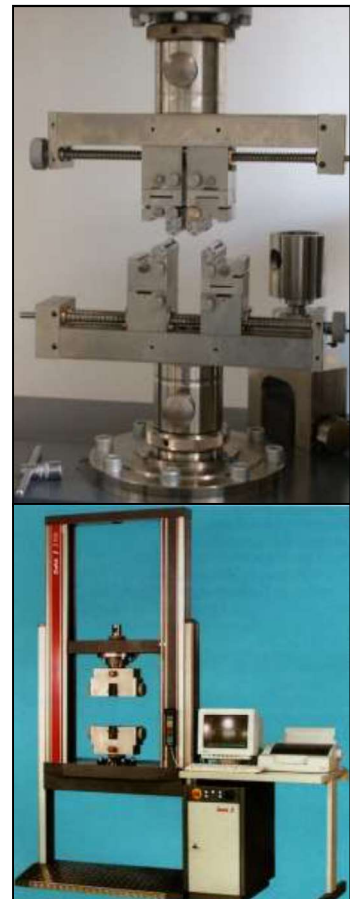
4-Punkt-
Biegefestigkeit σ_{fm} , σ_B :

$$\sigma_{fm} = \frac{3 \cdot F_m \cdot (L - L_i)}{2 \cdot b \cdot h^2}$$



Im Biegeversuch wird das
höchstbelastete Volumen minimiert !
[Integration über die Biegelinie,
Belastung der Randfaser]

Die Wahrscheinlichkeit eines
unterkritischen Bruchs durch
Spannungsüberhöhung an Defekt-
stellen sinkt, das Ergebnis nähert
sich den Stoffkennwerten an !



3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

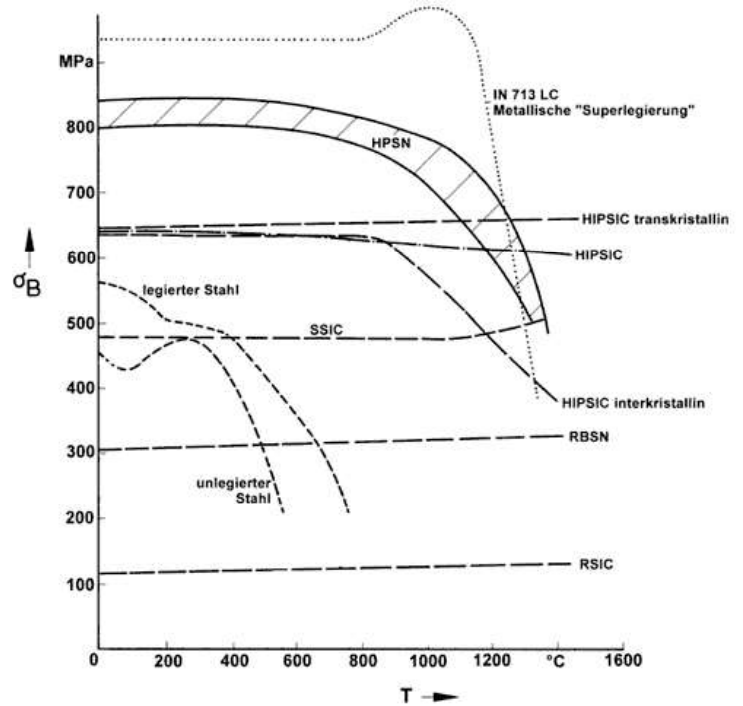
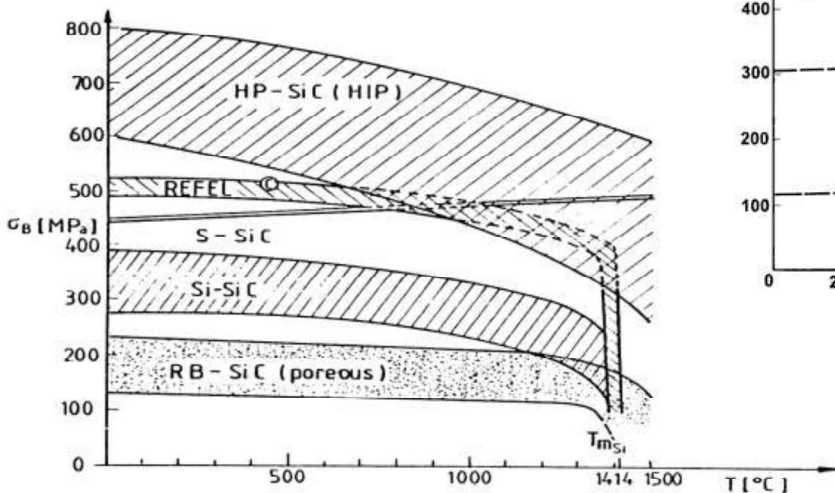
Einführung

Seite 18 / 90

Biegefestigkeit & Warmfestigkeit von SiC- & Si₃N₄-Keramiken

Zur Begriffserklärung:

HP-SN (HPSN): hot pressed silicon nitride
 RB-SN (RBSN): reaction bonded Si₃N₄
 R-SiC (RSiC): rekristallisiertes SiC
 HP-SiC (HPSiC): hot pressed silicon carbide
 HIP-SiC (HIPSIC): hot isostatic pressed SiC
 S-SiC (SSiC): sintered silicon carbide
 SiSiC (SISiC): siliziuminfiltriertes SiC
 RB-SiC (RBSiC): reaktionsgebundenes SiC



Technische Keramiken erzielen hohe Festigkeiten, auch bei hohen Temperaturen !

Aber: geringe Bruchzähigkeit !

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 19 / 90

Schadenstoleranz durch Verbundbildung: CMC-Werkstoffe

Metalle: plastische Verformung und Spannungsabbau durch Versetzungsgleiten ermöglicht Schadenstoleranz

CMCs: quasi-plastisches Verhalten und Schadenstoleranz durch Rissüberbrückung und energiedissipierende Mechanismen an den Phasen-Grenzflächen sowie Restfestigkeit beim Faser-Pull-Out

"BRIDGED INTERFACE"

"FRONTAL WAKE"

Spröde Teilchen

Phasen-Transformation

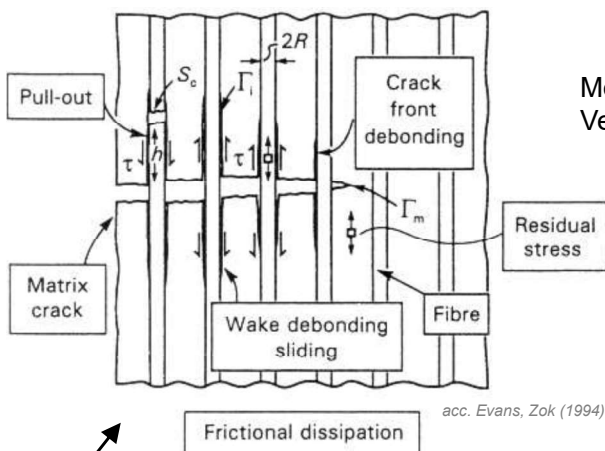
Fasern, bzw. Whisker

Mikrorisse

Duktile Teilchen

Duktile Teilchen

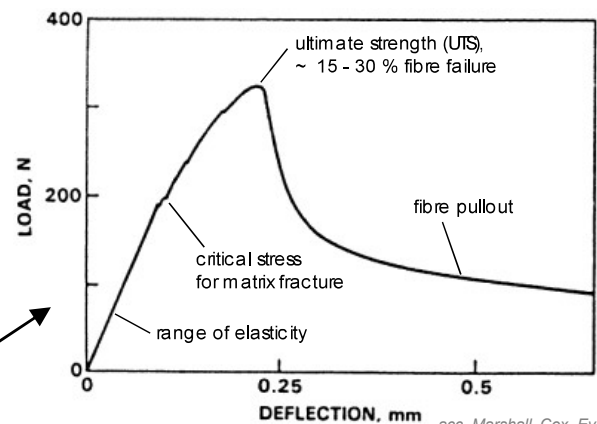
acc. Bennison (1998)



Verstärkungsmechanismen im Fall der Langfaserverstärkung

Möglichkeiten an Verstärkungsphasen

Spannungs-Dehnungs-Diagramm für CMC-Werkstoffe



acc. Marshall, Cox, Evans (1985)

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

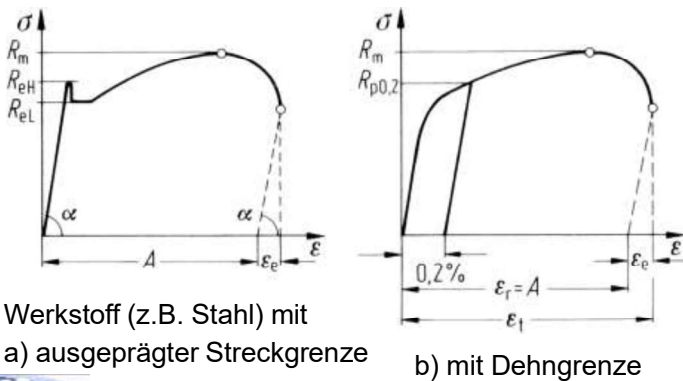
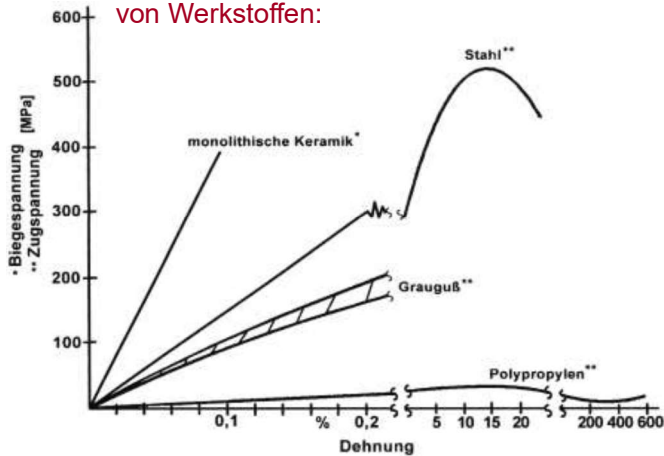
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 20 / 90

Technische Keramik kontra Metall

Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Werkstoffen:



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

aus: Brevier Technische Keramik, Verband der Keramischen Industrie e.V.

Metalle: Spannungsminderung an Defektstellen durch plastische Verformung.

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

Keramiken weisen statistische Streuung der Festigkeit auf in Abhängigkeit von: Werkstoffzusammensetzung, Korngröße der Ausgangs- und Zusatzmaterialien, Fertigungsbedingungen und Herstellverfahren.

aus: W. Beitz, K.-H. Küttner: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 18. Aufl., Springer

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 21 / 90

Bruchzähigkeit keramischer Werkstoffe

Tabelle: Eigenschaften von Hochtemperatur-Oxidkeramiken

Eigenschaft	Al ₂ O ₃			BaO	MgO	ZrO ₂	ZTA (8 ZrO ₂ /75 Al ₂ O ₃ / 17 SiC _{wb})	SnO ₂	MgO·Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂
	85%	95%	>99,5%							
Rohdichte, g cm ⁻³	3,6	3,8	3,9	3,0	3,6	5,9	4,0	6 ... 7	3,3	3,2
σ_{dB} , MPa	2000	3000	bis 4000	800 ... 1800	800 ... 1400	800 ... 1600	5000	150 ... 1000	2000	
σ_{bH} , MPa	250	300	300 ... 600	200 ... 300	160 ... 300	500 ... 1000	1000	50 ... 120	180	80
E-Modul, 10 ³ MPa	200	350	400	300	350	200	400	250		20 ... 40
H_{mv} , 10 ³ MPa	15	20	23			10 ... 20	7			
K_{IC} , MPa m ^{1/2}			4,5			8 ... 15	7	1,8		
AK (20 ... 1500 °C), 10 ⁻⁷ K ⁻¹			60 ... 75	50 ... 80	90 ... 150	20 ... 100	80	50	60	20 ... 500 °C: bis 1
WLF , W (m K) ⁻¹			12 ... 30	200	40	3 ... 6	16	25	6	2
ρ , Ω cm 20 °C			10 ¹⁴	10 ¹⁷	10 ¹⁴					
1000 °C			10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ³		10 ⁻³		10 ⁵
DK			8 ... 10	7						
$\tan \delta$, 10 ⁻⁴			3 ... 10	5						
Durchschlagfestigkeit, kV cm ⁻¹			100	100						
Anwendungstemperatur, °C		1800	1900		2400	2300		<1500	1950	

zum Vergleich: Bruchzähigkeit von Stahl (1 C 60) = 140 MPa·m^{1/2}

aus: A. Petzold: Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe (Charakteristik, Eigenschaften, Anwendungsverhalten)

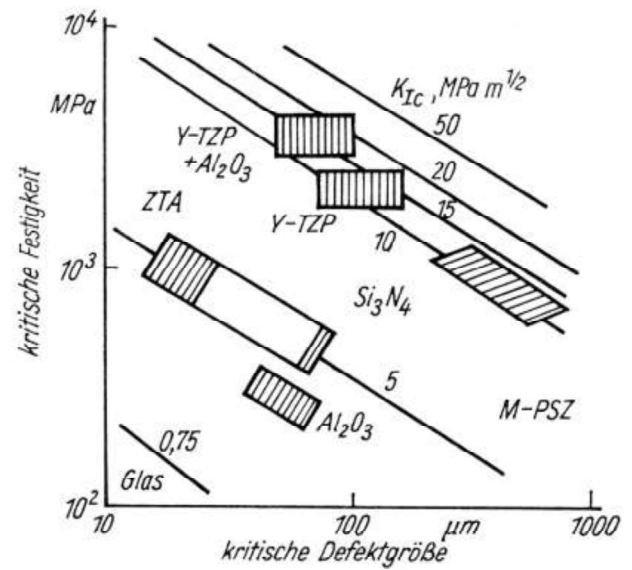
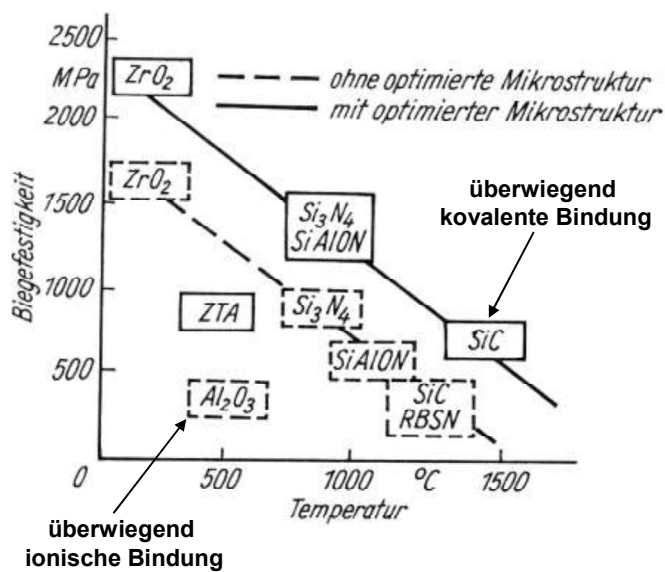
3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 22 / 90

Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit keramischer Werkstoffe



aus: A. Petzold: Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung
Seite 23 / 90

