

Materialien für Implantate

Allgemein

Herausforderungen

- Berührung mit lebendem Körpergewebe & Gewebestoffwechsel
- vielfältige Funktionen und biologisch kompatibel
- Organe und Organbestandteile mit komplexer Funktion ersetzen
- Implantats Werkstoffe sind statisch und degradieren auf der Zeitachse
- Abstoßungsreaktionen (Immunantwort)

Anforderungen

1. Unschädlichkeit

- Nicht karzinogen
- Nicht toxisch
- Antigenfrei
- Nicht radioaktiv

2. biologische und chemische Kompatibilität

- Keine Fremdkörperreaktion
- elektrochemische Stabilität (korrosionsbeständig)
- Einbeziehung in den Lagerstoffwechsel
- Biologische / chemische Stabilität (Resorptionsstop)

3. mechanische Kompatibilität

- ausreichende mechanische Festigkeit
- isoelastische Beziehung zum Lagergewebe
- Keine Verschleißprodukte (z. B. durch Abrieb)

4. Funktionalität

- ggf. ästhetisch tolerabel
- ggf. Reinigungsmöglichkeit
- röntgenologische Stabilität

5. Handhabung

- Praktische Handhabung (z. B. im OP)
- Sterilisierbarkeit
- Sichtbarkeit in der Diagnostik (Röntgen, MRT)
- Kompatibilität zu diagnostischen Verfahren
z. B. MRT (nicht magnetisierbar, nichtleitend)
- Entfernbarekeit
- Bearbeitbarkeit
- Individuelle Anpassbarkeit

6. Ökonomische / ökologische Faktoren

- Kosten
- Recyclingfähigkeit ?
- Entsorgung ?

Bei Implantaten wichtig:

- Langzeitbeständigkeit (mechanisch und chemisch: kein korrosiver Angriff !)
- Risiko allergener Reaktionen durch Freisetzung von Stoffen (durch Abrasion / Korrosion)

Einteilung nach Werkstoff

Anorganisch nichtmetallisch

metallisch

Organisch/polymer

Keramiken

Gelenkprothetik
Zahnprothetik

- .
- .
- .
- .
- .

Biogläser

Knochenzement
Beschichtungen

- .
- .
- .
- .
- .

Metalle

Gelenkprothetik
Zahnprothetik
Gefäßchirurgie
Kanülen
Nägel

- .
- .
- .
- .
- .

Polymere

Zemente
Gefäßchirurgie
Gleitkörper (Gelenke)

- .
- .
- .
- .
- .

Einteilung nach Biokompatibilität

- **Inkompatibel:** Toxischen Konzentrationen → Allergien, Entzündungsreaktionen, o.ä.
- **Biokompatibel:** Keinen negativen Einfluss → keine Entzündungsreaktion, Abwehrreaktion o.ä.
 - **Strukturkompatibel:** Die Mikrostruktur des Implantatswerkstoffs wird so angepasst, das sein mechanisches Verhalten ähnlich zu dem vom Zielgewebe im Körper ist.
 - **Oberflächenkompatibel:** Die Implantatoberfläche wird durch chemische, biologische und physikalische Anpassung modifiziert, um bestmögliche Integration an das jeweilige Gewebe zu erreichen.
- **Biotolerant:** Keine negative Beeinflussung des umliegenden Gewebes über einen längeren Zeitraum, aber keine Ausbildung einer stoffschlüssigen Verbindung.
- **Bioinert:** Keine Abstoßungsreaktionen. Oft Bildung einer Gewebekapsel um Implantat. Keine höhere Kraftübertragung möglich.
- **Bioaktiv:** Gewebe bildet eine Verbindung mit der Implantat Oberfläche aus. Aktive Stimulation des Zellwachstums ausgehend von der Implantat Oberfläche
 - **Induktiv:** Heterotrope Knochenbildung findet statt
 - **Konduktiv:** zielgerichtetes Wachstum des Knochengewebes
 - **Biodegradabel:** Gewebe baut Implantat ab und wandelt es in körpereigenes Gewebe um. (meist auch Bioaktiv.)

Keramiken

Festkörper

Aufbau

Bindungstyp auf atomarer Ebene	Gitterstruktur	Kristalliner Aufbau	Gefüge
Kovalente Bindung (homöopolare Bindung)	Kristalltyp bzw. Phasen-zusammensetzung		homogen
Ionische Bindung (heteropolare Bindung)	kristalline Ordnung Gitterfehler Verunreinigungen	einkristallin	isotrop anisotrop
Metallische Bindung	Mischkristallform Einlagerung / Substitution	polykristallin mit Korngrenzen	Textur
Wasserstoffbrücken	glasartig / amorph		Porosität
Van-der-Waals-Bindung	Kettenmolekül (Polymer) Kettenlänge Vernetzung		Risse
atomarer Bindungstyp Indirekt über Spektroskopie z. B. XPS	atomar / nanoskalig Hochauflösendes TEM Position einzelner Atome	mikroskalig REM	mesoskalig Lichtmikroskop

Eigenschaften

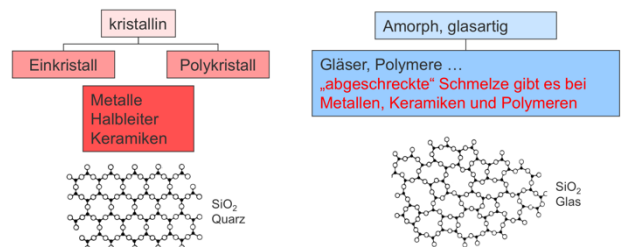
- Mechanische (Dichte, Härte, Elastizität, Bruchverhalten)
- Elektrische (Leitfähigkeit, Polarisierbarkeit, Magnetisierbarkeit, Piezoelektrizität...)
- Thermische (Schmelzpunkt, Dehnung, Wärmekapazität, -leitung, Beständigkeit)
- Chemische (Beständigkeit geg. Säuren/Laugen, Oberflächenenergie → Benetzung)
- Optische (Absorption, Reflexion, Transmission, Farbe, Brechungsindex)

Nichtoxidkeramiken	♦ extrem hohe Härte ♦ chemisch resistent ♦ spröde ♦ z. T. halbleitend	♦ z. T. höchstschmelzend ♦ z. T. kein Schmelzpunkt ⇒ Zersetzung ♦ z. T. oxidationsempfindlich ♦ z. T. gut wärmeleitend
--------------------	--	---

Oxidkeramiken	♦ hohe Härte ♦ chemisch resistent ♦ spröde ♦ schlecht wärmeleitend	♦ z. T. höher schmelzend ♦ nicht oxidationsempfindlich ♦ meistens elektrisch isolierend
---------------	---	---

Struktur

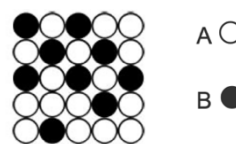
- Chemische Zusammensetzung entscheidet nicht allein
- Struktur beeinflusst alle physikalischen Eigenschaften



Mischkristalle

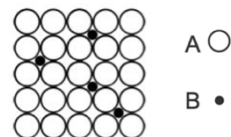
Substitutionsmischkristalle / Austauschmischkristalle

- Gleicher Gittertyp
- Ähnliche Größe von Gitterkonstante und Atomradien
- Beispiel: Oxidkeramiken, metallische Legierungen



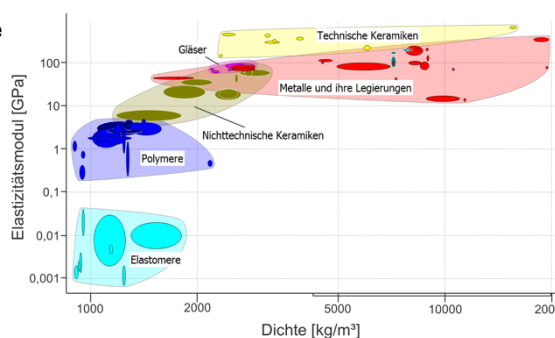
Einlagerungsmischkristall

- Einlagerung auf Zwischengitterplätzen
- Vor allem räumlich kleine Atome
- Radien unterschied: 1:1,66
- Äußerst Hart und Hochschmelzend (3000-4000°C)
- Beispiel: Nichtoxidkeramiken (TiC, TiN, VC, TaC, CrC, WC)



Vergleich der Werkstoffe

(good to know)



Keramik ⇔ Metall ⇔ Polymer

	Metalle	Polymere	Oxide	Nichtoxide
Härte	↕	↕	↑↑	↑↑
E-Modul (Steifigkeit)	↕	↕	↑↑	↑↑
Duktilität	↕	↑↑	↕	↕
Verschleißbeständigkeit	↕	↕	↑↑	↑↑
Hochtemperatur-Festigkeit	↕	↕	↑↑	↑↑
Korrosionsbeständigkeit	↑↑	↕	↑↑	↑↑
Elektrische Leitfähigkeit	↑↑	↕	↕	↕
Thermische Leitfähigkeit	↑↑	↕	↕	↕
Dichte	↑	↕	↕	↕

😊vom Ingenieur besonders geschätzt

Einteilung von Keramiken

Oxidkeramiken (dominierender ionischer Bindungsanteil)

Als Einstoffsysteme:

- SiO_2 (als Bestandteil vieler Systeme),
- Al_2O_3 (hohe Härte, therm. Beständig, günstige el. Eigenschaften),
- ZrO_2 (hochschmelzend (2690°))

Als Mehrstoffsysteme:

- Oxide mit Perowskit-Struktur (ferro und piezoel. Anwendungen)
- Spinell-Struktur
- Silikate (verb. Von SiO_2 mit anderen Oxiden (Biogläser))
- Phosphatkeramiken (Hydroxylapatit (HA) und Tricalciumphosphat (TCP))

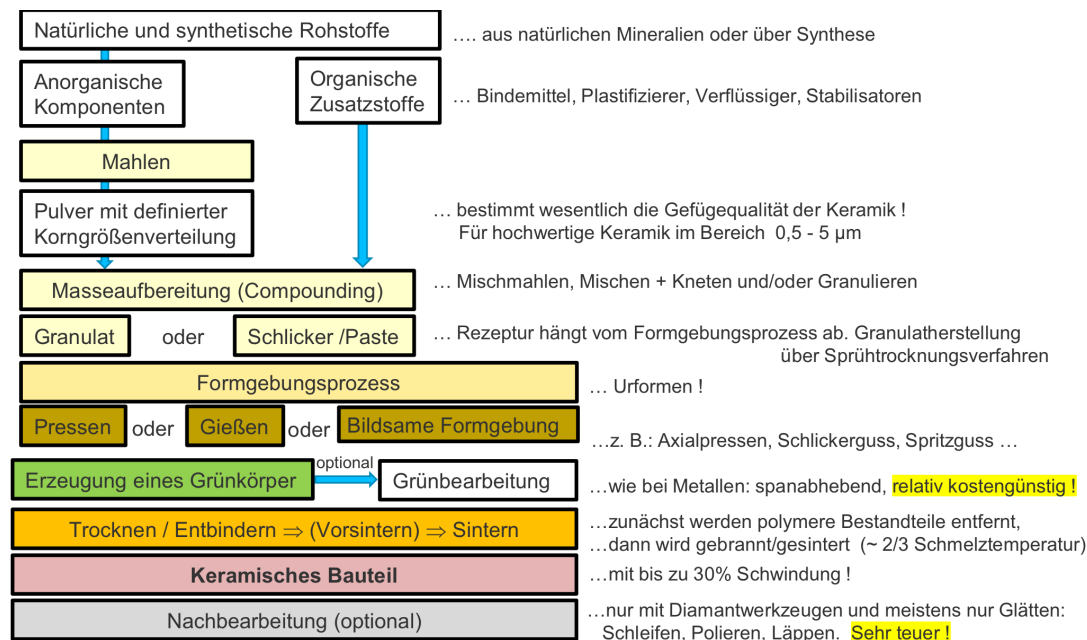
Nichtoxidkeramiken

- Karbide: höhere Härte und therm. Beständigkeit als Oxide, Gefahr durch Oxidationsangriffe (SiC , WC , TiC ...)
- Nitride: hohe Temperaturwechselfestigkeit bei Si_3N_4 und sehr hohe Härte bei kubischem BN
- Boride: als Metallboride oder B_4C

Keramikherstellung

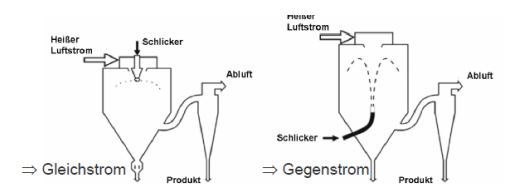
Bei Keramiken ist Gießen (zu heiß), Schmieden (zu heiß), Kaltverformen (zu spröde) nicht möglich

→ müssen aus Pulver / Paste urgeformt und wärmebehandelt werden



Pulverherstellung

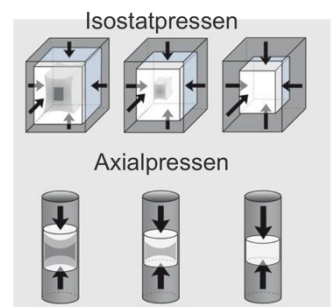
- Ziel: Herstellung rieselfähiger Pulver mit enger Korngrößenverteilung (rund) für das Pressen (axialaxial, istostat)
- Keramik + Binder + Platifizierer
- Herstellung eines dünnflüssigen Schlickes
- Versprühen und Trocknen im Luftstrom
- Granalie wird aus vielen kleinen Primärpartikeln gebildet



Formgebung

Pressen

- Axialpressen (Heiss AP (HAP), Kalt AP (CAP))
- Isostatpressen (Heiss IP (HIP), Kalt IP (CIP))
 - Axial- oder Radialsymmetrische Teile
 - Eher einfache Geometrien
 - Ausgangsstoff: Rieselfähiges Pulver
 - Hohe Drücke: 600 – 2000 bar, je nach Verfahren

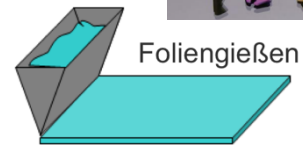


Gießen

- Schlickguss (Schwerkraft, Druckunterstützt)
- Folienguss
- Siebdruck



Schlickerguss



Foliengießen

- CIM: Ceramic Injection Molding
- Analog zum Kunststoffspritzguss
- Keramik + organische Plastifizierer und Binder
- Kleine Bauteile aber komplexe Geometrien
- endkonturnah + hohe Oberflächengüte ! → keine Nachbearbeitung
- Für hohe Stückzahlen wirtschaftlich
- Teures Werkzeug (Formeinsatz) !
- Schneller Prozess



Einstellen der Werkstoffformulierung



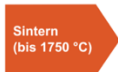
Herstellen der Spritzfähigkeit



Herstellen des Grünlings



Entfernen der Spritzgieß-Zusätze



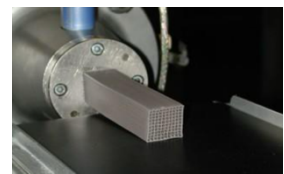
Verfestigung zur endgültigen Größe

Bildsame Formgebung

- Spritzgießen
- Extrudieren (Strangpressen)
 - Analog zu Kunststoff- und Metallextrusion
 - Axial / Radialsymmetrische Bauteile
 - Keramik + organische Plastifizierer und Binder
 - Prozess ähnlich dem Spritzguss
 - Keine Längenbegrenzung

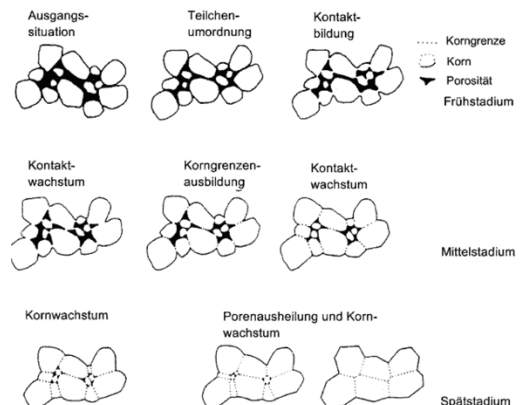


Extrusionsanlage



Sintern

- Ausgangsstufe ist Grünkörper
- Entbinden und Sintern oft in einem Prozessschritt
- Festkörper und Grenzflächendiffusion
- Temperaturführung sehr wichtig !
- Nachverdichtung bis auf max. 99%
- Poren verringern die Festigkeit !!
- Sintern in speziellen Atmosphären (z. B. H₂)
- Faustregel: Sintertemperatur ca. 2/3 der Schmelztemperatur



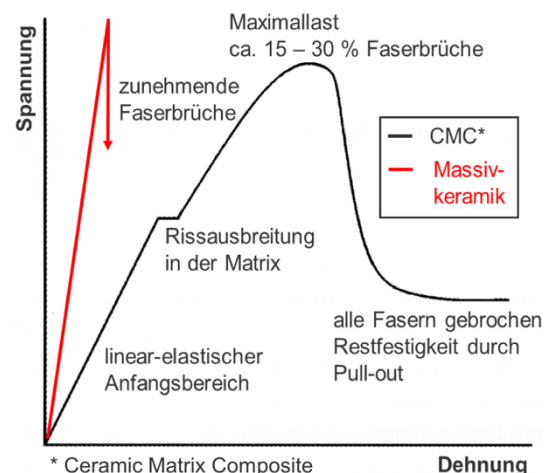
Keramik	Sintertemperatur
Tonerdeporzellan	ca. 1.250 °C
Quarzporzellan	ca. 1.300 °C
Steatit	ca. 1.300 °C
Cordierit	1.250 - 1.350 °C
Aluminiumoxid	1.600 - 1.800 °C
rekristallisiertes Siliciumcarbid	2.300 - 2.500 °C
gesintertes Siliciumcarbid	ca. 1.900 °C
Siliciumnitrid	ca. 1.700 °C