Keramische Werkstoffe



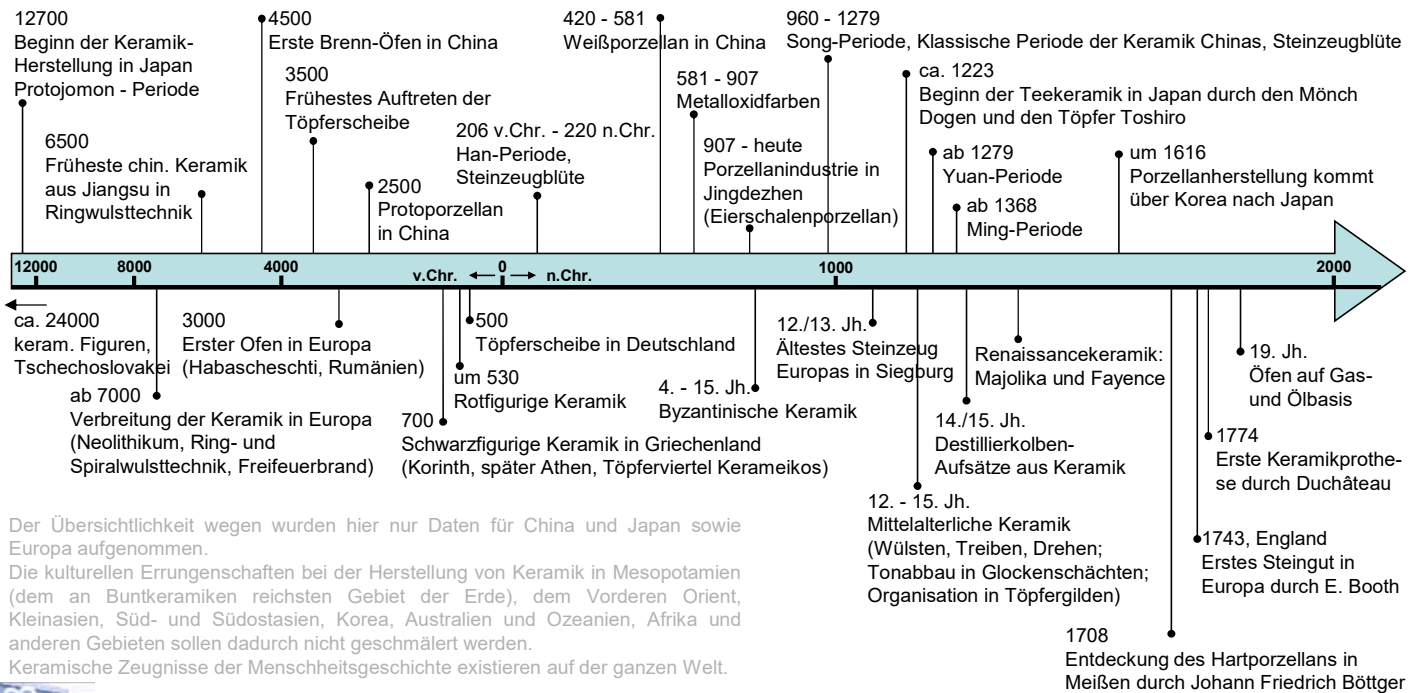
3.3 Materialien für Implantate WS-17/18
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung
Seite 24 / 90

Keramische Werkstoffe: Geschichtliche Entwicklung

Das Wort Keramik kommt vom griechischen *keramos*, welches gleichzeitig die Töpfererde und die daraus hergestellten Produkte bezeichnet und welches seinerseits von einem Wort aus dem Sanskrit stammt, das „brennen“ bedeutet. „Keramik“ bezog sich also zunächst auf Gegenstände, die aus erdigen Materialien durch einen Brennvorgang hergestellt wurden.

nach: Greg Geiger, Technical Information Manager, American Ceramic Society



Keramikherstellung: Verfahrensablauf schematisch und allgemeingültig

Ausnahmen: Abscheidung aus der Gasphase oder durch thermisches Spritzen, Sol-Gel-Technik, Pyrolyse organischer/metalloorganischer Precursoren

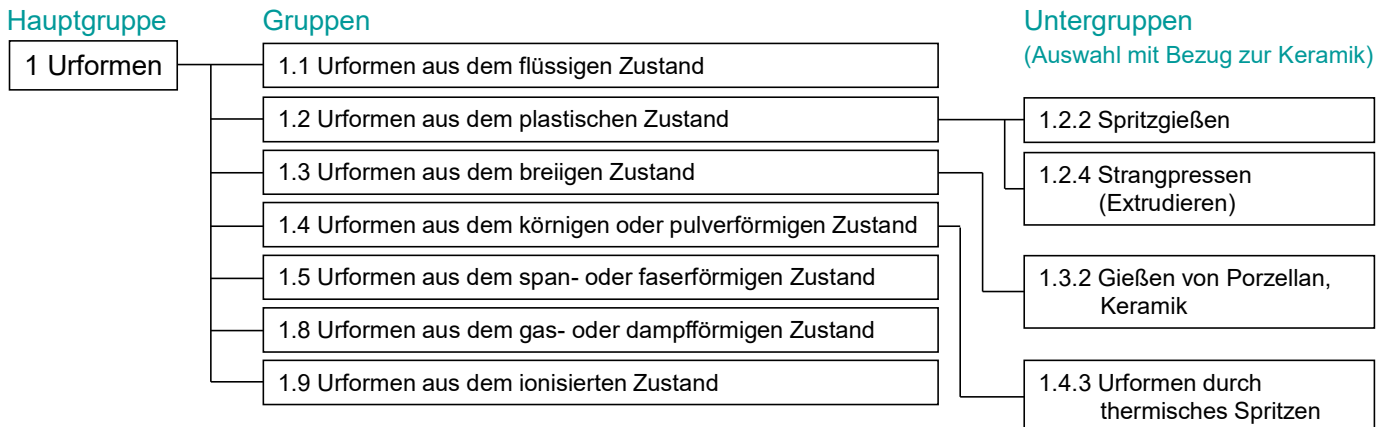


Keramikherstellung: Systematik der Fertigungsverfahren nach DIN 8580

DIN 8580 „Fertigungsverfahren“ (Ref. Nr. DIN 8580:2003-09) legt eine allgemeine Gliederung der Fertigungsverfahren im Maschinenbau wie folgt fest (Tabelle 1: Merkmale für die Hauptgruppen):

Schaffen der Form	Ändern der Form				Ändern der Stoffeigenschaften
Zusammenhalt schaffen	Zusammenhalt beibehalten	Zusammenhalt vermindern	Zusammenhalt vermehren		
Hauptgruppe 1 Urformen	Hauptgruppe 2 Umformen	Hauptgruppe 3 Trennen	Hauptgruppe 4 Fügen	Hauptgruppe 5 Beschichten	Hauptgruppe 6 Stoffeigenschaft ändern

Die Hauptgruppen 1 - 6 sind in Gruppen und Untergruppen gegliedert. Am Beispiel des Urformens:



Anmerkung: Da Schweißen und Löten beim Urformen im Gegensatz zum Beschichten nicht zur Anwendung kommen, bleiben die Gruppennummern 1.6 und 1.7 frei.



Keramikherstellung: Fertigungstechnik keramischer Bauteile

Rohstoff- und Masseaufbereitungstechnik:

- Pulvercharakterisierung
- Zerkleinerungstechnik, Feinmahlen
- Mischen, Emulgieren, Dispergieren
- Chemische Technologie der Bindemittel und Additive
- Charakterisierung von Vorprodukten und Feststoffsuspensionen
- Sprüh- und Aufbaugranulation
- Aufbereitung plastischer Massen

Formgebungsverfahren:

- Schlickergießen, Druckschlickergießen
- Spritzgießen, Extrudieren, Foliengießen
- Warmfließpressen
- Kaltisostatisches Pressen (CIP), Trocken- und Nassmatrizenpressen
- Grünzerspanung
- Zerspanende und abtragende Verfahren (Hartbearbeitung)

Sinter- und Wärmetechnik:

- Grundlagen der Diffusionsvorgänge beim Sintern
- Drucklossintern, Heißpressen
- Heißisostatisches Pressen (HIP) und Gasdrucksintern
- Industrieofen- und Wärmetechnik
- Materialfluss und Handlingsysteme in der Fertigung
- Prozess- und Anlagentechnik im keramischen Betrieb

Fertigungsmesstechnik:

- Längenmesstechnik und Oberflächencharakterisierung
- Bestimmung mechanischer Eigenschaften
- Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften
- Mikroskopie und Gefügeanalyse
- Qualitätssicherung (TQM-Methoden)



Keramikherstellung:

Weitere Disziplinen der keramischen Fertigungstechnik

Um die offensichtlichen Nachteile keramischer Werkstoffe zu umgehen und trotzdem die vorteilhaften Eigenschaften zu nutzen, wie z.B. Reibbeständigkeit oder Hochwarmfestigkeit, können Verbundwerkstoffe eingesetzt werden.

Bei Verbundwerkstoffen mit Verstärkungsphase (Lang- und Kurzfasern, Partikel, Whisker) und keramischer Matrix wird Quasi-Duktilität bzw. eine verminderte Risswachstumsgeschwindigkeit erreicht, indem Spannungen an der Risspitze in die Verstärkungsphasen-Matrix-Grenzfläche abgelenkt werden. Gleichzeitig werden Risse durch die Verstärkungskomponente überbrückt, so dass das beschädigte Bauteil eine Restfestigkeit aufweist.

Bei Schichtverbundwerkstoffen übernimmt ein (meist metallisches) Substrat die tragenden Aufgaben des Bauteils (Aufnahme von Kräften und Momenten), während eine keramische Schicht als Wärmedämmung, Korrosionsschutzschicht, Isolationsschicht, Reibpartner in einem Tribosystem, etc., die keramikspezifisch funktionellen Anforderungen an die Oberfläche erfüllt.

Nähere Informationen zum Thema Verbundwerkstoffe erhalten Sie in den Vorlesungen

- ▶ Verbundwerkstoffe I: Anorganische Faserverbundwerkstoffe
- ▶ Verbundwerkstoffe II: Oberflächentechnik und Schichtverbundwerkstoffe

Anmerkung: Die Verfahren zur Herstellung von Matrix-Verbundwerkstoffen liegen i.d.R. in Hauptgruppe 1 „Urformen“ innerhalb der Systematik der DIN 8580, während Schichtverbundwerkstoffe durch die Verfahren hergestellt werden, die in Hauptgruppe 5 „Beschichten“ dargestellt sind.

Es muss zwischen Verbundwerkstoffen und Werkstoff-Verbunden unterschieden werden. Matrix-Verbundwerkstoffe sind als Werkstoffe zu betrachten, Schichtverbundwerkstoffe nicht (Werkstoffverbund). Diese Unterscheidung darf allerdings nicht unkritisch weiterverwendet werden, da auch Matrix-Verbundwerkstoffe einige nachteilige Eigenschaften von Werkstoffverbunden aufweisen (z.B. Eigenspannungen durch thermische Eigendehnungsgradienten, etc.).



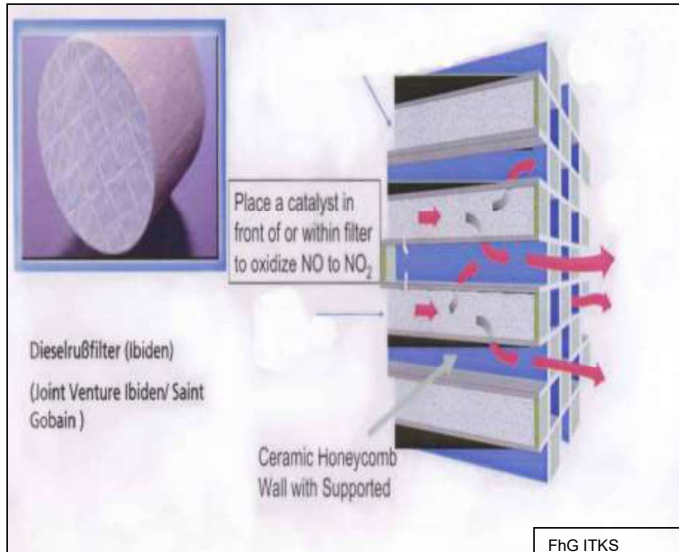
Anwendungsbeispiele technischer Keramik

Werkstoffgruppe	chemische Stoffklasse	Beispiele für die Verwendung
Motorenkeramik	Al_2TiO_5 , ZrO_2	Wärmedämmung
	Si_3N_4 , SiC	Turbinenräder, Vorkammern
Schneidkeramik	Al_2O_3 , Al_2O_3 -TiC, SiAlON, WC, TiC, TaC	Werkzeuge für die spangebende Bearbeitung
Verschleißfeste Keramik	B_4C , BN (kubisch)	Schleifkörner, Sandstrahldüsen, schussichere 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, $\text{Al}_2(\text{TiO}_3)_3$	Thermoelementschutzrohre, Hochtemperaturöfen, 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
	dotiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2)	Feststoffelektrolyt in elektrochemischen Zellen
	β -Aluminiumoxid (β - Al_2O_3), Sc_2O_3 - ZrO_2 , CaS	Ionenleiter
	ZrO_2 , SiC	Strahlungserzeugung für IR-Spektrometer
	ZrO_2 , HfO_2	Gate-Dielektrika
	In_2O_3 - ZrO_2 , SnO_2 - 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, Y_2O_3 - 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



Anwendungsbeispiele für Keramische Werkstoffe

Keramik im Automobilbau: Dieselpartikelfilter



AMG Keramik-Verbundbremsanlage im Mercedes-Benz E 63 AMG

Hartmetall (WC-Co) als keramischer Grenzwerkstoff



Gefügebilder:
Hartmetall Feinkorn THM



Hartmetall Feinstkorn THM-F

Fräswerkzeug mit VHM-Wendeschneidplatten für Kurbelwellenbearbeitung

Kennametal Widia GmbH & Co. KG, Essen

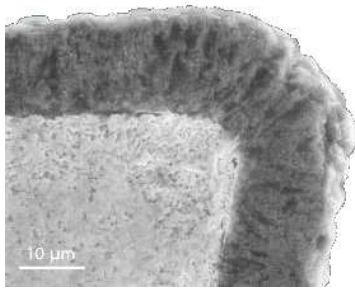


Gewinde-Fräs Werkzeug

Bohrer mit Wendeschneidplatten



Verbundlösungen: Hartmetall / Hartstoffschichten für reduzierten Verschleiß



Bruchfläche einer CVD-diamantbeschichteten
Wendeschneidplatte

Anwendung:

hauptsächlich als Schneidstoffe in der
metallverarbeitenden Industrie



Wendeschneidplatte mit
aufgelötetem CVD-Diamant

CVD-Schicht auf Hartmetall (Schliff)



Biokompatible keramische Werkstoffe

Nach Hennicke (1967) sind *„Keramische Werkstoffe anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und wenigstens zu 30% kristallin. I.d.R. werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch eine Temperaturbehandlung meist über 800°C.“* Gelegentlich geschieht die Formgebung auch bei erhöhter Temperatur oder gar über den Schmelzfluss mit anschließender Kristallisation. Unter der Bezeichnung „Biokeramik“ wird v.a.:

- Aluminiumoxid
- Zirkonoxid
- Calciumphosphat (z.B. Hydroxylapatit)
- bioaktive Gläser und Glaskeramik

verstanden. Anwendung in der Medizin findet man im Skelettsystem, den Knochen, Gelenken und Zähnen. Die größten Anwendungsbereiche für diese Werkstoffe sind in der Dentalmedizin (als Porzellankronen oder mit Glas gefüllte Zemente) und in der Chirurgie (verschiedene Oxidkeramiken als künstliche Hüftgelenke, sowie Calciumphosphate als Beschichtung) zu suchen. Bevor ein Werkstoff überhaupt für einen eventuellen Einsatz in der Medizin in Frage kommt, muss er, abgesehen von der Bioverträglichkeit, folgende mechanische Eigenschaften erfüllen: Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Bruchfestigkeit, Reibewiderstand, Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität

Keramische Werkstoffe: α - Al_2O_3 (Korund)

Aluminiumoxid, hauptsächlich als Feuerfestmaterial genutzt, ist eine der ersten verwendeten Biokeramiken und hat auch heutzutage noch große Bedeutung bei Hüftgelenk-Endoprothesen und im Dentalbereich, wobei bei Letzterem auch Einkristalle zum Einsatz kommen. Aluminiumoxid besitzt mit die besten Eigenschaften aller Oxidkeramiken in Bruchzähigkeit, Tribologie, Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit. Um diese Eigenschaften möglichst optimal zu halten, ist eine Korngröße von maximal 4 μm (erhöht die Dichte des Endproduktes) und eine chemische Reinheit von mindestens 99,7% für den zu verarbeitenden Rohstoff erforderlich (Verunreinigungen wirken beim Sintern als Flussmittel). Aluminiumoxidkeramiken kommen in verschiedenen Gleitpaarungen zur Anwendung. Im Wesentlichen sind dies: Keramik/Polyethylen-Gleitpaarungen und Keramik/Keramik-Gleitpaarungen. Diese beiden Gleitpaarungen zeigten die besten Eigenschaften vor allem in den Abriebraten.

Gleitpaarung:	Metall / UHMWPE	Al_2O_3 / UHMWPE	Al_2O_3 / Al_2O_3
Abriebraten:	245 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$	98 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$	5-9 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$



Keramische Werkstoffe: α - Al_2O_3 (Korund)

Bei einer Al_2O_3 /Polyethylen-Gleitpaarung verwendet man als Kunststoff eine Thermoplastik namens "UHMWPE" (Ultra high molecular weight polyethylene). Der Kunststoff eignet sich besonders gut für *sportlich nichtaktive Patienten*, da er *weniger empfindlich auf Fehlbelastungen reagiert*. Für *sportlich aktive Patienten* hingegen verwendet man eher eine Al_2O_3 / Al_2O_3 -Gleitpaarung da hier der Abrieb *minimal* ist und der Werkstoff extrem hydrophob ist, was eine zusätzliche Schmierung durch Wassermigration mit sich zieht. Nachteile dieser Gleitpaarung sind jedoch eine relativ hohe Sprödigkeit und eine große benötigte Wandstärke, was zu hohem Knochenverlust bei Einsatz führt. Al_2O_3 wird weiterhin in Form von Platten zur Stabilisierung von Keramiken wie Sialon, Mullit, Zirkonoxid und Glas verwendet. Die Herstellung von Al_2O_3 -Keramiken erfolgt durch Pressen von α - Al_2O_3 und anschließendem Sintern bei 1600-1800°C. Hier ist wie oben genannt die Korngröße und Reinheit des aufbereiteten Rohstoffes von Bedeutung. Als primärer Rohstoff selbst dient vor allem Bauxit mit den Phasen Gibbsit, Böhmit und Diaspor.

Implantate bestehen aus feinkörnigem, polykristallinem, bei ca. 1800°C gesintertem Al_2O_3 :

- Korund besitzt hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp), 2/3 der Oktaederlücken sind mit O besetzt.
- hohe Dichte: 3.9 - 4 g/cm^3
- hohe Korrosionsbeständigkeit
- hohe Verschleißbeständigkeit / extreme Härte
- Mögliche Verunreinigungen beeinträchtigen die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit: MgO , CaO , Fe_2O_3 , NaO_2 und SiO_2 . Die ISO-Norm 6474 begrenzt die Gehaltssumme von NaO_2 und SiO_2 auf 0.1 Gew.%.



Keramische Werkstoffe: α - Al_2O_3 (Korund)



Keramische Prothesen aus Aluminiumoxid



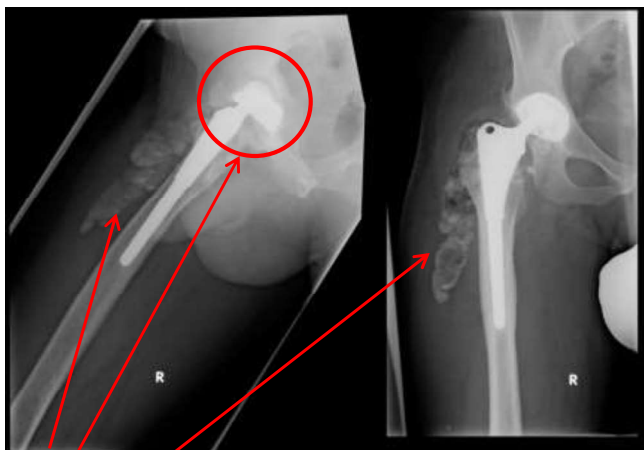
Hüftgelenk aus Aluminiumoxid



Zahnspangenklammern (brackets)

Keramische Werkstoffe - Gleitpaarungen

Keramik - Polymer



PE Abrieb



Keramik - Keramik

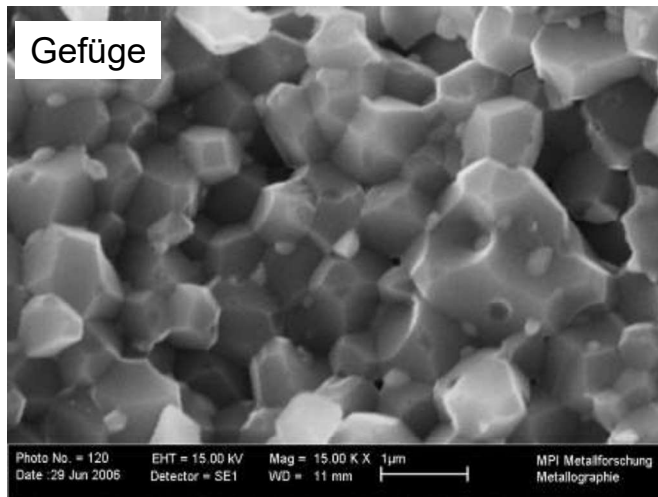


geringer Verschleiß

aber

Sprödigkeit des Werkstoffes
in Verbindung mit einer
konischen Klemmverbindung
Erhöhung der Bruchgefahr!

ZTA - Nanocomposites für medizinische Anwendungen



5-15 vol. % Zirkoniumoxid
85-95 vol. % Aluminiumoxid

Festigkeit: 500-1300 MPa
Bruchzähigkeit K_{1C} : 4,5-7 MPa $\sqrt{m}$
hochverschleißfest, biologisch inert

Anwendungen:



Dentalimplantate
Bilder: Nobel Biocare



Hüftgelenksimplantate
Bilder: Ceramtec Plochingen

Endkonturnahe hochpräzise Formgebung durch keramischen Spritzguß

Anwendung: Transluzente Orthodontalbrackets für die Kieferorthopädie



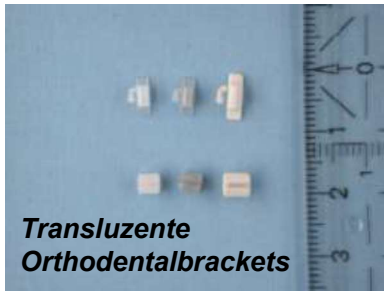
Selbstlegierendes transluzentes Aluminiumoxidbracket

Eine erfolgreiche Entwicklungskoperation des IFKB mit Forestadent

Entwicklungszeit 3 Jahre

Produkt seit 11/2008 am Markt:
In 2009 bereits ca. 250000 Stück gefertigt und im IFKB gesintert

Near net-shape manufacturing / Beispiel keramischer Spritzguss



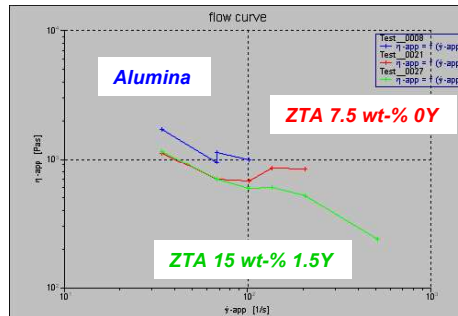
Herausforderung:

- Herstellung von produktionssicher verarbeitbaren Nanofeedstocks (10-20 nm Dispersion in 150-350 nm Matrix)
- kontrollierte Einstellung der rheologischen Eigenschaften
- Modellgestützte Entwicklung von Sinterprozessen.
- Einstellung maximaler Transluzenz (bei Brackets)
- Hohe Festigkeit und Zuverlässigkeit
- Hohe Bruchzähigkeit (ZTA)
- Kontrolle von Maß- und Lagetoleranzen (Schwindung, Verzug)

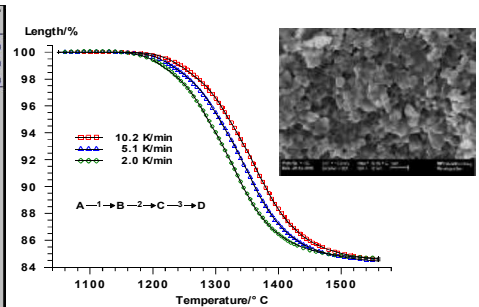
Analytische Verfahren zur Beurteilung der Vor – Zwischen und Endprodukte



Lichtoptische Texturanalyse
PLOTA



Rheologische Charakterisierung
hochbelasteter Nanofeedstocks



Thermokinetische Modellierung
von Sinterprozessen

Gadow, R.; Fischer, Ralph; Lischka, M.; "Computer assisted colorimetric optical texture analysis for CIM components" *Int. J. Appl. Cer. Tech.*, 2 [4] (2005), pp. 271 – 277
 Frischbier, M.; Gadow, R.; Kern, F.; „Determination of Sintering Kinetics of Zirconia Toughened Alumina Ceramics by Analysis of Dilatometry Data" *Proc. 10th ECERS*, (2007) p. 1099-1104
 Frischbier, M.; Gadow, R.; Kern, F.; „Rheological Behaviour of Nanocomposite ZTA Feedstocks for Thermoplastic Manufacturing Processes" *Proc. ICC2, Verona*, 2008, in print

Zirkonoxid, ein besonderer Werkstoff

Zirkonoxid tritt in monokliner, tetragonaler und kubischer Kristallmodifikation auf und wird als

- voll stabilisiertes (FSZ),
- teilstabilisiertes (PSZ)
- oder tetragonales (TZP) Zirkonoxid

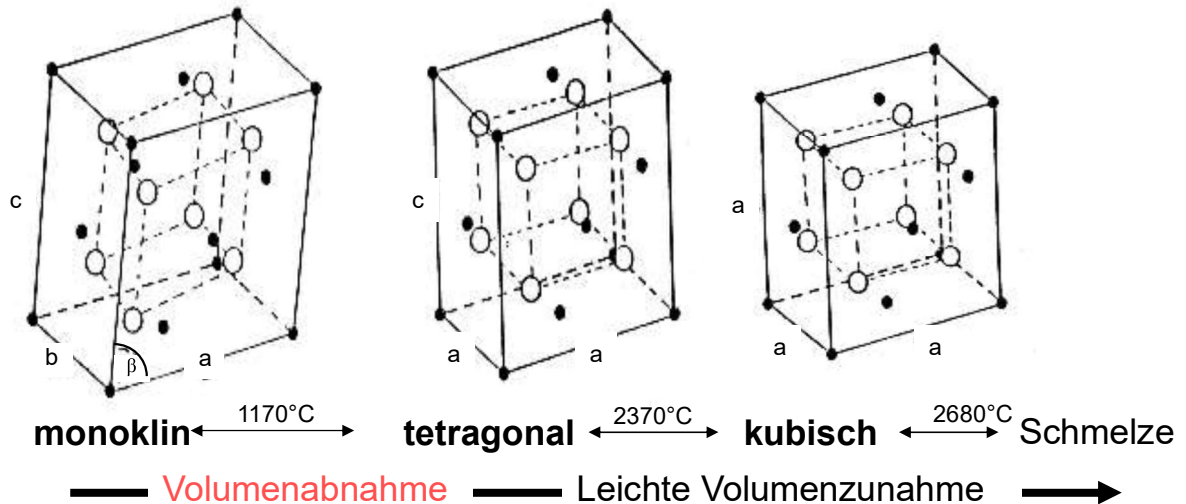
entsprechend der Menge der Dotierung hergestellt.

Zirkonoxide besitzen herausragende 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

Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO_2)

Kristallstrukturen des reinen ZrO_2 :



Stabilisierung mit Y_2O_3 —→ je nach Menge an Stabilisator bleibt die kubische (viel Y_2O_3) oder die tetragonale Phase (wenig Y_2O_3) erhalten

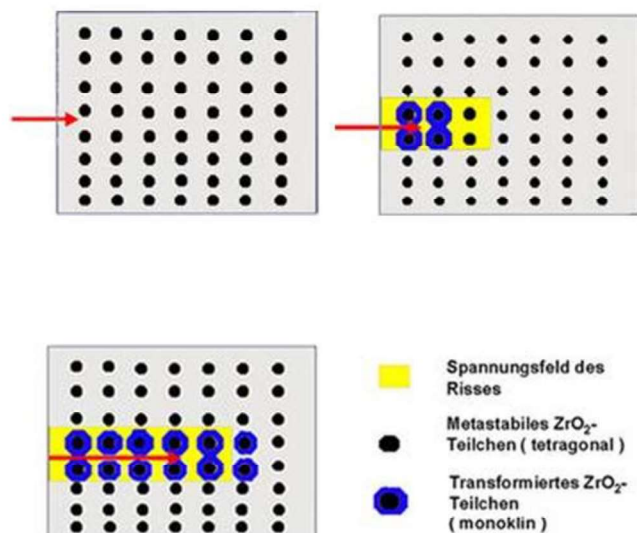
weitere Stabilisatoren: CeO_2 , CaO , MgO , Oxide der Seltenen Erden

PSZ: partially stabilized zirconia, **TZP**: tetragonal stabilized zirconia,
CSZ: cubic stabilized zirconia, **Y-PSZ**: yttria partially stabilized zirconia
ZTA: zirconia toughened alumina



Umwandlungsverstärkung, ZrO_2

Wird ein solch stabilisierter Werkstoff hohen Belastungen ausgesetzt führt dies zur Entstehung von Mikrorissen. Bedingt durch das Spannungsfeld kommt es in den Rissspitzen zu Umwandlung des Werkstoffs von der tetragonalen Phase in die monokline Phase. Diese Phasenumwandlung geht mit einer Volumenzunahme von einigen Prozent daher. Durch diese Volumenzunahme entstehen Druckspannungen an den Rissspitzen welche einem weiteren Risswachstum entgegenwirken. Diese Eigenschaft einer sogenannten tetragonalen polykristallinen Zirkoniumdioxid Keramik (TZP) wird Umwandlungsverstärkung genannt und führt zu einer Verbesserung der mechanischen Werkstoffeigenschaften (Zähigkeitssteigerung).