Werkstoffverhalten

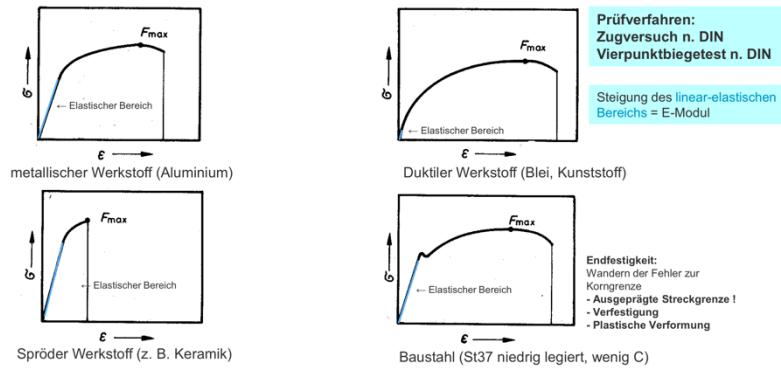
Versagensverhalten

Keine Plastische Verformung möglich
(unterschiedliche Größe der Gitterbausteine, kovalent oder ionsiche (gerichtete) Bindungen)
→ Versagen schlagartig und schlecht vorhersagbar

Mögliche Verbesserung: CMC (Ceramic-Matrix-Composit)
also Einlagerung von Verstärkungskomponenten die Risswachstum verringern, Duktilität erhöhen, Schadenstoleranz erhöhen (Pseudo-Duktilisierung).



(good to know)



Keramische Werkstofftendenzen

↖ (hoch) Härte, E-Modul, Temperatur-/Korrosions-/Verschleißbeständigkeit

↘ (niedrig) Thermische Ausdehnung, Duktilität, Dichte

Materialcharakterisierung

Mechanische Eigenschaften (Härte, E-modul, Festigkeit, Bruchzähigkeit), Phasenzusammensetzung (monoklin, kubisch...), Gefüge (Korngrößen, Porosität...), Alterungsbeständigkeit (Festigkeit, Ermüdung, Monoklinanteil). Testmuster müssen identisch hergestellt werden!

Härte

Härte = Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen einer anderen Messung, nach Vickers: Eindringen einer Diamantpyramide mit 136° Öffnungswinkel und vermessen der Abdrucksdiagonalen.

$$HV = \frac{0,102 * 2 * F * \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

Festigkeit (Biegefestigkeit)

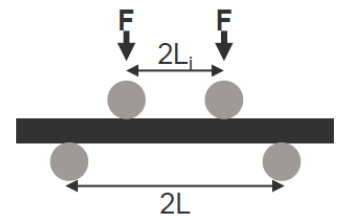
Biegefestigkeit gibt an, wie viel Widerstand ein Werkstoff gegen Verformung unter Belastung aufbringen kann.

(3-Punkt-Biegeversuch, 4-Punkt-Biegeversuch, Bixiale-Methode)

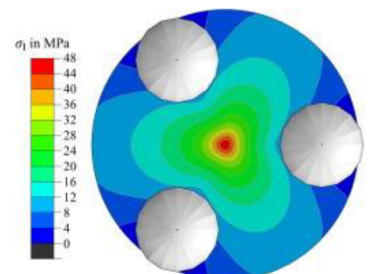
Für Keramiken ist 4-Punkt besser geeignet, da größeres Volumen belastet
→ mehr Gefügefehler berücksichtigt (daher geringere Festigkeiten messbar).

Es lässt sich jeweils mit: $\sigma_{f,3} = \frac{3FL}{2bd^2}$ und $\sigma_{f,4} = \frac{3F(L-L_i)}{2bd^2}$ berechnen.

4-Punkt Biegeversuch



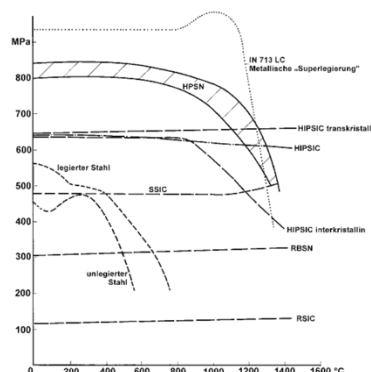
Spannungsverteilung beim Ball on 3 Balls Test



Biaxiale Methode mit biaxialem Spannungszustand

→ realistischere Verhältnisse wegen verschiedenen Versagensursachen

- Beliebt bei Dentalkeramik
- Leicht herstellbare Proben
- Bei zähen Keramiken geringe Aussagekraft
- Hochleistungskeramiken besitzen bei Raumtemperatur vergleichbare oder höhere Biegefestigkeiten wie einfache Stähle, bei hohen Temperaturen weit überlegen



Weibulverteilung

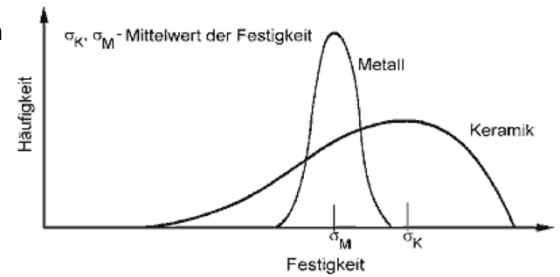
Mathematische Beschreibung der statistischen Ausfallwahrscheinlichkeiten von Prüfkörpern.

Keramiken haben hohe Streuungen der Biegefestigkeitswerte.

Die Festigkeit wird vom schwächsten Glied an Gemessen.

Je größer das Weibulmodul m , desto schmäler die Verteilungskurve ($m > 20$ erstrebenswert).

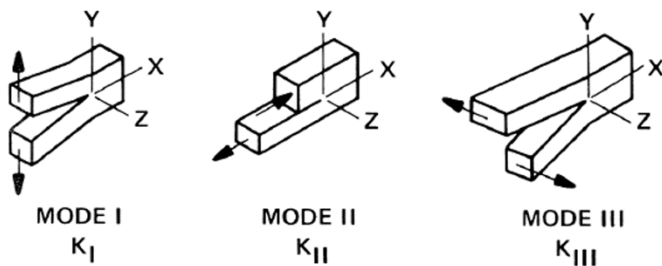
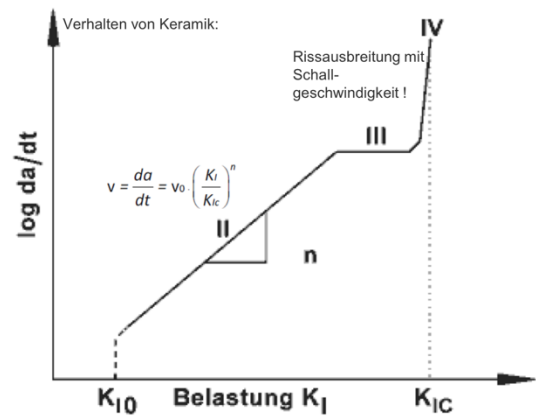
Die Charakteristische Festigkeit σ_0 beschreibt den Festigkeitswert, bei dem 63,2% der Prüfkörper versagen.



Bruchzähigkeit

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} ist ein Maß für die Rissanfälligkeit bzw. Sprödigkeit eines Werkstoffs (Risszähigkeit)

- Risswachstumsverhalten ist abhängig von Belastung und Rissgröße, bei K_{IC} erfolgt versagen
- Keramiken können sich kaum Plastisch verformen



Die drei Grundfälle (-moden) der Rissausbreitung:

Spannungsintensitätsfaktoren → Maß für die Beurteilung des Spannungszustandes im Bereich der Risspitze

Bruchzähigkeitsmessung (Griffith)

$$K_{IC} = \sigma_r \sqrt{\pi * a_c}$$

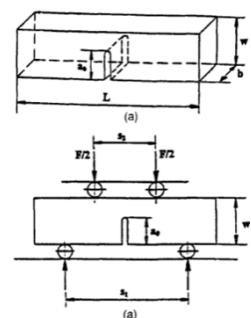
Die Festigkeit ist proportional zur Bruchzähigkeit und umgekehrt proportional zur Defektgröße $\sqrt{a_c}$.