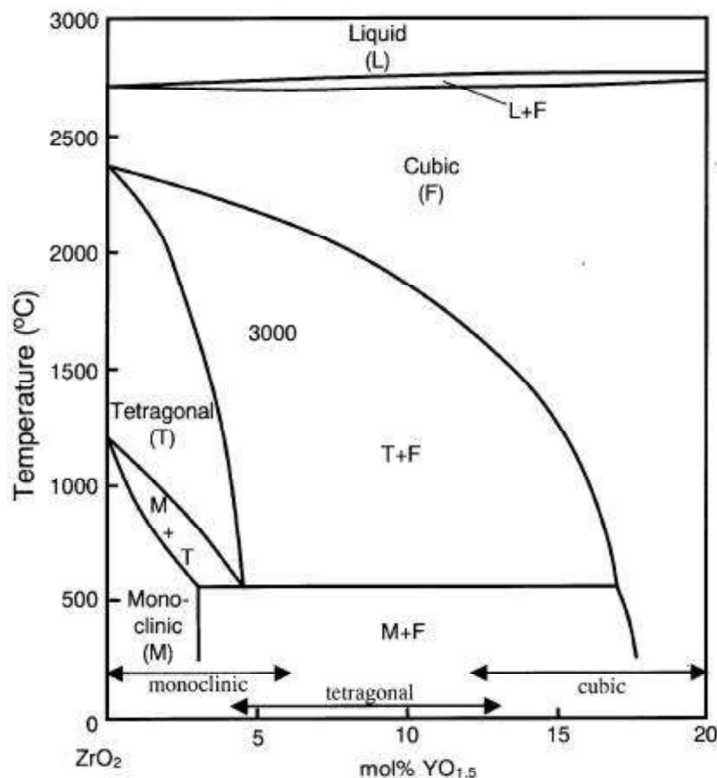
Stabilisierung mit Y_2O_3 bei (Raumtemperatur):

Dichte (monoklin)	5,6 g/cm ³
Dichte (tetragonal)	6,1 g/cm ³
Dichte (kubisch)	6,0 g/cm ³



Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO₂)

Phasendiagramm des Systems ZrO₂-Y₂O₃



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.



Biokeramische Werkstoffe; M. Baldauf; TU Bergakademie Freiberg Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09599 Freiberg

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 45 / 90

Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO₂)

Es besitzt:

- gute Bioverträglichkeit
- die höchste Bruchfestigkeit und
- die geringsten Abriebraten.

Eigenschaften	MgO stab. PSZ (dicht)	MgO stab. PSZ (10-15 Vol. % Porosität)	Y-PSZ
Dichte [g/cm ³]	5,8	5,7	6,1
E-Modul [MPa]	100 - 200	20 - 80	140 - 200
lin. Wärmeausdehnung [10 ⁻⁶ /K]	9 - 10,6	7 - 8,5	10 - 11
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	2 - 3	1 - 1,5	2 - 3
Spez. Wärmeleitfähigkeit [J/kgK]	400	400	400
Biegefestigkeit [MPa]	300 - 800	40 - 100	900 - 1.200

Weiterhin kann die Zirkonoxidkeramik entstandene Risse in gewisser Weise selbst schließen, durch Phasenumwandlung und einer damit einhergehenden Volumenänderung an den entsprechenden Stellen. Die Anwendung dieser Keramik bleibt jedoch aufgrund der kritischen Oberflächenherstellung zurück.

Zirkonoxidkeramik wird im Wesentlichen in zwei Arten angewendet:

- TZP (tetragonal zirconia polycrystal; tetragonales, stabilisiertes, Y₂O₃ dotiertes ZrO₂)
- PSZ (partially stabilised zirconia; MgO dotiertes ZrO₂).



Biokeramische Werkstoffe; M. Baldauf; TU Bergakademie Freiberg Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09599 Freiberg

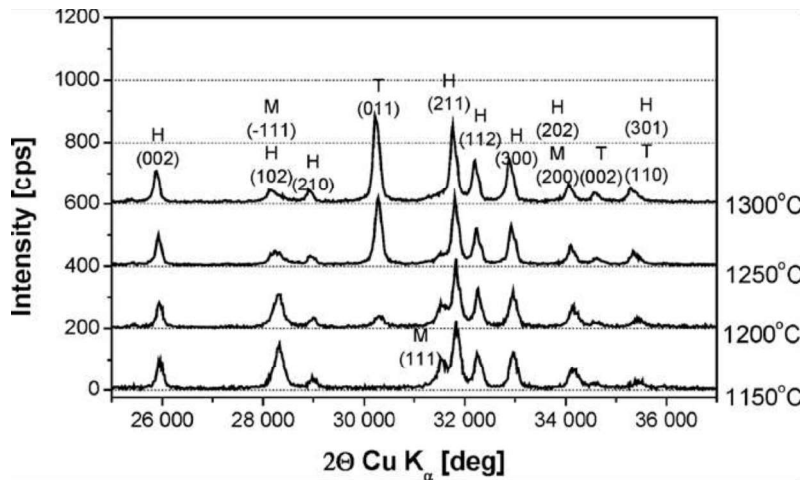
3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 46 / 90

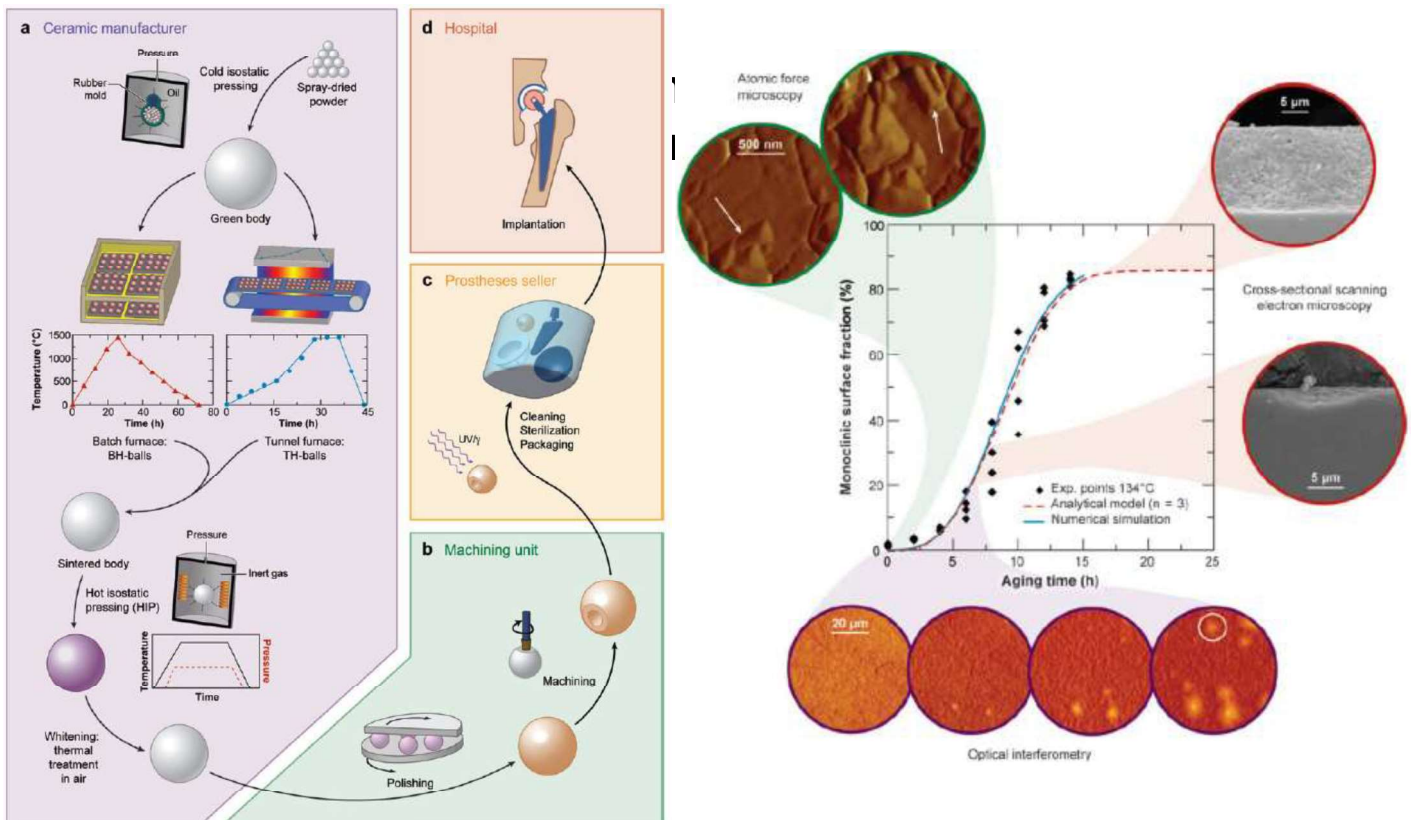
Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO_2)



Nachweis des Phasenübergangs
von monoklinem zu
tetragonalem ZrO_2 mittels HT-
XRD

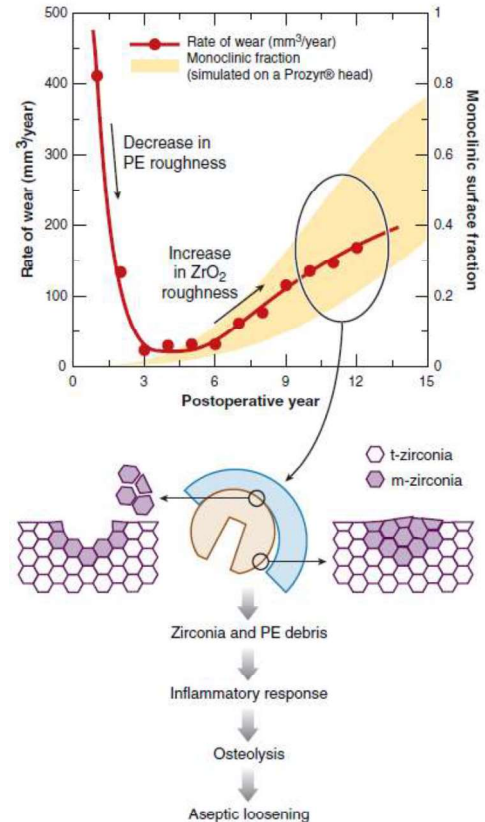
Die oben erwähnte Phasenumwandlung zur monoklinen Phase zieht eine Volumenzunahme von 3-5% nach sich und ermöglicht deshalb die Schließung von Rissen im Werkstoff. Dabei verhindert die durch die Volumenzunahme erzeugten Druckspannungen ein weiteres Aufreißen. Um dies zu erreichen wird das Zirkonoxid mit CaO , MgO und Y_2O_3 dotiert. Diese Kationen besetzen die Zr-Plätze und bedingen einen Ladungsausgleich in dem Sauerstoffleerstellen entstehen, was zu einer geringen Streckung der Elementarzelle führt. Die beigemengten Elemente bewirken weiterhin einen verzögerten Phasenübergang bei der Kristallisation. Im Phasengemisch sind daher auch die zwei metastabilen Hochtemperaturmodifikationen des Zirkonoxids enthalten, welche für die Phasenumwandlung im fertigen Werkstoff notwendig sind.

Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO_2), Hydrothermale Alterung



Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO_2), Hydrothermale Alterung

Y-TZP Keramik weist im Vergleich zu Al_2O_3 Keramik die doppelte Festigkeit und Bruchzähigkeit auf. Dies macht Y-TZP zu einem idealen Material für lasttragende Keramikimplantate. Eine geringere Alterungsbeständigkeit unter hydrothermalen Bedingungen ist jedoch ein nicht vernachlässigbarer Nachteil der Y-TZP Keramik im Vergleich zu Al_2O_3 Keramik, welche eine sehr gute Korrosions- und Alterungsbeständigkeit aufweist. Bei erhöhter Temperatur, unter Druck und feuchter Umgebung neigt die metastabile tetragonale Phase des Y-TZP sich in die stabile monokline Phase umzuwandeln. Dieser Umwandlungsmechanismus beginnt an der Implantatoberfläche und hat wie bei der Umwandlungsverstärkung eine Volumenzunahme zur Folge. Durch diese Volumenzunahme erhöht sich die Rauheit an der Bauteiloberfläche und es bilden sich Mikrorisse aus, was im Extremfall zu einem Versagen des Implantats führen kann.



Keramische Werkstoffe: Zirkonoxid (ZrO_2)

Als Rohstoff dient hauptsächlich Zirkon aus Schwermineraleisen. Baddeleyit spielt aufgrund seiner Seltenheit eine untergeordnete Rolle. Klinische Anwendung findet diese Keramik vor allem in den USA und Frankreich als Hüftgelenksendoprothesen. Zukünftig wird Zirkonoxid verstärkt als Schulter-, Knie- und Fingergelenkersatz verwendet.

TZP (tetragonales, stabilisiertes, Y_2O_3 dotiertes ZrO_2) :

- Korngröße < 1µm bewirkt hohe Biege- und Zugfestigkeit)
- Erst seit kurzer Zeit in der klinischen Anwendung, daher bisher keine Ergebnisse aus Langzeitstudien



Dental-Prothesen-Gerüst
aus Zirkonoxid



Zirkonoxid-Keramik-Implantat

Keramische Werkstoffe: Titanoxid (TiO₂)

Als weitere Oxidkeramik wird hier noch TiO₂ genannt. Da diese jedoch aufgrund von schlechteren mechanischen Eigenschaften weitgehend von den erstgenannten Oxidkeramiken verdrängt wurde wird hier nicht näher auf diese Verbindung eingegangen. Der einzige Vorteil von TiO₂ liegt in der besonders guten Verträglichkeit mit Blut.

Vergleich mechanische Kennwerte von ZrO₂, Al₂O₃ und Knochen

Werkstoffeigenschaften	ZrO ₂ -TZP	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Knochen
Dichte ρ	6,05 - 6,08 g/cm ³	3,98 g/cm ³	4,23 g/cm ³	1,7 - 2,0 g/cm ³
E-Modul E	210 GPa	380 - 420 GPa	230 GPa	3 - 30 GPa
Druckfestigkeit σ _{c,m}	2000 MPa	4000 - 5000 MPa	800 - 1000 MPa	130 - 180 MPa
Zugfestigkeit σ _{t,m}	650 MPa	350 MPa		60 - 160 MPa
Biegefestigkeit σ _{f,m}	900 MPa	400 - 500 MPa	140 MPa	100 MPa
Bruchzähigkeit K _{IC}	9 MPa√m	4 - 6 MPa√m	3,2 MPa√m	2 - 12 MPa√m



Biokeramische Werkstoffe; M. Baldauf; TU Bergakademie Freiberg Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09599 Freiberg

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 51 / 90

Keramische Werkstoffe: Calciumphosphatkeramik

Strukturell kann man **Calciumphosphate (CaP) in Ortho- (PO₄³⁻), Pyro- (P₂O₇⁴⁻) und Polyphosphate ((PO₃)_nⁿ⁻)** unterscheiden. Calciumorthophosphate sind chemisch der mineralischen Phase des menschlichen Hartgewebes sehr ähnlich. Menschliches Knochengewebe besteht zu 50 - 60% aus Calciumorthophosphaten, zu 30 - 40% aus Kollagen und zu etwa 10% aus Wasser. Auf Grund dieser Eigenschaft besitzen Calciumphosphate normalerweise eine exzellente Biokompatibilität, und werden häufig klinisch eingesetzt. Die Mehrzahl der Calciumphosphate ist in Wasser schwer löslich, in Säure sind jedoch alle löslich.

Orthophosphate	Abk.	chemische Formel	Ca/P	Löslichkeit - log(K _s) ^a
Amorphes Calciumphosphat	ACP	Ca _x (HPO ₄) _y (PO ₄) _z · nH ₂ O n=3.0-4.5	1,2 - 2,2	25,7 - 32,7
β-Tricalciumphosphat	β-TCP	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50	28,9
α-Tricalciumphosphat	α-TCP	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50	25,5
Biphasic Calciumphosphat	BCP	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ + Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,55 - 1,65	k.A.
Hydroxylapatit	HAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,67	116,8
Fluorapatit	FAP	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	1,67	120,0
Tetracalciumphosphat	TTCP	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	2,0	38 - 44

Die verschiedenen CaPO₄-Phasen unterscheiden sich u.a. in der Löslichkeit, die durch folgende Faktoren beeinflusst wird:

- niedriger pH-Wert führt zu einer erhöhten Löslichkeit.
- große (spezifische) Oberfläche führt zu einer erhöhten Löslichkeit
- Gitterdefekte durch Verunreinigungen oder Leerstellen erhöhen die Löslichkeit
- Substitution: OH durch F vermindert die Löslichkeit

E. Wintermantel · S.-W. Ha Medizintechnik – Life Science Engineering.



3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 52 / 90

Keramische Werkstoffe: Hydroxylapatit (HAp)

HAp gehört zur Gruppe der Calciumphosphate, im Sinne von Keramik mit unterschiedlichen Anteilen an Calcium und Phosphor. Die Summenformel für chemisch reinen Apatit lautet $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ (mit z.B.: M^{2+} : Ca^{2+} , Ba^{2+} ; X : P, V, Cr, Mn; Z : F^- , OH^-). Im Speziellen für HAp $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Motivation zur Entwicklung des HA als Biokeramik war es, eine möglichst originalgetreue Kopie des natürlichen anorganischen Knochengewebes zu erhalten. Problem hierbei ist die vielfältige Ausbildung von biologischem HAp. Biologischer HAp ist nicht stöchiometrisch; sein Ca/P-Verhältnis liegt unter 1,67 und er enthält viel mehr zusätzliche Bestandteile wie Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , F^- und Cl^- - Ionen als natürlicher. Klinische Anwendung findet HAp im:

- Dentalbereich,
- in der Orthopädie und
- in der maxillofacialen Chirurgie.

Speziell in der Orthopädie, z.B. als Hüftgelenkersatz, dient HAp vorerst nicht als Trägermaterial, sondern wird zum Beschichten von bereits erwähnten Oxidkeramiken oder anderen biokompatiblen Werkstoffen mit höherer mechanischer Festigkeit verwendet. Ändern könnte sich dies in Zukunft mit der Entwicklung von nanokristallinem HAp, welcher in Eigenschaft und Struktur dem menschlichen Knochen immer näher kommt (*Größe von HAp-Kristallen in Knochen und Dentin: 15 x 40nm*). Das Knochenmaterial besteht jedoch nicht nur aus anorganischen Phasen, sondern auch aus organischen Substanzen (im Wesentlichen Collagen). Mit diesen Nanokristallen lassen sich ferner Zell-Werkstoff-Verbunde herstellen, was diesem Werkstoff ein großes Potential für die zukünftige Anwendung liefert.



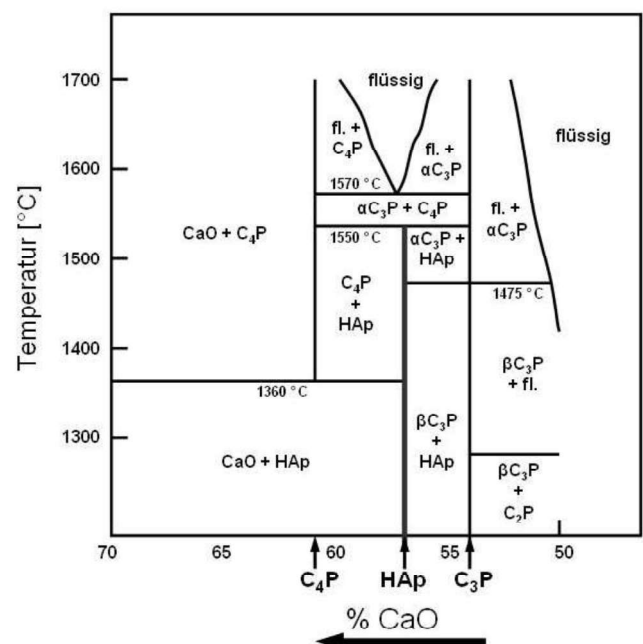
Keramische Werkstoffe: Hydroxylapatit (HAp)

Aufgrund der *geringen Festigkeit ist HAp* [$Ca_5(PO_4)_3OH$, RG: P63/m; $a, b = 9.42$, $c = 6.88$] nur für *nicht lasttragende Anwendungen* geeignet.

HAp wird als Knochenersatzwerkstoff und im Dentalbereich in Form von Pulvern oder Beschichtungen (oder auch bei Mittelohr-implantaten) eingesetzt, da es folgende positive Eigenschaften besitzt :

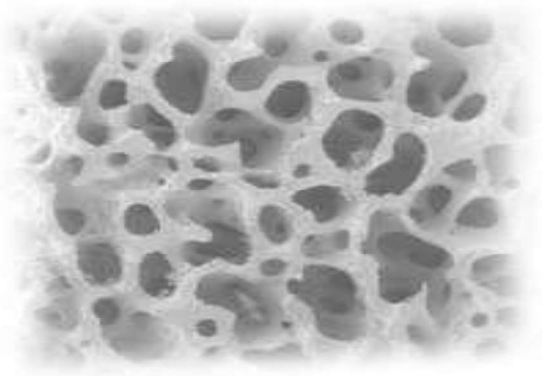
- keine Bildung von fibrillärem Gewebe
- rasches Anwachsen von Knochengewebe
- Ausbildung einer Verbindung zwischen Implantat und Gewebe mit hoher Festigkeit
- verkürzte Heilungsphase
- reduzierte Freisetzung metallischer Ionen

Phasendiagramm des Systems $CaO-P_2O_5$

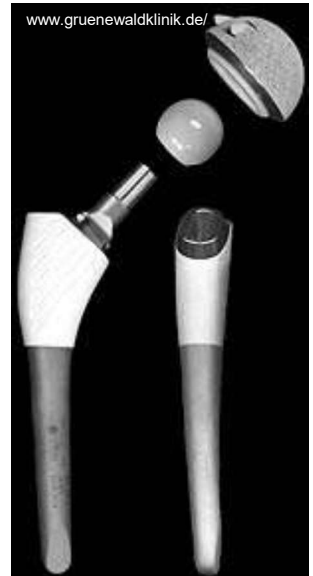


Keramische Werkstoffe: Hydroxylapatit (HAp)

Keramischer Knochenersatz aus Hydroxylapatit



Zementfreie Titan- Hüftendoprothese mit Hydroxylapatit (HA)- Beschichtung



Werkstoffeigenschaften	Hydroxylapatit	Knochen
Dichte ρ	$< 3,16 \text{ g/cm}^3$	$1,7 - 2,0 \text{ g/cm}^3$
E-Modul E	max. 100 GPa	3 - 30 GPa
Druckfestigkeit $\sigma_{c,m}$	100 - 200 MPa	130 - 180 MPa
Zugfestigkeit $\sigma_{t,m}$	40 - 200 MPa	60 - 160 MPa
Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$	max. 100 MPa	100 MPa
Bruchzähigkeit K_{Ic}	$1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$	$2 - 12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
Wärmeausdehnung α	$11 \cdot 10^{-6} / \text{K}$	$20 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ (parallel) $30 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ (rechtwinklig)

E. Wintermantel · S.-W. Ha Medizintechnik – Life Science Engineering.

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 55 / 90

Keramische Werkstoffe: Hydroxylapatit (HAp)

Die Beschichtung eines lasttragenden Implantates mit HAp soll das Einwachsen von Gewebe fördern und somit den Kontakt zwischen Implantat und umgebendem Gewebe verfestigen. Folgende Beschichtungsmethoden werden angewandt:

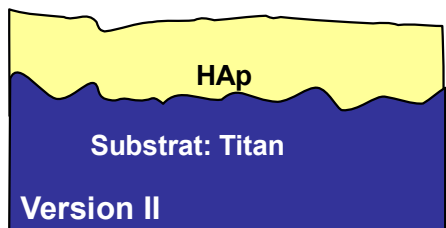
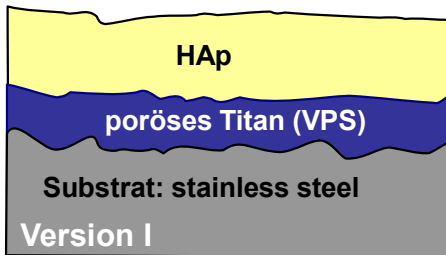
- thermische Spritzverfahren (v.a. atmosphärisches Plasmaspritzverfahren APS und Vakuumplasmaspritzverfahren VPS),
- Sintern
- elektrophoretische Abscheidung
- und Abscheiden aus übersättigter Lösung, wobei ersteres am häufigsten zur Anwendung kommt.

Die Herstellung von Calciumphosphat erfolgt bisher überwiegend über die **Fällungsmethode** aus wässriger Lösung, wie z.B. durch Zugabe von Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ in einer Calciumnitratlösung $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei $\text{pH} = 11 - 12$. Mit dieser Methode erzielt man bisher die besten Eigenschaften von HAp. Weitere Verfahren sind die **Sol-Gel-Synthese**, mit welcher man sogar bessere Resorptionseigenschaften als mit der Fällungsmethode erreicht, die „**emulsion synthesis**“ **speziell für Nanokristallite** und „**freeze drying**“ **zur Erzeugung von geschichtetem HAp**.

Keramische Werkstoffe: Hydroxylapatit (HAp)

Zusammensetzung natürlicher Knochen: $\text{Ca}_{8,3}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1,7}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{CO}_3, \text{OH})_{0,3}$

Überwiegende Calciumphosphatphase: **Hydroxylapatit** [HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]
(70 % in weight, 50 % in vol.)*



Thermisch gespritzte HAp Schicht auf einer Ti Prothese

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:

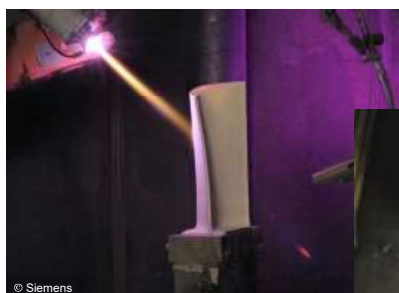
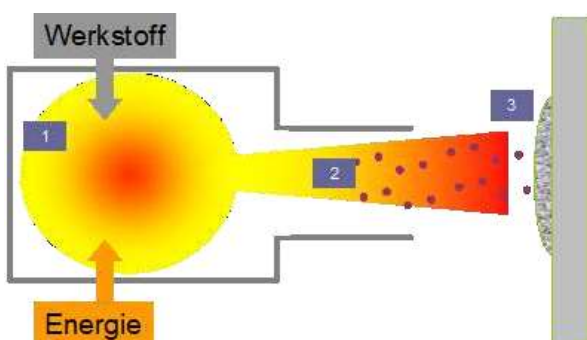
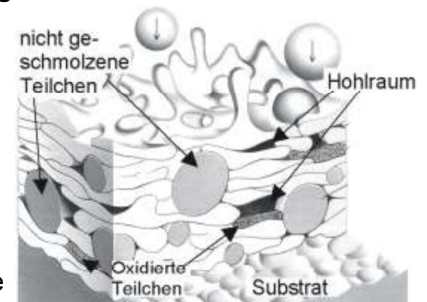
↳ schnelle Verformung auf der Oberfläche / Impulsübertrag

↳ Übergang flüssig $\Rightarrow$ fest (Quenching). Freisetzung der latenten Wärme

↳ Abkühlung: - Temperatenausgleich über Werkstückoberfläche (!)

- Schrumpfung des erstarrten Schichtmaterials (!)

↳ Weitere Abkühlung des gesamten Verbundes auf Umgebungstemperatur

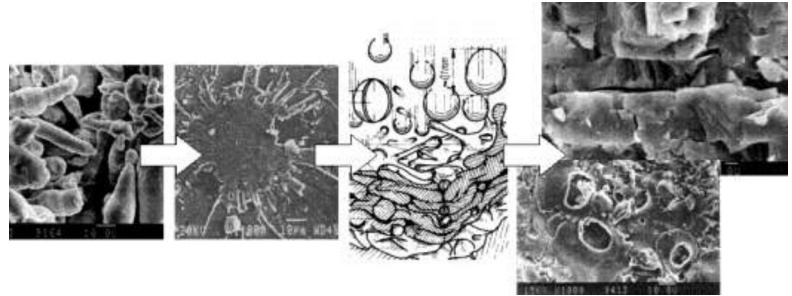


Was kennzeichnet den thermokinetischen Spritzprozess ?

Wärmefluss in das Bauteil über:

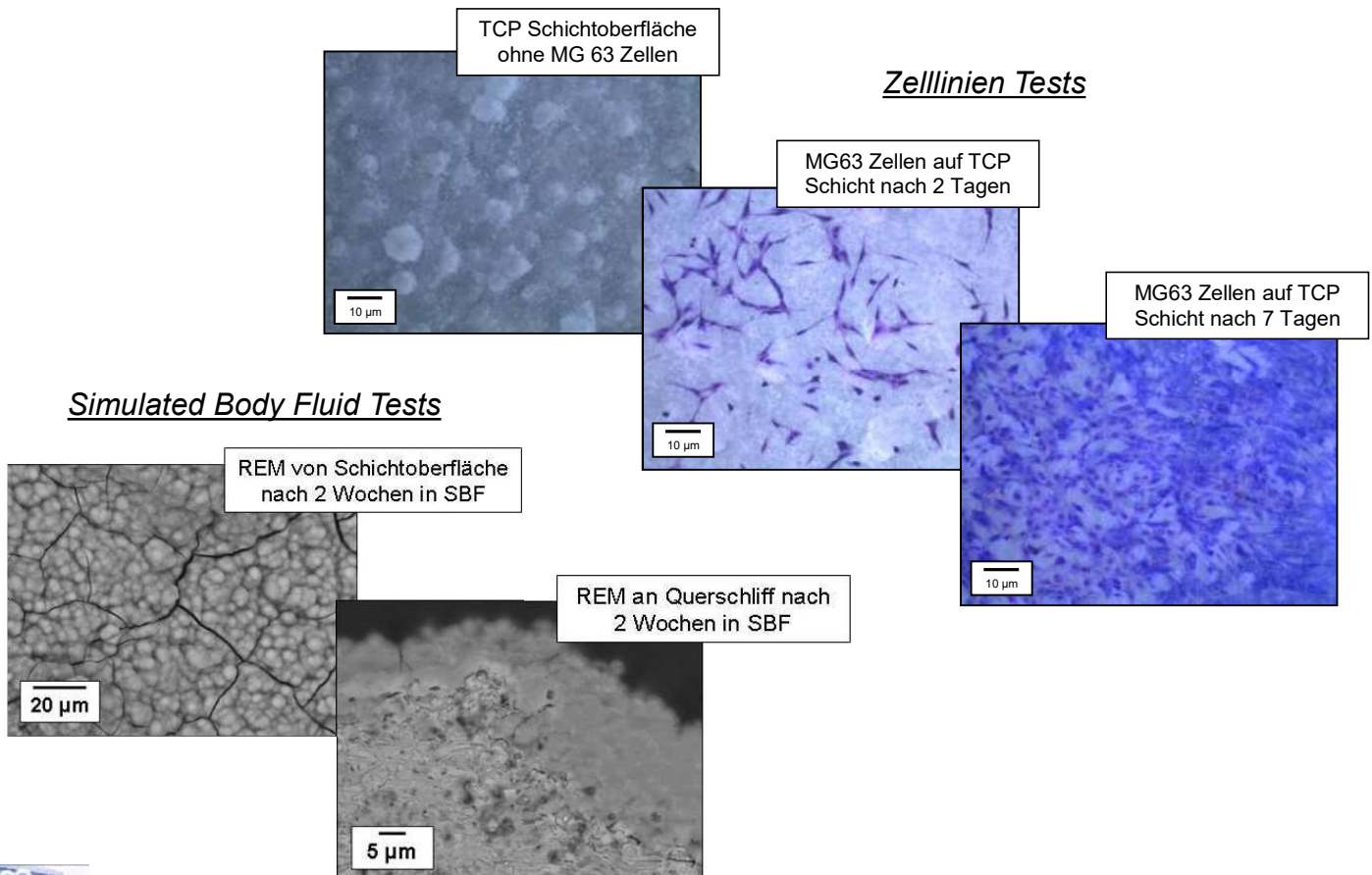
- Förderrate: **Partikelmassenstrom** auf die Oberfläche (latente Wärme)
- **Heißgasströmung**: Konvektiver Austausch (Prallströmung !)
- **Strahlung**

Kontrollierte Wärmeführung im Beschichtungsprozess durch:
Kinematik (Relativbewegung von Strahlfokus und Werkstückoberfläche)
Begleitkühlung (Druckluft, CO₂, Wasserkühlung etc.; Prallströmung !)