Single-Edge-vertical-notched Beam (SEVNB)

Zähigkeitsmessung – der Klassiker

Vorkerben mit feinem Sägeschnitt Fertigerben mit Rasierklinge/Diamantsuspension

Ziel: Einbringen einer scharfen Kerbe mit Kerbradius $\sim$ Korngröße



Problematisch:

- Experimentell aufwändig
- Feinkörnige Werkstoffe ($d_{Korn} < 1 \mu m$)
- Radien $< 10 \mu m$ erforderlich

Indenterverfahren

Risslängenmessung - quick and dirty

$$K_{IC} = S_V^R \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}\right) \text{ mit } H = \frac{P}{a_0 \cdot a^2}$$

Anstis (konservativ):

$$K_{IC} = 0,15 \cdot k \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{Ha^2}{\Phi}\right) \text{ mit } H = 0,47 \frac{P}{a^2}$$

Evans:

$$K_{IC} = 0,035 \cdot \left(\frac{1}{a}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E\Phi}{H}\right)^{\frac{2}{5}} \cdot \left(\frac{Ha^2}{\Phi}\right) \text{ mit } (0,25 \leq l/a \leq 2,5)$$

Niihara (realistische, hohe Werte):

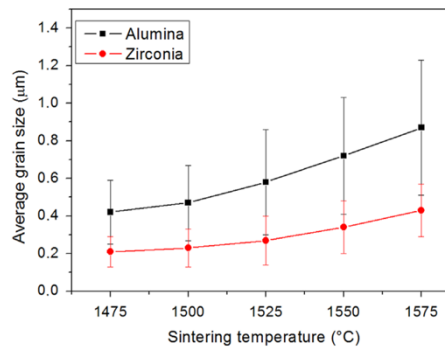
Vermessen der Palmqvist-Risse nach indentation mit Vickerspyramide. Ist eine Vereinfachung die Fehlerbehaftet ist. (Rissvermessung schwierig, anfällig für individuelle Fehler, nur eingeschränkt verwendbar)

Gefügeanalyse (Korngrößenverteilung)

Gefügebeurteilung mit REM-Aufnahmen:

- Homogenität des Gefüges
- Defektest
- Porositäten

Korngrößen sind durch Sinter Temperatur einstellbar
(je größer die Körner desto höher die Bruchzähigkeit)



Hochleistungskeramiken

Anwendungsbereich (Gelenkersatz)

Belastungen & Anforderungen

- Mechanisch (Zug, Druck, ...)
- Tribologisch (Verschleiß)
- Biokompatibilität (mind. Bioinert)
- Meist kein direkter Kontakt mit Knochen (Ostheokonduktivität)
- Langzeitstabilität

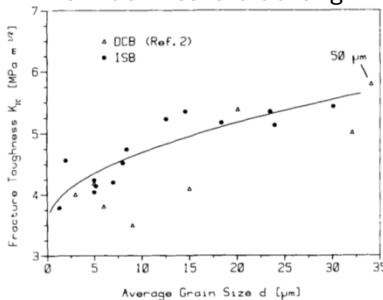
Aluminiumoxid Al_2O_3 (HLK)

Relation zwischen Korngröße und Zähigkeit:

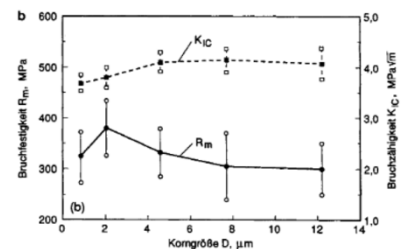
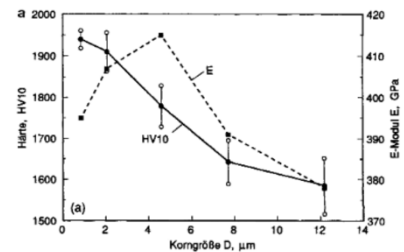
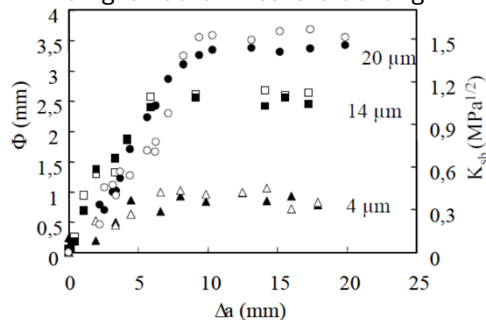
Je größer die Körner ... desto mehr Rissumlenkung an Korngrenzen

... desto stärker steigt die Zähigkeit mit der Risslänge an (R-Kurvenverhalten)

Effizienz der Rissverbrückung



Zähigkeit durch Rissverbrückung



Die **Härte** und die **Festigkeit** fallen mit zunehmender Korngröße ab.

Anwendungsbeispiele (Strukturkeramik)

- Dichtscheiben für Badezimmerarmaturen
- Ofentechnik, Anlagebau, Chemie- & Elektroindustrie
- Fadenführer für die Textilindustrie
- Hüftgelenkimplantate
- Orthodontalbrackets
- Ballistischer Schutz

Anwendungsbeispiele (Funktionskeramik)

- Isolatoren
- Zündkerze
- Drucksensoren
- Feuchtigkeitssensoren
- Mikrowellensensoren
- Füllstandssensoren

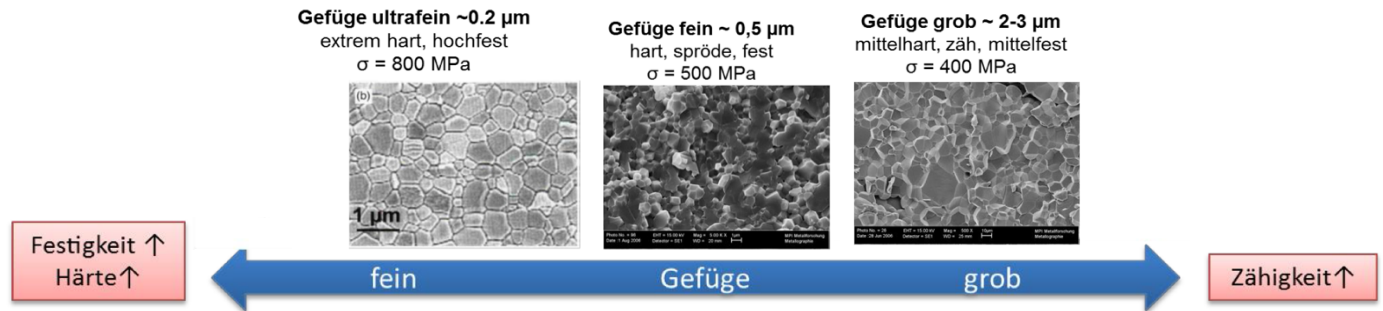
Eigenschaften

- Sehr hart und steif
- Mittlere Festigkeit und Zähigkeit
- Extrem abrasionsfest
- Mittlere Wärmedehnung
- Sehr Preiswert
- Gute Wärmeleitfähigkeit
- Hohe ele. Durchschlagfestigkeit

Standardeigenschaften

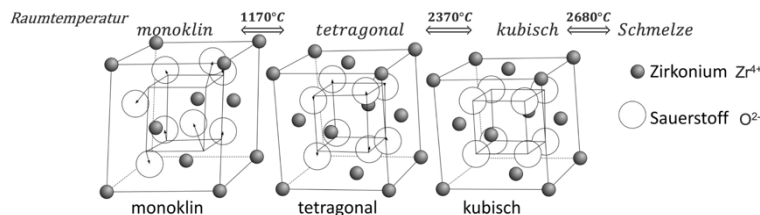
Kennzahl	Wert	Einheit
Dichte	3,996	g/cm ³
E-modul	400	GPa
Härte	20	GPa
Biegefestigkeit	400	MPa
Rißzähigkeit K_{IC}	2,5-4	MPa√m
Wärmedehnung	5,5 -10	K ⁻¹ * 10 ⁻⁶
Wärmeleitfähigkeit	36	Wm ⁻¹ K ⁻¹

Eigenschaften von Al₂O₃ von der Gefügestruktur und Formgebungstechnik abhängig!



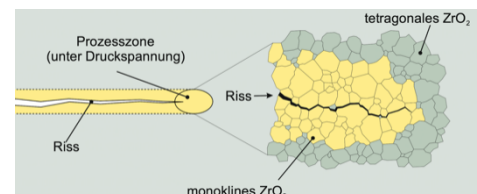
Zirkonoxid ZrO₂ (HLK)

Kristalline Phasen des Zirkonoxid



Prinzip der Umwandlungsverfestigung

- An der Risspitze wird durch Zugspannung die Umwandlung einzelner (metastabiler) tetragonaler Körner eine Phasenumwandlung in die monokline Phase ausgelöst.
- Das Volumen der Körner vergrößert sich dabei.
- Dies sorgt für eine Druckspannung in der Prozesszone, welcher dem Rissfortschritt entgegenwirkt.
- Dadurch wird die Zähigkeit erhöht.



Stabilisierung der tetragonalen Phase durch Seltenerdoxide – Beispiel für Stabilisatoren: MgO, CaO, TiO₂, Y₂O₃

Die Umwandlung hängt maßgeblich vom Gefüge ab:

Zu feine Gefüge wandelt nicht um, da die Transformationsspannung die Bruchfestigkeit des Materials übersteigt.

→ keine Umwandlungsverfestigung möglich

Zu grobes Gefüge wandelt während des Abkühlvorgangs bei der Herstellung spontan um.

→ keine Umladungsverfestigung möglich

Diese kritischen Korngrößen verschieben sich je nach Stabilisator und deren Gehalt.

Ultrazähe Zirkonoxidkeramiken transformieren ggf. bevor sie brechen!

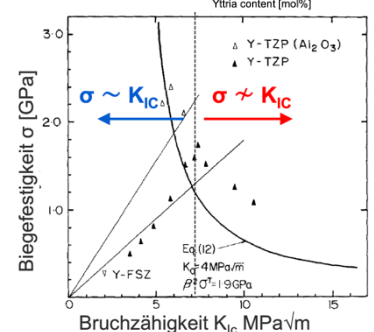
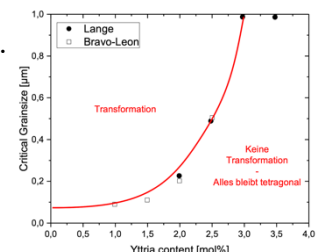
Zusammenhang – Festigkeit / Zähigkeit

Niedrige Zähigkeit: defektgrößenlimitiertes Versagensverhalten (linearelastisch $\sigma \sim K_{IC}$)

Hohe Zähigkeit: transformationsdominiertes Versagensverhalten (nichtlinearelastisch)

Anwendungsbeispiele (Strukturkeramik)

- Lagerbuchsen für Abgasklappen
- Werkzeuge fürs Drahtziehen
- Scheren, Messer, Mahlkugeln
- Ventilsitze, Laufbuchsen für Schneckenförderer Lagerschale



Anwendungsbeispiele (Funktionskeramik)

- Lambdasonde
- Sauerstoffsensor
- Wärmedemmschichten

Eigenschaften

Erheblich bessere mechanische Eigenschaften als Aluminiumoxid

Zirkonoxid-Typen (good to know)

Teilstabilisiertes Zirkonoxid

- PSZ (partially stabilized zirconia)
- TZP (tetragonal zirconia polycrystals) (feinkörnig, weitgehend tetragonal)

Vollstabilisiertes Zirkonoxid

- FSZ (fully stabilized zirconia) (kubisch)
- CSZ (cubic stabilized zirconia)

Mischkeramiken mit Zirkonoxid

- DZC (dispersed zirconia ceramics)

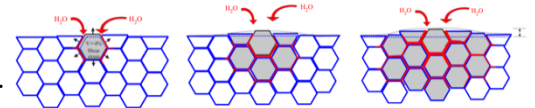
Kennzahl	Wert	Einheit
Dichte	6,1	g/cm ³
E-Modul	210	GPa
Härte	13	GPa
Biegefestigkeit	800-1500	MPa
Bruchzähigkeit	5-6	MPaVm
Korngrösse	400	nm

Hydrothermale Alterung (low temperature degradation)

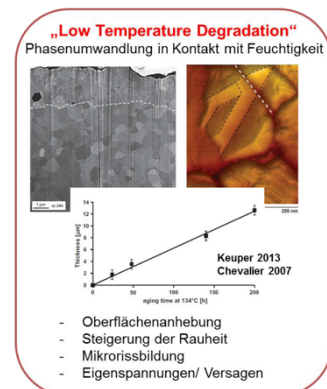
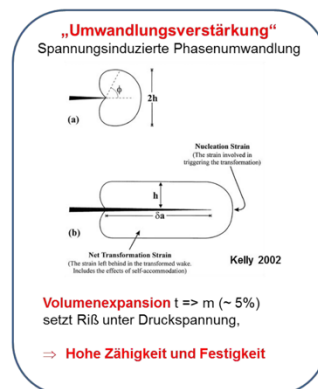
Da die tetragonale Phase bei Raumtemperatur immer metastabiler Zustand vorliegt, kann es auch durch andere Mechanismen zu der (ungewollten) Umwandlung in die monokline Phase kommen.

Befindet sich ein solches System in wässriger Umgebung können Hydroxid-Ionen (OH⁻) in das Kristallgitter wandern und diese spontane Umwandlung auslösen.

Dieser Mechanismus kann zum vollständigen Versagen des Bauteils führen.



Die Metastabilität ist die Grundlage der guten mechanischen Eigenschaften aber auch die Ursache der hydrothermalen Alterung.



Mischkeramiken ZTA und ATZ (HLK)

Wichtige Mischkeramiken

- ZTA (zirconia toughened alumina) - Matrix: Al₂O₃, Dispersion (< 50 vol.-%): ZrO₂
- ATZ (alumina toughened zirconia) - Matrix: ZrO₂, Dispersion (< 50 vol.-%): Al₂O₃

Ziel

Kombination von Vorteilen beider Keramiken

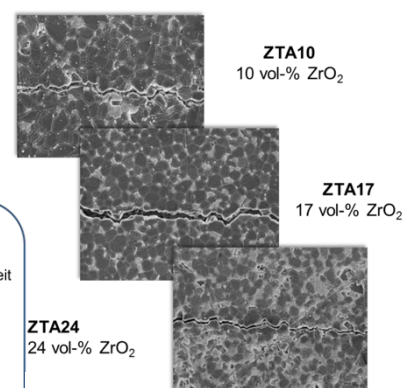
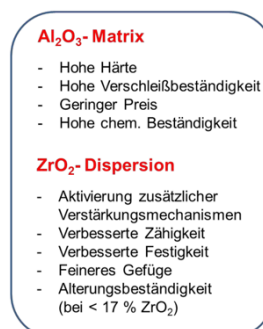
- Hohe Härte (Al₂O₃)
- Hohe Zähigkeit und Festigkeit (ZrO₂)
- Verbesserung der Alterungsbeständigkeit (Al₂O₃)
- Geringere Rohstoffkosten (Al₂O₃)
- Biokompatibilität (beide)

Zirkonoxid-Aluminiumoxid (ZTA)

Kompositionswerkstoff: „Vereinigt Eigenschaften von Al₂O₃ und Y-TZP“

Plateletverstärktes ZTA (ZPTA) erhält verbesserte mechanische Eigenschaften.

→ Erstes für Knieimplantate geeignetes Material.



Biokeramiken

Calciumphosphatkeramiken – Hydroxylapatit (HA(p))

Einteilung in Ortho- Pyro- und Polyphosphate

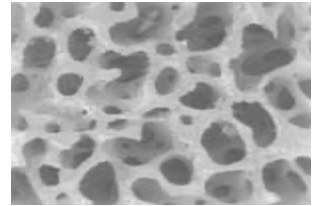
→ HAP stellt 75% der Skelettmasse, also den Hauptanteil der anorganischen Knochengrundsubstanz

- Hydrophil und bioaktiv (osteokonduktiv): Knochenverbindung zwischen Material und Knochengewebe (Verbundosteogenese)
- Wird nur langsam resorbiert (.... Monate, Jahre)
 - Geeignet als Knochenersatzmaterial zur Reparatur von Knochen (Pulver, Pasten, poröse Formkörper)
 - Geeignet als Beschichtungsmaterial für Implantate
- Durch Osteogenese: nicht nur Druck- sondern auch Zug- und Scherbelastungen möglich
- Sprödes Material, aber ausreichende Druckfestigkeit (Beschichtung), geringe Biege- und Torsionsfestigkeit, wenig belastungsstabil, daher nicht als lasttragendes Vollmaterial.

Wichtigste Vertreter: Hydroxylapatit, α - und β -Tricalciumphosphat (gute, schnelle Resorbierbarkeit)

Einsatz von Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat als poröser Füllstoff von Spongiosadefekten.

- Biokompatibel
- Osteokonduktiv → Verbundosteogenese
- Eingeschränkte Lastfähigkeit
- Unterstützt Erneuerung von neuem Knochengewebe



Eigenschaften

Werkstoffeigenschaften	Hydroxylapatit	Knochen
Dichte ρ	< 3,16 g/cm ³	1,7 - 2,0 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 MPa√m	2 - 12 MPa√m
Wärmeausdehnung α	11·10 ⁻⁶ /K	20·10 ⁻⁶ /K (parallel) 30·10 ⁻⁶ /K (rechtwinklig)

... von β -Tricalciumphosphat:

Eigenschaft	Wert	Einheit
Dichte	3,07	g/cm ³
E-modul	33 - 90	GPa
Härte	≈ 3,8	GPa
Biegefestigkeit	140 - 154	MPa

Vergleich

β -Tricalciumphosphat ↔ HAP

← Exzellente Biokompatibilität

← Bessere Osteoinduktivität und Osteokonduktivität

← Schneller Resorbierbar

Biogläser

- In vivo wirken Biogläser wie HAP, wobei Biogläser resorbiert werden können.
- Biogläser werden aufgrund ihrer geringen mechanischen Eigenschaften für nicht lasttragende Implantate und als Beschichtungsmaterial zur Funktionalisierung einer Implantatoberfläche geeignet
- Rasche und direkte Anbindung an den Knochen, Abscheidung einer carbonatreichen Apatitschicht auf der Oberfläche.
- Anwendungen: Knochenersatzmaterial, als Beschichtung auf Endoprothesen, als Mittelohrimplantat, in der Zahnpflege und Wundheilung, als Scaffold, ...