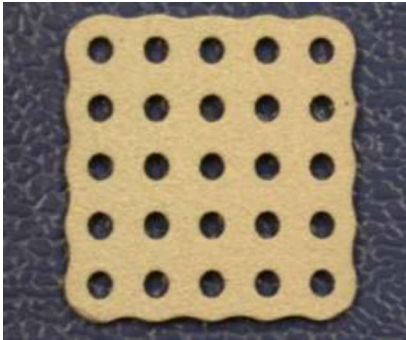


Thermische Energie + Kinetische Energie = Thermisches Spritzen
oder: **Thermokinetische Beschichtungsverfahren**

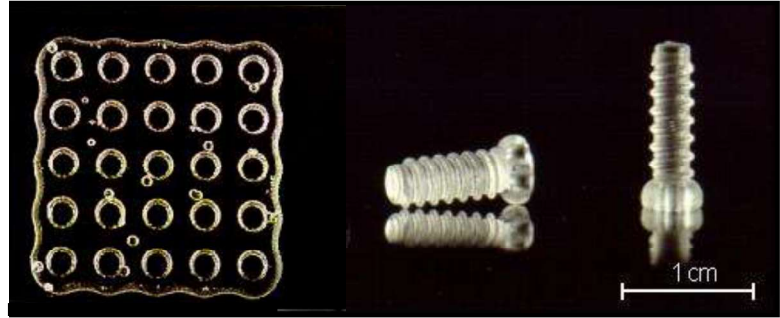
Biokompatible thermisch gespritzte Schichten



Polyactidoberflächen für biomedizinische Implantate in der Kieferchirurgie



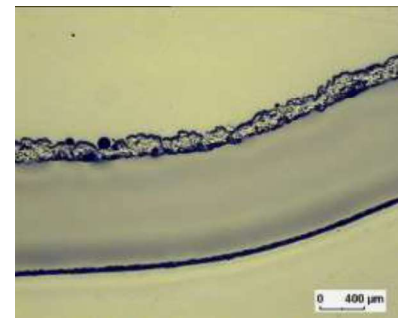
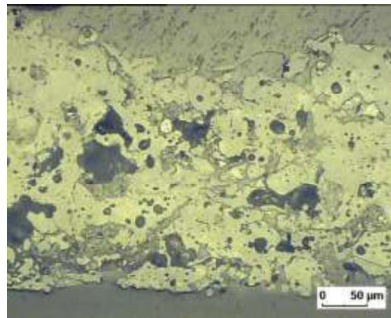
TCP-Schicht auf PDLLA



PDLLA-Platte und -Schrauben zur Fixierung von Frakturen in der Kiefer- und Gesichtschirurgie



Schichtverbund nach der biegenden Formgebung bei 70 °C



Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschliff des Schichtverbundes

Exkurs: Glaswerkstoffe

Gläser sind amorph, im Gegensatz zu den Keramiken, welche i.d.R. polykristallin sind. Das gläserne Gefüge hat die Form einer „eingefrorenen bzw. unterkühlten Schmelze“.

- Übersicht:
- **Silikatgläser** (Alkali-Erdalkali-Silikatglas, Borosilikatglas, Bleisilikatglas)
 - Oxidische Ein- und Mehrkomponentengläser (Kieselglas, Borat-, Phosphatglas)
 - Nichtoxidische und nichtsilikatische Gläser (Halogenid-, Sulfid-, Selenid-, Telluridglas)

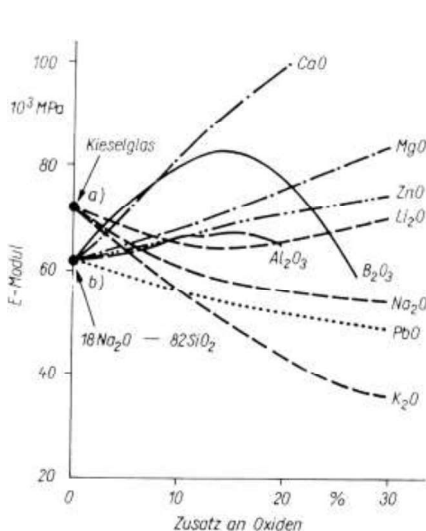
➡ v.a. silikatischer Natur, geringer Anteil nichtsilikatisch und nichtoxidisch

Tabelle: Chemische Zusammensetzung (Masse-%) von Alkali-Erdalkali-Silikatgläsern

	Behälterglas	Thür-Apparatglas	Normalglas 16 ^{III}	Flachglas	Glühlampen-glas	Fernseh-kolbenglas	Schaum-glas
SiO ₂	72	70	67	72	72	68	71
Na ₂ O	15,5	13	14	15	16,5	9	15
K ₂ O	0,4	2		0,5		7	
CaO	8,5	9	7	7	6,5	0,5	9,5
MgO	2			4	3		2,5
Al ₂ O ₃	1,4	5,5	3	1	1,3	4	2
			B ₂ O ₃ : 2 ZnO: 7		ggf. PbO: 3	BaO: 11	

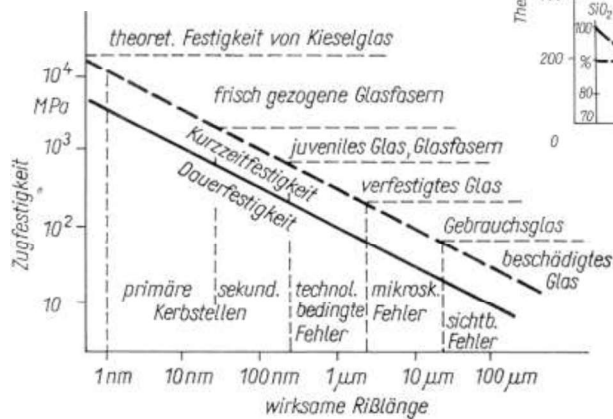
Eigenschaften von Gläsern

- Enge Abhängigkeitsbeziehung der Eigenschaften zur Zusammensetzung (Gehalt Netzbildner / -wandler)
- **Optische Eigenschaften:** Lichtdurchlässigkeit, spektrale Absorption, Lichtbrechung und Dispersion, Reflexion
- Festigkeit abhängig von Gefügefehlern; sprödelastisches Verhalten; **kritische Größe:** geringe Bruchsicherheit
- Wärmeausdehnung: $0,01 \cdot 10^{-6} - 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \Rightarrow$ **Temperaturwechselbeständigkeit sehr gut bis sehr schlecht !**

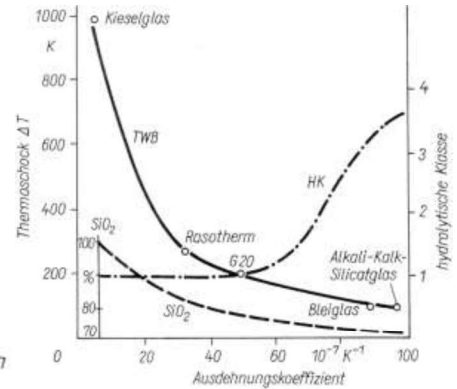


E-Modul in Abhängigkeit vom Oxid-Gehalt

Beziehung zw. Temperaturwechselbeständigkeit und Ausdehnungskoeffizient



Einflussfaktoren auf die Zugfestigkeit



Biogläser / bioaktive Gläser

Biogläser sind aufgrund ihrer geringen Kristallinität eigentlich keine Keramiken i.S. der Definition für „Keramik“ der DKG (Deutsche Keramische Gesellschaft), werden aber dennoch mit aufgeführt, da im angelsächsischen Sprachgebrauch unter „ceramics“ unter anderem Glas, Email, Bindemittel, Einkristalle, Salze und Eiskristalle verstanden werden. Biogläser sind bioaktive Gläser aus den Komponenten SiO_2 , Na_2O , CaO und P_2O_5 zusammengesetzt. In vivo wirken sie wie HAp, wobei Biogläser verstärkt resorbierende Eigenschaften besitzen. Als Trägermaterialien werden sie derzeit nur als anisotrope Faserverbundwerkstoffe eingesetzt. Die Synthese erfolgt i.d.R. über die konventionelle Glasherstellung, wobei die Glasschmelze eine Temperatur zwischen 1300 und 1450°C aufweist. Die Formgebung erfolgt durch Giessen oder Spritzguss. Anschließend wird das Bioglas bei ca. 450 bis 550°C getempert.

3D bioactive glass scaffold



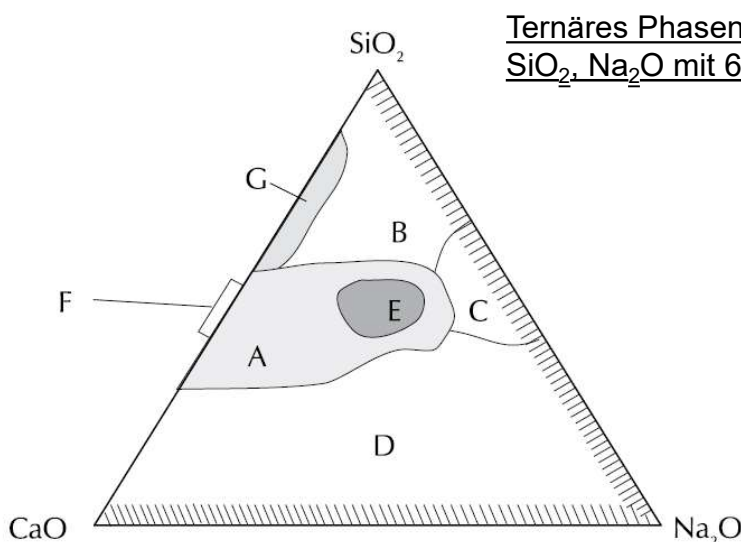
Biogläser / bioaktive Gläser

Nach Sack versteht man unter Glas ein anorganisches Schmelzprodukt, das beim Abkühlen nicht kristallisiert (*kleine Keimbildungsgeschwindigkeit KV, kleine Kristallisationsgeschwindigkeit KG*). Dass Knochen mit Glas einer speziellen chemischen Zusammensetzung eine direkte Bindung eingeht wurde von Larry Hench entdeckt. Ein biologisch aktives Glas ist ein Glas, das biologische Prozesse beeinflussen kann. Sie sind biokompatibel und besitzen in wässrigem Medium die Fähigkeit auf ihrer Oberfläche eine Schicht aus Hydroxylapatit auszubilden (Biomineralisation). Biogläser kommen heutzutage im Bereich der Knochenimplantate, als Beschichtung auf Endoprothesen, als Mittelohrimplantat, in der Zahnpflege und als kosmetischer Wirkstoff zum Einsatz. Biogläser werden auf Grund ihrer geringen mechanischen Eigenschaften für nicht lasttragende Implantate und als Beschichtungsmaterial zur Funktionalisierung einer Implantatoberfläche geeignet. Die Zugfestigkeit der Biogläser liegt im Bereich von 40 - 60 MPa.

Werkstoffeigenschaften	A/W	45S5	Bio-K
Dichte ρ	3,07 g/cm ³	2,66 g/cm ³	g/cm ³
E-Modul E	118 GPa	83 GPa	84 GPa
Biegefestigkeit $\sigma_{f,m}$	215 MPa	83 MPa	MPa
Bruchzähigkeit K_{Ic}	2 MPa√m	0,3 -1,1 MPa√m	0,3 MPa√m
Wärmeausdehnung α	10,0·10 ⁻⁶ /K	12,7·10 ⁻⁶ /K	13,8·10 ⁻⁶ /K
Glasübergangstemperatur T_g	735 °C	534 °C	°C



Biogläser / bioaktive Gläser



Ternäres Phasendiagramm des Systems CaO, SiO₂, Na₂O mit 6 Gew.-%P₂O₅ in Bereich A

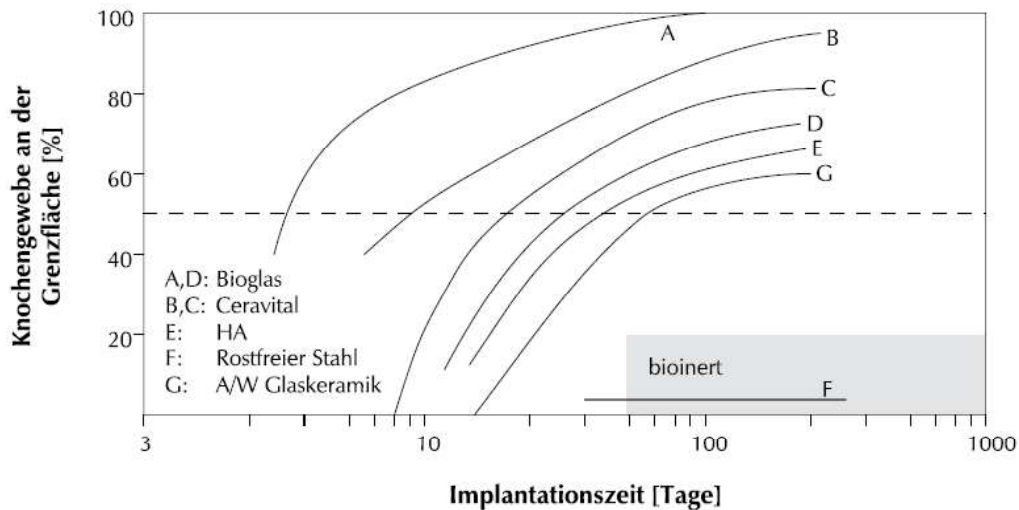
Eine direkte Knochenbindung weisen die bioaktiven Gläser in Bereich A auf. Einer Bindegewebsbildung erfolgt bei Gläsern mit einer chemischen Zusammensetzung im Bereich B, sie sind nahezu bioinert. Gläser in der Region C werden resorbiert und die im Bereich E sind im Knochen und Weichgewebe bioaktiv.

- A: Knochenbindung
- B: Bioinert
- C: Resorbierbar
- D: Nicht stabil
- E: Anwachsen von Knochen und Weichgewebe
- F: A/W bioaktive Glaskeramik
- G: Bioaktive Gläser und CaO-P₂O₅-SiO₂ Gele



Biogläser / bioaktive Gläser

Verlauf der Knochengewebebildung an der Grenzfläche zwischen Implantat und Knochen für unterschiedliche Implantatwerkstoffen



Biogläser / bioaktive Gläser

Die Anbindung der bioaktiven Gläser an den Knochen erfolgt jedoch schneller als bei Hydroxylapatit und folgt laut Hench folgenden Schritten:

I. Reaktionskinetik an der Bioglasoberfläche:

Phase 1: **Schneller Austausch** von Na^+ oder K^+ mit H^+ oder H_3O^+ aus Lösung.