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

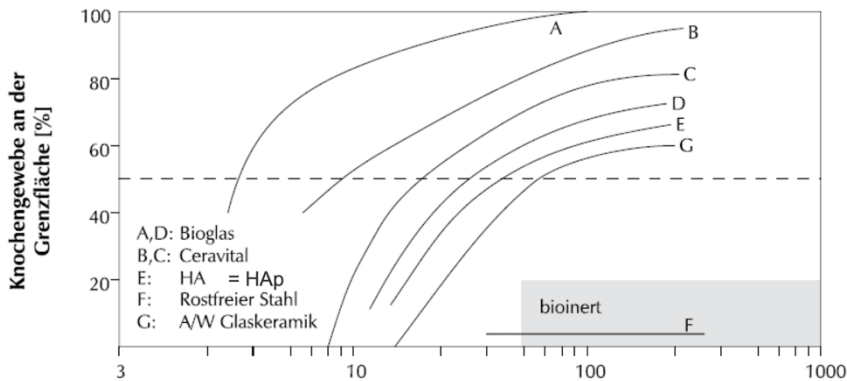
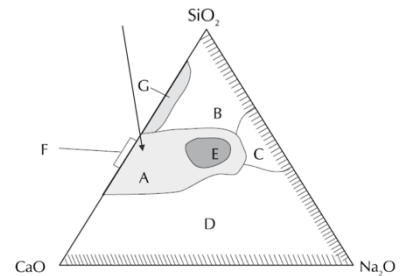
Bestehen hauptsächlich aus SiO₂, Na₂O, und CaO. Abhängig von Mengenverhältnis ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften.

→ Biogläser (A, D) und Ceravital (eine resorbierbare Glaskeramik B und C) weisen die schnellste Ausbildung von Knochengewebesubstanz auf:

50% Knochengewebe werden schon nach wenigen Tagen erreicht.

→ Bei HAp und A/W Glaskeramik (E und G) verläuft die Bildung von Gewebe deutlich langsamer: 50% nach ca. 30 – 40 Tagen

→ Bei Stahl (F) findet keine Gewebebildung statt: Bioinertes Verhalten.



Reaktionskinetik und Gewebebildung an der Bioglasoberfläche

1. Austausch von Na^+ , K^+ mit H^+ oder H_3O^+
2. Lösliches Silica wird ausgefällt
3. Kondensation einer SiO_2 -reichen Schicht
4. Diffusion von Ca^{+} und PO_4^{+} Ionen und bilden einer $CaO - P_2O_5$ -reichen Schicht
5. Kristallisation der Schicht aus 4.
6. Adsorption biologischer Substanzen
7. Beginn der Makrophagentätigkeit
8. Anhaften von Stammzellen
9. Differenzierung der Stammzellen
10. Bildung von Knochenmatrix
11. Kristallisation der Matrix

Glaskeramiken

- Sie werden durch eine kontrollierte Kristallisation bestimmter Gläser durch keimbildende Zusätze hergestellt
- Dadurch enthalten sie neben der amorphen Matrix auch einen kristallinen Anteil welcher die Resorbierbarkeit herabsetzt und zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt.
→ Die Kristallinität variiert zwischen 30 % und 70 %
- Zusatz von Alkalien (Natrium, Kalium) oder Magnesium bei der Herstellung von Calciumphosphaten
→ Weitere Zusätze können sein: CaO, NaO₂, P₂O₅, MgO u. a. (vergleichbar den Biogläsern)

Die Kristallisation führt zu verbesserten mechanischen Eigenschaften der Biogläser und gleichzeitig zu niedrigerer Löslichkeit und Bioaktivität → daher auch für lasttragende Implantate geeignet.

Beispiel zur Herstellung (A-W Glaskeramik):

Wärmebehandlung eines MgO-CaO-SiO₂ Glases ergibt eine Glaskeramik mit kristallinem Apatit ($Ca_{10}(PO_4)_6O$) und Beta-Wollastonit ($CaSiO_3$) welche in einer glasartigen MgO-CaO-SiO₂-Matrix dispergiert sind

Anwendungsbeispiele

Implantate oder als Beschichtungen für Implantate

- Zahnimplantate: Krone, Brücke, ...
- Gesichts- Schädelbereich

Oberflächentechnik

Beschichtung für Gelenkersatz

Zementfreie Implantatverankerung

- Elektrochemisch hergestellte Kompositschicht aus Brushit und Hydroxylapatit (HA)
- Thermische gespritzte Beschichtungen aus Hydroxyapatit
- Thermische gespritzte Beschichtungen aus porösem Titan
- Aufgesinterte Beschichtung aus 3 Lagen mit 300µm großen CoCrMo-Kugeln

Keramische Beschichtungen (relevant für Medizintechnik)

Gasphasenabscheidung	Thermisches Spritzen	Elektrochemische Verfahren
PVD (viele Verfahrensvarianten) Arc, Magnetronspitzen,	(Vakuum)Plasmaspritzen	Electrochemical deposition
PE-CVD		Anodische Oxidation (Konversionsschichten)
Typische Werkstoffe: Nichttoxische Hartstoffe Amorphe Kohlenstoffe (DLC)	Typische Werkstoffe: Calciumphosphate Titan (porös)	Typische Werkstoffe: Oxidkeramiken Calciumphosphate
Beispiele: NbTiN _x , ZrNbN, ZrN, CrN TiZrO _x N _y , TaO _x Cr-C:H, a-C:H, a-C:H:X	Beispiele: HAp, TCP	Beispiele: TiO _x (anodische Oxidation auf Ti) HAp, TCP (elektrochemische deposition)

PVD: Physical Vapor Deposition

Abscheidung eines Werkstoffs (Target), welcher in die Gasphase überführt wurde (Thermisch, Plasma, ...), durch Kondensation. Treibende Kraft ist Dampfdruck oder Energie aus Sputterprozessen. Das zu beschichtende Teil (Substrat) erfährt keine mechanische Belastung. Schichtdicken wenige Mikrometer (Dünnschicht). Projizierend und umseitig möglich.

Wichtige Vertreter: (Kathodenzerstäubung (Sputtern), Thermisches Verdampfen, Lichtbogenverdampfen (Arc))

- Aggregatzustand: gasförmig (bei einigen Verfahrensvarianten auch geringe Anteile an schmelzflüssigen Material möglich)
- Energetische Randbedingung: hoch, Plasmazustand (optional)
- Treibende Kräfte: Dampfdruck oder kinetische Energie aus Sputterprozessen, oft mit Feldunterstützung (benötigt ionische Teilchen)
- Substrat: Während Beschichtung, keine mechanische Belastung, geringe bis hohe thermische Belastung (einige 100° C)
- Schichtdicke: 0 – einige µm (Dünnschicht), in einigen Sonderfällen bis zu einigen 100 µm
- Verfahren: z.T. projizierend, z.T. umseitige Beschichtung möglich
Innenbeschichtung: i.d.R. nur bei ausreichend großen Bohrungen möglich
- Besonderheiten: Aufwändige Vakuumtechnik. Höchste Materialvielfalt. Schichten mit sehr hoher Härte möglich.
Z.T. sehr teure Anlagentechnik

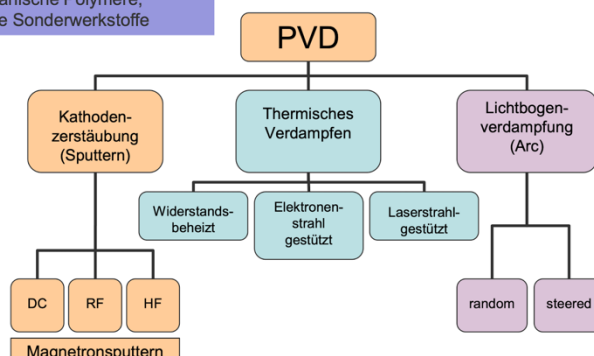


Typische Anwendungsfelder:
Elektrotechnik, Optik, Korrosionsschutz, Photovoltaik, Halbleitertechnik, allgemeiner Maschinenbau, Medizintechnik, Automobiltechnik u. v. m.

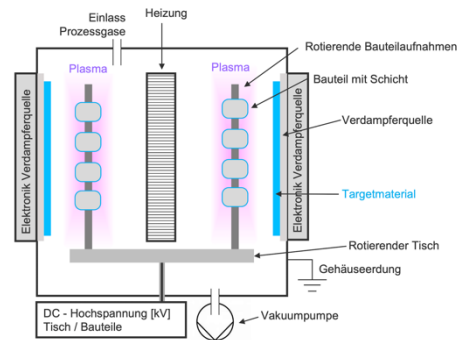
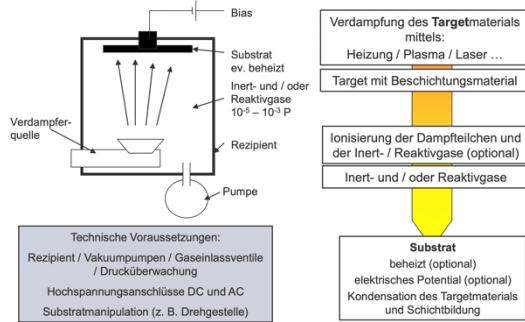
Typische Stoffsysteme:
Metalle, Nichtoxidkeramiken, Oxidkeramiken, organische Polymere, Halbleiter, amorphe Kohlenstoffe und viele weitere Sonderwerkstoffe

PVD: Wichtige Verfahrensgruppen

Für medizintechnische Anwendungen hauptsächlich Magnetronspitzen und Arc-Verdampfung



PVD: Vakuumbeschichtungstechnik



CVD: Chemical Vapor Deposition

Reaktion eines monomolekularen Gases mit der Substratoberfläche. Die Reaktanten müssen dann ggf. Abgeführt werden (z.T. sehr unangenehm (HCl etc)). Sehr hohe thermische Belastung für das Substrat (kann durch Einsatz von Plasma verringert werden PA und PE, kleiner 500°). Schichtdicken in Dünnschichtbereich. Anlagen etwas weniger aufwändig, dafür Prozesssteuerung schwieriger. I.d.R. umseitig

- **Aggregatzustand:** gasförmig
- **Energetische Randbedingung:** geringe kinetische Energie (Konvektion), Plasmazustand (optional)
- **Treibende Kraft:** Dampfdruck, Konvektion, Diffusion zur Substratoberfläche, Konzentrationsgefälle
- **Substrat:** Während Beschichtung, keine mechanische Belastung, z. T. hohe thermische Belastung (bis 1200°C) TA-CVD.
- **Schichtdicke:** von wenigen Atomlagen bis zu einigen μm (Dünnschicht)
- **Verfahren:** umseitige Beschichtung i. d. R. möglich. Innenbeschichtung bei ausreichend großen Bohrungen möglich
- **Besonderheiten:** Mittlere Vakuumtechnik. Hohe Materialvielfalt. Aufbereitung der Abgase ist z. T. aufwändig (Cl, F ...).



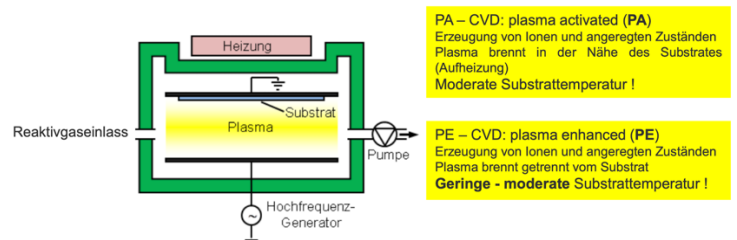
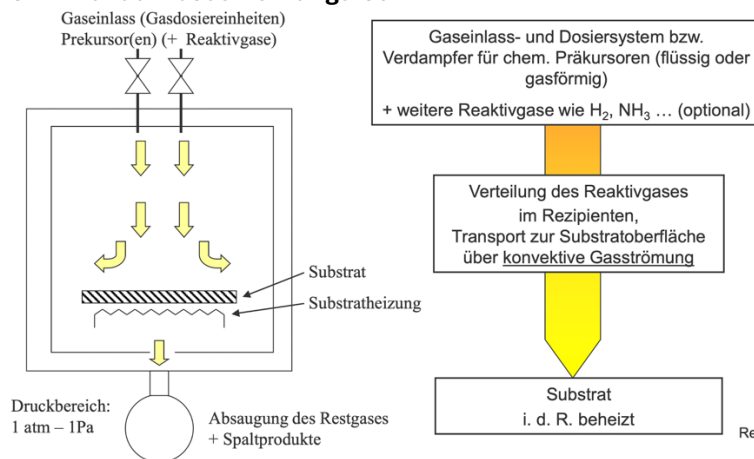
Typische Anwendungsfelder:

Elektrotechnik und Optik, Korrosionsschutz, Photovoltaik, Halbleitertechnik, allgemeiner Maschinenbau, Medizintechnik

Typische Stoffsysteme:

Metalle, Nichtoxidkeramiken, Oxidkeramiken, organische Polymere, Halbleiter, amorphe Kohlenstoffe und viele weitere Sonderwerkstoffe

CVD: Vakuumbeschichtungstechnik



Plasma unterstützt die Aufspaltung der Präkursormoleküle.

I.d.R. werden PE-CVD Prozesse bevorzugt, da Substrattemperatur deutlich geringer gehalten werden kann.

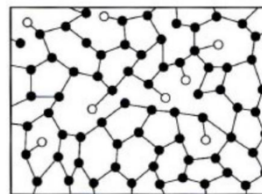
Diamantähnliche Kohlenstoffschichten (DLC-Schichten)

Hauptbestandteil Kohlenstoff (Graphit/Diamant) oder als Polymer und Herstellung über PVD oder PA-CVD. ggf. Dotierung mit Metallen oder Nichtmetallen. Dünne Schichtdicken

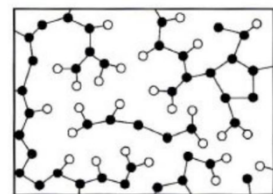
Konzentration von C-H Bindungen bestimmt Schichthärte (je weniger Wasserstoff, desto härter, da mehr Vernetzung stattfinden kann).

Einteilung der Kohlenstoffschichten			
Plasma-polymerschichten PE-CVD	Amorphe Kohlenstoffschichten CVD, PE-CVD + PVD enthalten Anteile von C – H Bindungen Optional auch Metalle (W, Cr, Ti)	Kristalline Kohlenstoffschichten	
		Diamantschichten Über diverse CVD-Verfahren	Graphitschichten Über diverse PVD-Verfahren z. B. MS

Struktureller Aufbau:



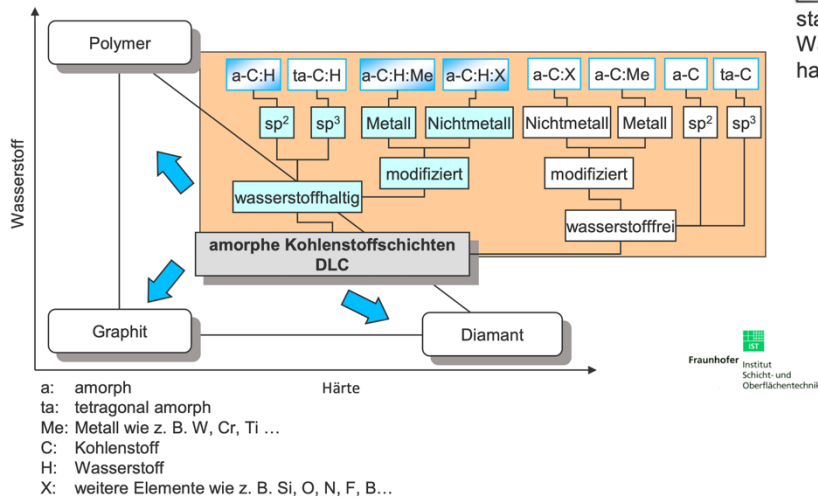
stark vernetzt
Wasserstoffanteil 15 - 25At. %
harte Schicht



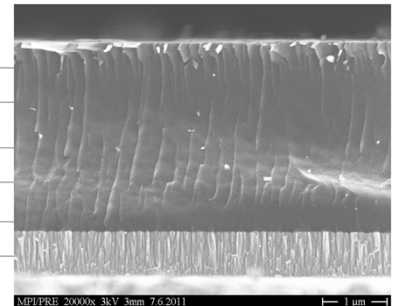
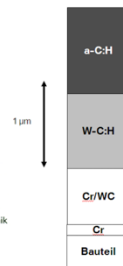
gering vernetzt
Wasserstoffanteil 30 - 50 At. %
weiche Schicht

○ H
● C

Nomenklatur:



Typischer Aufbau:

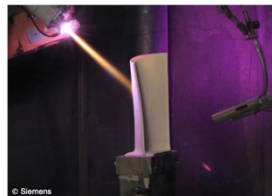


Thermisches Spritzen

Für Metalle, Oxidkeramiken und Karbide.

Spritzzusatz wird z.B. über Plasmaflamme oder Lichtbogen in Schmelzflüssige Phase überführt und auf hohe Geschwindigkeit gebracht -> Bei Aufprall auf Oberfläche erstarren die kleinen Partikel. Dabei nur moderate thermische Belastung (Kontrollierbar). Schichtdicken 30 – 100 Mikrometer (Dickschicht). Projizierendes Verfahren. Einziges Verfahren welches oxidkeramische Dickschichten auftragen kann.

Metalle werden i.d.R. im Vakuum gespritzt, da sonst Oxidation erfolgt. Beispiel VPS gespritztes Titan mit Rauer Oberfläche, offener Struktur und guter Verankerungsmöglichkeit für Knochengewebe



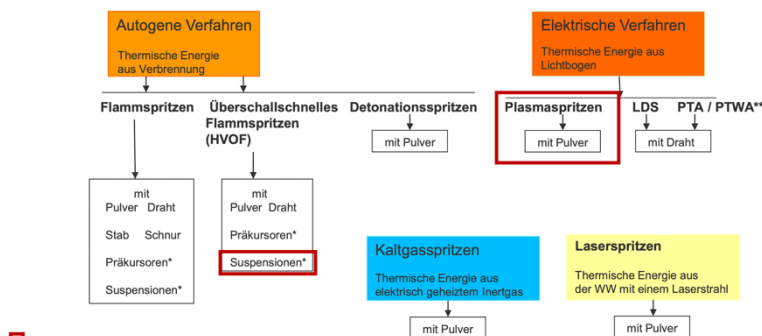
Typische Anwendungsfelder:

Allgemeiner Maschinenbau, Automobiltechnik, Aerospace, Energietechnik, Korrosions- und Verschleißschutz, elektrische Funktionsschichten, Medizintechnik u. v. m.