Phase 2: **Lösliches Silica wird** durch Hydrolyse als Si-OH (Silanolgruppen) an der Grenzfläche von Glas und Lösung **ausgefällt**.

Phase 3: **Kondensation** und Repolymerisierung einer **SiO_2 -reichen Schicht** an der Oberfläche.

Phase 4: **Diffusion von Ca^{2+} und PO_4^{3-} Ionen** in die Oberfläche und Bildung einer amorphen CaO- P_2O_5 -reichen Schicht auf SiO_2 -reichen Schicht.

Phase 5: **Kristallisation der amorphen CaO- P_2O_5 Schicht** (Aufnahme von OH^- , CO_3^{2-} oder F-Anionen aus der Lösung) und Bildung einer gemischten hydroxyl-, carbonat-, fluoridhaltigen Apatitschicht.

Biogläser / bioaktive Gläser

II. Reaktionen bei der Anbindung des Gewebes:

- Phase 6: Adsorption von biologischen Substanzen.
- Phase 7: Beginn der Macrophagentätigkeit.
- Phase 8: Anhaften von Stammzellen.
- Phase 9: Differenzierung der Stammzellen.
- Phase 10: Bildung der Matrix.
- Phase 11: Kristallisation der Matrix.

Hauptvorteil der Biogläser ist die rasche und direkte Anbindung an den Knochen. In vitro- und in vivo-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich auf der Oberfläche von Biogläsern eine carbonatreiche Apatitschicht abscheidet, die auf eine Reihe von Ionenaustausch- und Lösungs-Wiederausscheidungs-Reaktionen zurückzuführen ist.

Nachteile von Biogläsern sind ihre geringen mechanischen Eigenschaften und ihre geringe Bruchzähigkeit, weshalb diese Werkstoffe als Bauteile für lasttragende Implantate nicht geeignet sind.



Hench, L.L., Wilson, J.: An introduction to bioceramics; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1993

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 69 / 90

Keramische Werkstoffe: Glaskeramiken

Unter Glaskeramiken versteht man konventionelle Glaskeramiken aus dem 3-Komponentensystem LiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 , welche bis zur Rekristallisation getempert werden. Aufgrund der Rekristallisation durch Tempern besitzen sie nahezu keine Porosität und eine sehr kleine Korngröße. Dadurch erhalten Glaskeramiken eine exzellente Stoßresistenz. Diese Eigenschaften beeinflussen den Werkstoff jedoch auch negativ, indem sie die Bioaktivität herabsetzen. Die Bioaktivität wird weiterhin herabgesetzt durch das Vorhandensein verschiedener Oxide wie Al_2O_3 und TiO_2 .

Ein Beispiel für klinisch verwendete Glaskeramiken ist eine 2-Phasen-Silikat-Phosphat Glaskeramik, ein Gemisch aus Fluor- und Hydroxylapatit, einer Wollastonitphase und glasiger Matrix, als Ersatz für Beckenknochen und Knochen der Wirbelsäule.

- nicht degradierbare Apatit/Wollastonit A/W **Glaskeramik** von Kokubo:
34,0 % SiO_2 , 44,7 % CaO , 16,2 % P_2O_5 , 0,5 % CaF_2 und 4,6 % MgO Gew.-%
- degradierbares **Bioglas** 45S5 von Hench, aus Siliziumoxid als „Netzwerkbildner“ und „Netzwerkmodifikatoren“ wie Alkali, Erdalkali- und Metalloxide:
45,0 % SiO_2 , 24,5 % CaO , 6,0 % P_2O_5 , 24,5 % Na_2O in Gew.-%

Die „Netzwerkmodifikatoren“ beeinflussen das Einwachsverhalten, die Gewebeverträglichkeit und die Gesamtlöslichkeit.



3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

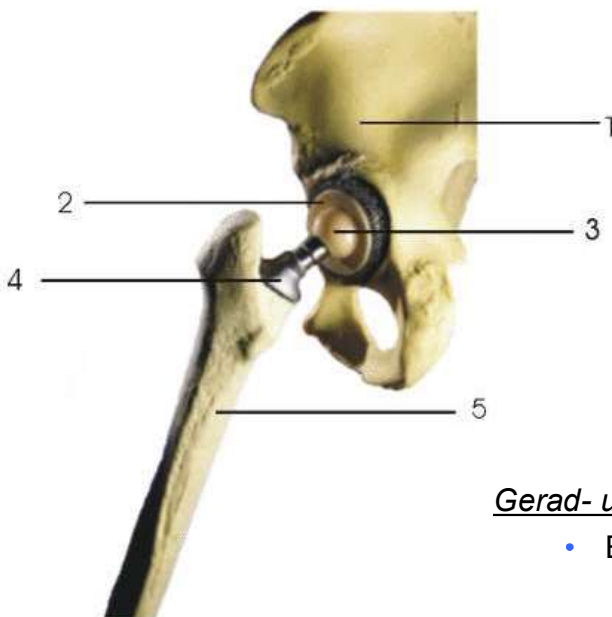
Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 70 / 90

Beispiel: Totalendoprothese

Beispiel: Totalendoprothese



- 1 Beckenknochen
- 2 Gelenkpfanne
- 3 Kugelpfanne
- 4 Schaft
- 5 Oberschenkelknochen

Gerad- und Bogenschaftprothesen:

- Einsatz von Körperbau des Empfängers abhängig

Zementierte und zementfreie Schäfte:

- zementiert: sofort belastbar, durch Wärme Abtöten von Viren etc., aber kein Einwachsen möglich
- zementfrei: Einwachsen; Torsionsstabilisierung durch vieleckige Querschnitte

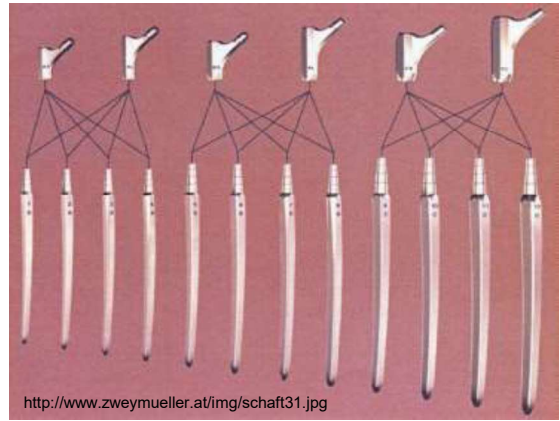
Beispiel: Schaft

Oberfläche:

- je nach Einsetzung rau (wg. Einwachsen) oder glatt
- auch Verträglichkeit des Patienten bestimmt Beschichtung

Einsatzdauer:

- ca. 15 – 20 Jahre, dann setzt meist Lockerung ein (bei Revisionsoperationen muss der Knochen tiefer ausgehöhlt werden -> Schaftlänge bestimmend 130 - 190mm)



Beispiel: Gelenkpfanne

Selbstschneidende und zementierte Hüftpfannen:

- **Selbstschneidende:** Außenschale aus Metalllegierung und Inlay meist aus Polyethylen
- **Zementierte:** häufig aus Polyethylen
- Form wird vorrangig durch Anatomie des Patienten bestimmt
- Oberflächengestaltung ist abhängig von Fixierungstechnik



zementierte (links) und
selbstschneidende (rechts)
Hüftpfannen



Beispiel: Kugelkopf

Gelenkkugeln bestehen aus:

- **Keramik** oder
- **Metall**
- ist abhängig von der Hüftpfanne
- Kombination wird unter tribologischen Gesichtspunkten ausgewählt
 - werden auf den Hüftschaft aufgesteckt oder mit diesem verschweißt



<http://www.gelenkzentrum.de/>



<http://www.otec.de>

Wechselwirkungen Werkstoff – Gewebe: mechanische Eigenschaften

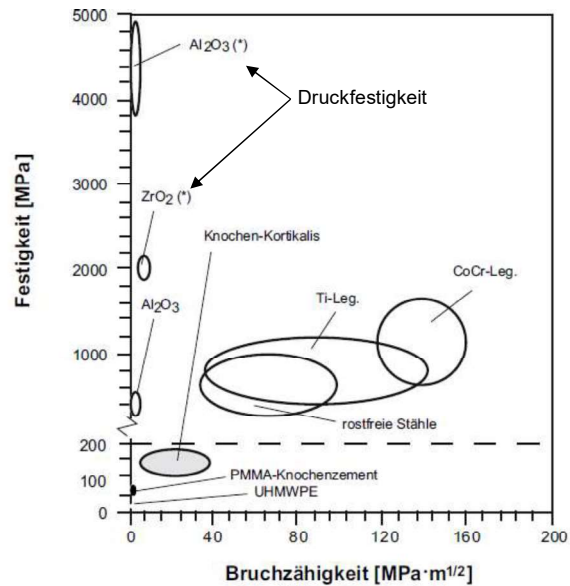
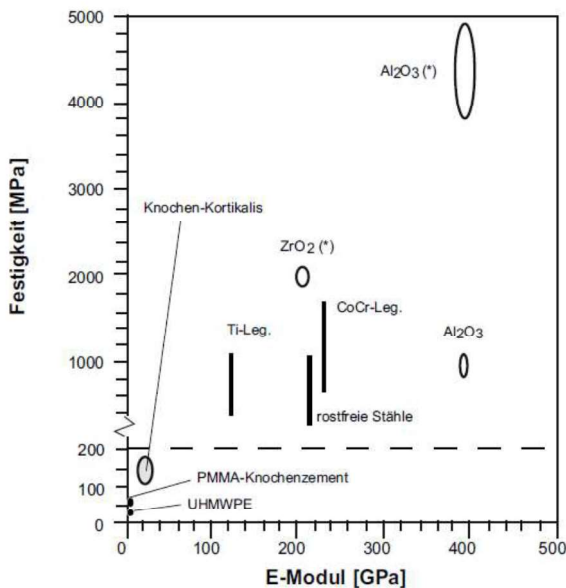
Der Effekt des „*stress-shielding*“ erfordert eine strukturkompatible Bauteilauslegung, die durch die Implantatgeometrie beeinflusst werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften von Metallen werden durch das Gefüge bestimmt. Das Metallgefüge kann durch Änderung der chemischen Zusammensetzung durch Zulegieren sowie durch das Herstellungsverfahren und die anschließenden Wärmebehandlungen beeinflusst und variiert werden.

Der Einsatz von Aluminiumoxid in der Hüftgelenkendoprothetik ist hauptsächlich darin begründet, dass diese Keramik einen hohen E-Modul und eine sehr hohe Druckfestigkeit aufweist. Hieraus resultiert ein hoher Widerstand gegen Verformung, was für den Einsatz als Hüftkugel, neben den tribologischen Eigenschaften, ein wichtiger Faktor für die Biofunktionalität ist.

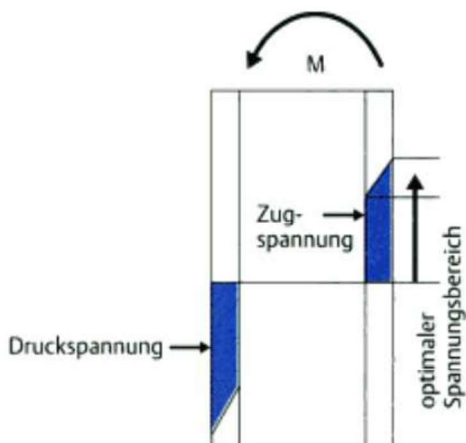
Eine sichere Bauteilauslegung wird durch eine hohe Dauerfestigkeit unterstützt, die im allgemeinen einen Bruchteil der Zugfestigkeit beträgt. Alle Metalle erleiden eine Ermüdung, die um so stärker ist, je höher die Amplitude der Wechsellastspannung ist. Kaltverformte rostfreie CrNiMo-Stähle weisen relativ hohe Dauerfestigkeitswerte auf. Die Dauerfestigkeit von CoCrMo-Legierungen kann durch besondere Formgebungsverfahren beachtlich gesteigert werden, damit Werte, vergleichbar mit nickelhaltigen Co-Basislegierungen oder Titanlegierungen erhalten werden können.

Wechselwirkungen Werkstoff – Gewebe: mechanische Eigenschaften



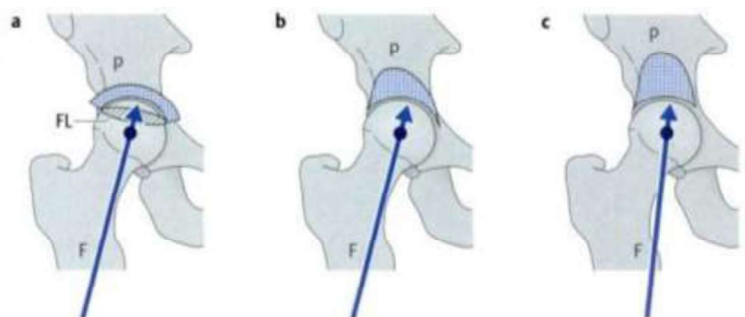
Metalle und keramischen Werkstoffe weisen erheblich höhere mechanische Kennwerte auf als die Knochentkortikalis. Insbesondere ist der E-Modul der in der Medizin eingesetzten Metalle um den Faktor 5 bis 10 höher als der entsprechende Wert der Knochentkortikalis. Dies kann nach der Implantation zum Effekt des „*stress-shielding*“, der mechanischen Abschirmung des Knochens durch das Implantat führen. Und somit zur Störung des Gleichgewichtes im Knochengewebe zwischen spannungsinduziertem Auf- und Abbau.

Wechselwirkungen Werkstoff – Gewebe: mechanische Eigenschaften „*stress-shielding*“

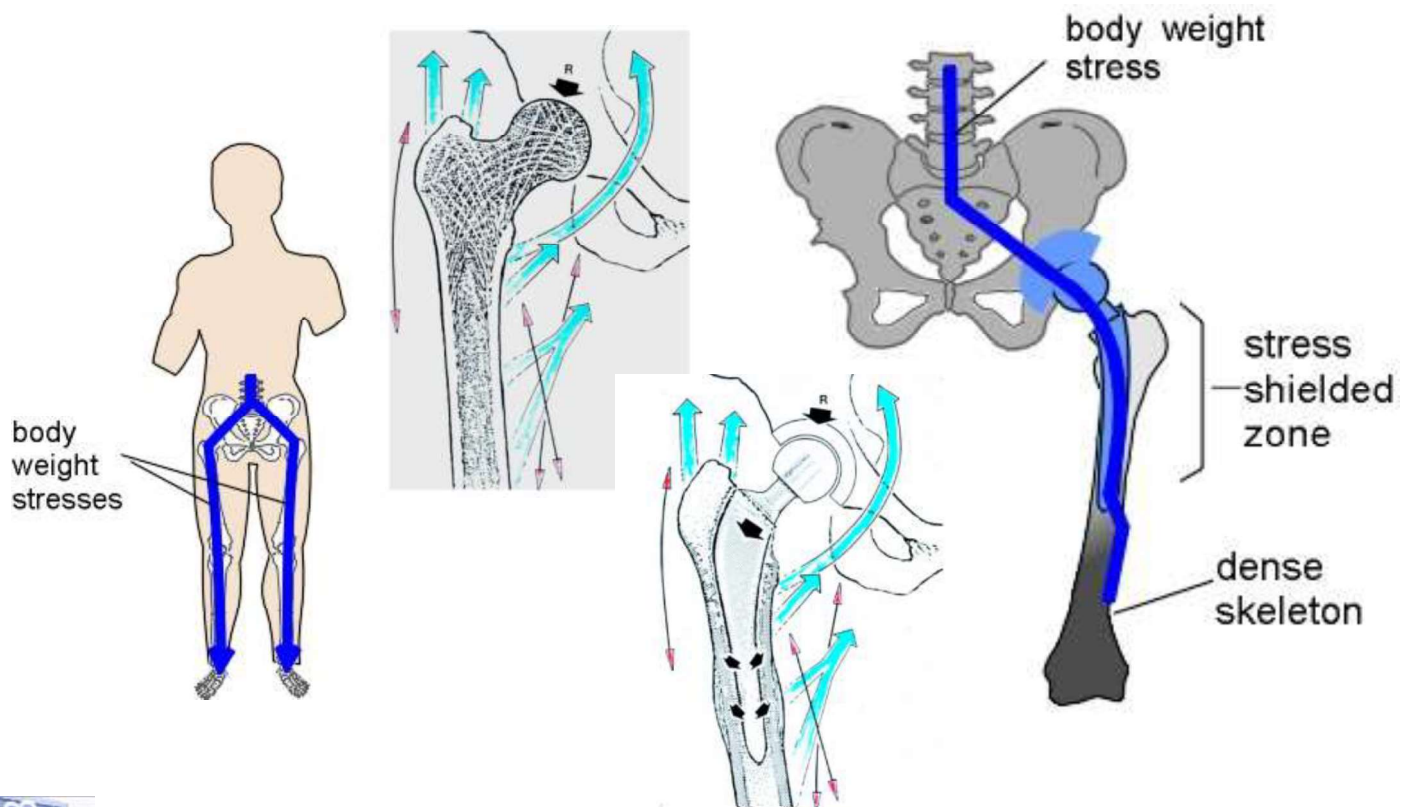


Der Knochen reagiert auf Größe der in ihm wirkenden Beanspruchung mit Umbau. Auf zu geringen Spannungen reagiert der Knochen mit Abbau, was unnötiges Gewicht spart. Sind die Spannungen zu groß wird Knochen angebaut um somit die Gefahr einer Fraktur zu verringern. Spannungen im Querschnitt eines Femurs: Es wirkt ein Biegemoment M . Bei optimaler Größe und Richtung von M liegen die Spannungen in einem Bereich, in dem sich Ab- und Aufbau des Knochens im Gleichgewicht sind. Wird eine im Vergleich zum Knochen sehr steife Hüftendoprothese implantiert, so wird der umgebende Knochen vor allem im medial-proximalen Bereich zu stark entlastet und resorbiert.

Gelenkdruck p ergibt sich aus der Kontaktkraft F und der tragenden Gelenkfläche FL . Er spielt bei Erkrankungen wie Arthrose und Hüftkopfnekrose eine wichtige Rolle.



Wechselwirkungen Werkstoff – Gewebe: mechanische Eigenschaften „stress-shielding“



Surin, H.B.V., 2005. Stress shielding effect of the shaft component.

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

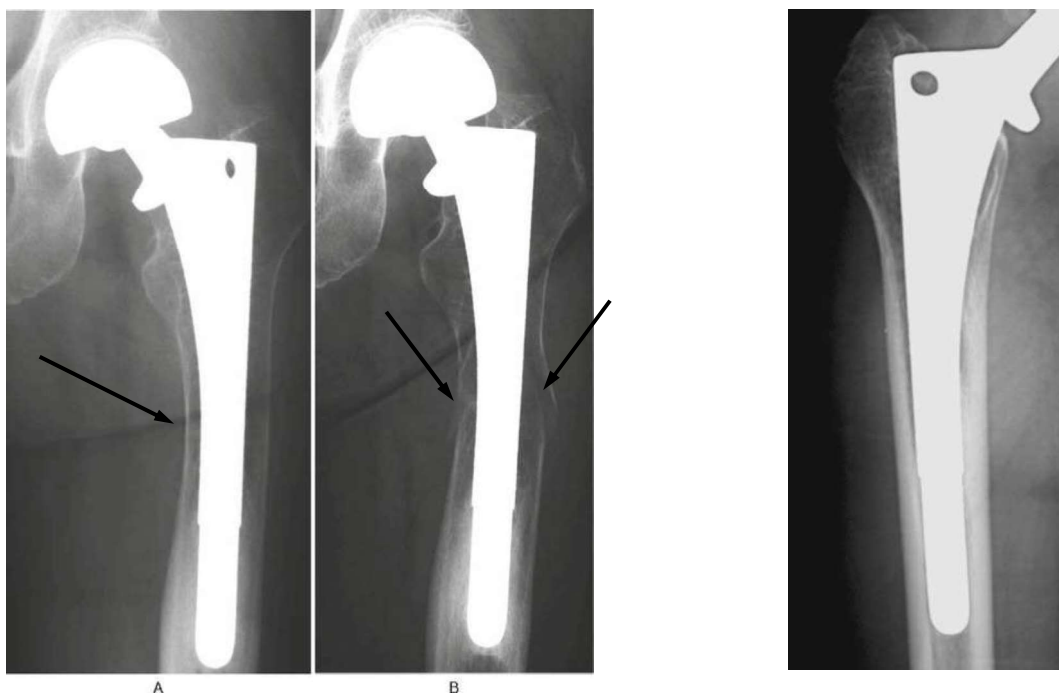
Einführung

Seite 79 / 90

Wechselwirkungen Werkstoff – Gewebe: mechanische Eigenschaften „stress-shielding“

schlecht

gut



Yamada, Harumoto: Cementless total hip replacement: past, present, and future, Journal: Journal of Orthopaedic Science Vol. 14 Issue 2

3.3 Materialien für Implantate WS-17/18

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile, Universität Stuttgart

Einführung

Seite 80 / 90

Beispiel: Zahnfüllung bzw. -krone

Überblick plastische Füllungsmaterialien

- Komposite → 6-8 Jahre MÜZ
 - Hybridkomposite
 - Mikrofüllerkomplexkomposite
- Glasionomerezemente (GIZ) → 5-7 Jahre MÜZ
 - Hybrid- o. hochvisköse GIZ
 - kunststoffmodifizierte GIZ
- Kompomere → Ø abrasionstabil
- Amalgam → 13-15 Jahre MÜZ
- Gold → sehr lange MÜZ

Allgemeine Anforderungen:

- ausreichende Härte u. Festigkeit gegenüber mechan. Belastung
- Widerstandsfähigkeit gegenüber chem. u. elektrochem. Einflüssen
- schlechte Wärmeleitfähigkeit (therm. Widerstandsfähigkeit)
- Form-, Volumenbeständigkeit
- guter dauerhafter Randschluß
- zahnfarbenes Aussehen u. keine Verfärbung d. Zahns (gute Ästhetik)
- biolog. verträglich (weder allgemein, noch lokal toxisch), antisept. Wirkung
- einfache Verarbeitung, gute Klebekraft

Komposite- / Kunststofffüllungen

Komposite oder Kunststofffüllungen bestehen aus verschiedenen Kunststoffen, Glas bzw. Keramiken. Im Gegensatz zum silbermetallisch schimmernden Amalgam sind diese Füllungen dem Zahn farblich angepasst. Die Verarbeitung ist deutlich komplizierter, als beim Amalgam. In das zu füllende Loch wird ein Klebstoff gegeben. Anschließend trägt der Zahnarzt das Komposite Schicht für Schicht auf. Jede Schicht muss mit einem speziellen Licht gehärtet werden. Während dieser Prozedur muss der Zahnraum absolut trocken gehalten werden.



Ästhetische Kompositfüllung

Besonders bei den älteren Kunststofffüllungen war es ein großer Nachteil, dass sie während des Aushärtens geschrumpft sind. Auf diese Weise konnten zwischen Zahn und Füllung kleine Lücken entstehen, in denen sich wieder Karies bilden konnte. Die neuen Kunststoffe sind in dieser Hinsicht verbessert worden. Die komplizierte und sehr aufwendige Verarbeitung führt dazu, dass Kunststofffüllungen deutlich teuer sind, als die Amalgamfüllungen.

Glasionomerzementfüllungen (Zementfüllung)

Seit mehr als zwei Jahrzehnten werden Glasionomer-Zemente in den Zahnarztpraxen verwendet. Glasionomer-Zement besteht aus einem Gemisch aus Carbonsäuren (z. B. Polyacrylsäure oder deren Kopolymere), anorganischen Füllkörpern (Kalzium-Aluminium-Silikat-Glas) und destilliertem Wasser, das durch eine Säure-Basen-Reaktion aushärtet. Das Füllungsmaterial, das zahnfarben sein kann, wird hauptsächlich bei Kindern für Milchzahnfüllungen und bei bleibenden Zähnen für provisorische Füllungen, z.B. während einer Schwangerschaft, verwendet. Die Haftung dieses Materials sowohl am Zahnschmelz als auch am Dentin macht sie für die Zahnmedizin besonders attraktiv.



Zahnfarbene
Glasionomerzement-Füllung

- + gute Verarbeitungsmöglichkeit
- + haftet sehr gut an Zahnschmelz u. Dentin
- + kostengünstig
- + hohe Gewebeverträglichkeit
- geringere Abriebfestigkeit als Kompositfüllung
- deshalb nicht für Kauflächen im Seitenzahnbereich geeignet

Kompomerfüllung

Kompomer ist ein zahnfarbener Füllungswerkstoff aus Komposit und Glasionomer-Zement. Dadurch werden die guten Haftfähigkeiten des Glasionomer-Zements mit den Vorteilen des Komposits verbunden. Kompomere enthalten Monomere, Photoinitiatoren, Stabilisatoren, Farbpigmente und Füllkörper, die auch in Kompositen angewendet werden. Zusätzlich enthalten sie Dimethacrylatmonomere und Füllkörper aus Barium-Aluminium-Fluorosilikat-Gläsern.



Kompomerfüllung

Die Materialeigenschaften der Kompomere sind denen der Glasionomer-Zemente überlegen. Sie erreichen aber nicht die Materialeigenschaften der Kompositmaterialien. Zwischen Kompomerfüllung und Zahn kommt es also eher zu Spalten als bei Kompositfüllungen. Während die Glasionomer-Zemente chemisch an Schmelz und Dentin haften, muss bei den Kompomeren wie bei den Dentinadhäsiv-/Kompositsystemen ein mikromechanischer Verbund hergestellt werden.

Amalgam

Ein Amalgam ist in der Chemie eine Legierung des Quecksilbers. Als Amalgam im weiteren Sinne werden oft auch nicht (ohne weiteres) umkehrbare Vermischungen anderer Stoffe bezeichnet, meist die Legierung mehrerer Metalle.

Da viele Metalle in Quecksilber löslich sind (eine Ausnahme ist zum Beispiel Eisen), gibt es sehr viele Amalgame. Amalgame mit sehr großem Quecksilberanteil sind oft bei Raumtemperatur - wie das Quecksilber selbst - flüssig, bei kleineren Quecksilbergehalten sind sie fest.



Silber-Amalgamfüllung

In der Zahnmedizin wird eine Legierung des Quecksilbers mit anderen Metallen, wie Silber, Kupfer, Indium, Zinn und Zink, in großem Umfang als Zahnfüllungsmaterial eingesetzt. Eine mehrfach behauptete Gesundheitsgefährdung durch Amalgamfüllungen stellte sich als nicht gegeben heraus.

Gold (Gußfüllung, Goldhämmer-Technik)

Gußfüllung: Es handelt sich nicht um eine Füllung, sondern um ein Inlay. Dieses Goldinlay wird in einem Stück in den Zahn eingesetzt. Dazu ist es nötig, dass vom Zahnarzt zuerst ein Gebissabdruck angefertigt wird. Das fertige Inlay wird vom Zahnarzt genau angepasst und zur besseren Haltbarkeit zementiert oder mit einem speziellen Klebstoff befestigt. Bei einem Goldinlay ist es - wie beim Amalgam - ebenfalls nötig, dass an sich kleine Löcher relativ stark ausgebohrt werden müssen, um dem Inlay den nötigen Halt zu bieten. Ein Goldinlay ist die haltbarste Füllung, die zur Zeit erhältlich ist.

Die Inlays können rund 15 Jahre erhalten bleiben, unter Umständen sogar noch länger. Allerdings ist diese Variante auch die teuerste Lösung.

Hämmer-Technik: Bei dieser Füllungstechnik werden hauchdünne 24-karätige Goldfolien zu Kügelchen gerollt und schichtweise mit einem Hämmerchen in die entsprechend gestaltete Kavität geklopft und dabei kalt verschweißt. Die einzelnen Lagen der Folien verbinden sich zu einer kompakten Füllung.



Vorbereitete Goldfüllung



Fertige Goldfüllung

Keramik

Bei Keramik handelt es sich, wie beim Gold, um ein Inlay. Der Zahnarzt fertigt hier ebenfalls einen Gebissabdruck an. Diesen Abdruck füllt er mit der Keramikmasse, die er aus Keramikpulver hergestellt hat. Das fertige Keramikmodell wird anschließend in den Zahn eingebracht und dort wie eine Kunststofffüllung verklebt.

Die Haltbarkeit der Keramikinlays soll ähnlich lange wie die Haltbarkeit der Goldinlays sein. Auch preislich gehört diese Methode mit zu den teuersten.



Vorbereitete Keramikfüllung



Fertige Keramikfüllung

Galvanokrone

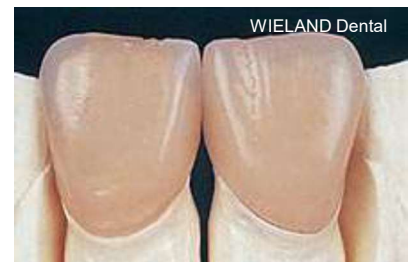
Bei der Galvanokrone wird in einem galvanischen Verfahren ein nur 0,2 Millimeter starkes Metallgerüst aus reinem 999er Feingold hergestellt. Hierzu muss ein Gipsmodell des beschliffenen Zahnstumpfes zunächst mit einem Silberlack leitend gemacht werden. Dieser Stumpf wird anschließend in ein galvanisches Bad, d. h. in eine leitende Goldlösung getaucht. Fließt nun Strom durch das galvanische Bad, so scheidet sich hochreines Gold auf dem Silberlack-Duplikat ab. Es entsteht eine Kappe aus Feingold. Dieses Goldkääppchen wird anschließend mit keramischer Masse in einem aufwendigen Schicht- und Brennverfahren verblendet. Der so nachgebildete Zahn sieht natürlich schön und täuschend echt aus. Ein sehr schmaler Goldrand lässt Kontur und Größe der Krone erkennen. Galvanokronen sind sowohl für Front- als auch für den Seitenzahnbereich geeignet. Der Vorteil der Galvanokronen liegt in ihrer hohen Passgenauigkeit und in der geringen Metalldicke. Dies ermöglicht dem Zahnarzt, den Zahn weniger stark zu beschleifen, bzw. dem Zahntechniker zur Verbesserung der Ästhetik mehr Keramik auf das Käppchen aufzubringen als bei einer Metallgusskrone.



Metallgerüst der Galvanokrone.



Keramikmasse wird auf das Galvanogerüst aufgetragen



Verblendete Frontzahn-Galvanokrone

Indikationsbereiche

Klasse I - okklusale Defekte	klein	mittel	groß	Höcker
Amalgam	-/+	+	-	-/+
Goldguss	-	+	+	+
Kompositfüllung	+	+	-	-
Keramikinlay	-	+	+	+

Klasse II - proximale Defekte	zervikal Schmelz	zervikal Dentin/Zement
Amalgam	+	+
Goldguss	+	+
Kompositfüllung	+	-
Keramikinlay	+	+