Typische Stoffsysteme:

Metalle (Fe, Ni, Co –Basis, Al, Zn, Cu ...), Oxidkeramiken, einige Karbide (z. B. B₄C), Cermets (z. B. WC-Co, CrC-NiCr), Thermoplasten, CaP-Keramiken, Gläser

Thermisches Spritzen: Verfahrensvarianten



☐ Verfahren relevant für Biowerkstoffe

* in Entwicklung

**PT(W)A = Plasma Transferred (Wire) Arc = Spritzen mit übertragenem Lichtbogen

APS: Atmosphärisches Plasmaspritzen

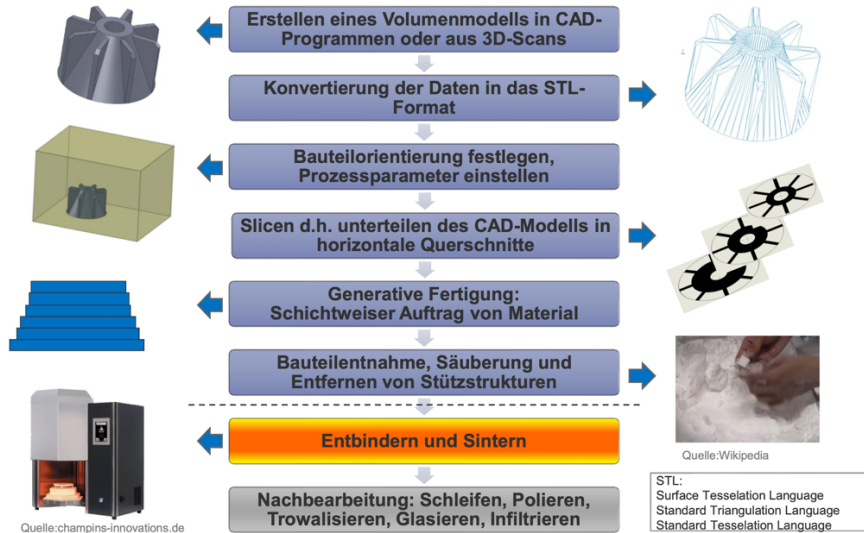
- hohe Gastemperatur (8.000 – 10.000°C) in Form von ionischen Gas (Plasma)
- hauptsächlich zur Verarbeitung von Oxidkeramiken
- an Atmosphäre und im Vakuum
- auch Titan mittels VPS-Verfahren
- an Atmosphäre moderate Partikelgeschwindigkeit
- mittlerer bis hoher Massedurchsatz
- skalierbare Technik

VPS gespritzte Titanbeschichtung auf Implantatoberflächen

- Für Knochenimplantate
- Raue Oberfläche
- Offenporige Struktur
- Gute Verankerungsmöglichkeiten von neu aufwachsendem Knochengewebe
- Substrate: Titan, Cobalt-Chrom, PEEK, Keramiken

Additive Verfahren

Prozessschritte der generativen Formung:



Generative Fertigung keramischer Bauteile:

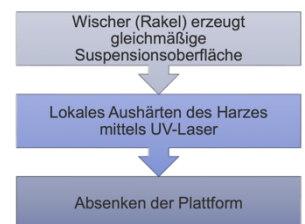
- Lithographie-basiertes Verfahren zur Fertigung keramischer Bauteile
- Sehr komplexe Geometrien möglich
- Direkt aus CAD - Daten produziert
- Lichtaushärtende Dispersion als Ausgangsmaterial
- Danach Sintern des Grünkörpers
- Für metallische Werkstoffe schon seit vielen Jahren
- im Einsatz, für Keramik sehr anspruchsvoll.

Stereolithographie (SL)

Aushärtung der Dispersion durch selektive Belichtung mittels Laser. Anschließendes bearbeiten und Sintern des Grünkörpers.

Merkmale:

- Stützstruktur notwendig
- Hohe Genauigkeit
- Kommerzielle Anlagen verfügbar

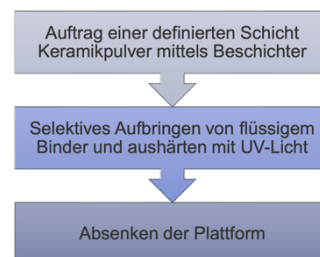


Indirektes 3D-Drucken

Auftrag einer definierten Schicht Keramikpulver mittels Beschichter (Räkel) . Anschließendes aufbringen von flüssigem Binder und aushärten mit UV-Licht.

Merkmale:

- Niedrige Energie-/ Investitionskosten
- einfache Anlagentechnik
- diverse Pulver verarbeitbar
- Schnell
- ohne Stützstrukturen

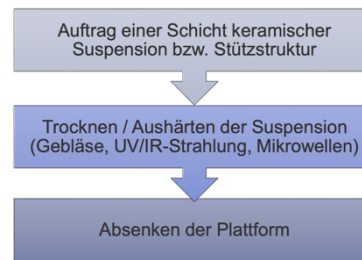


Direktes 3D-Drucken

Auftrag einer Suspensionsschicht und Stützstruktur. Trocknen/Aushärten durch Gebläse, UV/IR-Strahlung, Mikrowellen.

Merkmale:

- Mehrere Werkstoffe gleichzeitig verarbeitbar
- niedrige Energiekosten
- einfache Anlagentechnik
- sauber (kein Pulver)
- Stützstruktur notwendig
- längere Prozesszeiten



Direktes 3D-Drucken befindet sich noch in entwicklung.

Direct Ceramic Inkjet Printing (DCIP):

- Auftrag einzelner Tropfen keramischer Suspension
- Keramische Suspensionen sind mit Tintendruckköpfen verarbeitbar
- Meist Versuchsanlagen mit Teilen aus der Tintenverarbeitung

Technische herausforderungen:

- Prozesstechnik
- Suspensionsentwicklung
 - Hoher feststoffgehalt
 - Gute Stabilität
 - Keine Agglomerationen
 - Rheologie
 - Schnelle Trocknung

Metalle

Mikroskopie

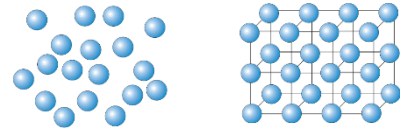
- Auge: ca. 200 μm
- Lichtmikroskop: bis zu 0.1 μm
- Rasterelektronenmikroskop (REM): > 10 nm
- Transmissionselektronenmikroskop (TEM): > 0.5 nm
- Rasterkraft-/tunnelmikroskop (RKM/RTM): > 0.1 nm

Amorphe Atomanordnung

- Regellos, ohne System $\rightarrow$ Keramik

Kristalline Atomanordnung

- Geordnetes, regelmäßiges, sich im Volumen wiederholendes Muster der Atomanordnung $\rightarrow$ Metall
- (In der Regel gilt: Je kleiner das Korn, desto besser)



Metalle sind Vielkristalle = aus vielen kleinen Kristallen (Körnern) aufgebaut

Elementarzellen

Elementarzelle ist die kleinste atomare Volumeneinheit, welche den Gitteraufbau eines Stoffs charakterisiert. Aus der Elementarzelle baut sich das Translationsgitter auf.

Kubisch raumzentriertes Gitter (krz):

- **Raumzentriertes Atom** (vollständig)
- **Eckatom** $\rightarrow$ 1/8 groß
- z.B. Alpha-Fe (bis 911 $^{\circ}\text{C}$), Mangan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, ...

$\rightarrow$ **Mäßig bis gut plastisch verformbar**

Kubisch flächenzentriertes Gitter (kfz):

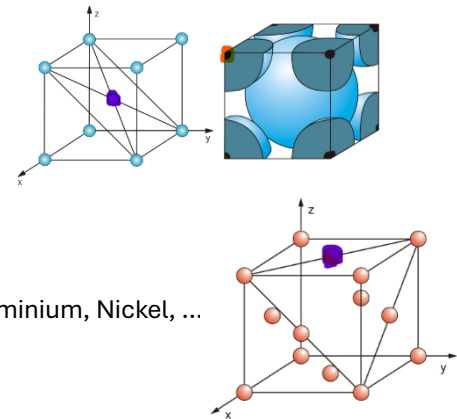
- **6 flächenzentrierte Atome**
- z.B. Gamma-Eisen (bis 911 $^{\circ}\text{C}$ - 1392 $^{\circ}\text{C}$), Beta-Kobalt (über 430 $^{\circ}\text{C}$), Kupfer, Aluminium, Nickel, ...

$\rightarrow$ **Sehr gut plastisch verformbar**

Hexagonal-dichtest-gepackte Gitter (hdp):

- z.B. Magnesium, Alpha-Titan (unter 885 $^{\circ}\text{C}$), Alpha-Cobalt (unter 430 $^{\circ}\text{C}$), Zink ...

$\rightarrow$ **Schlecht plastisch verformbar**



Polymorphie (Allotropie)

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

Bei Reinetallen sprunghafter Änderung, bei Legierungen in einem Temperaturbereich:

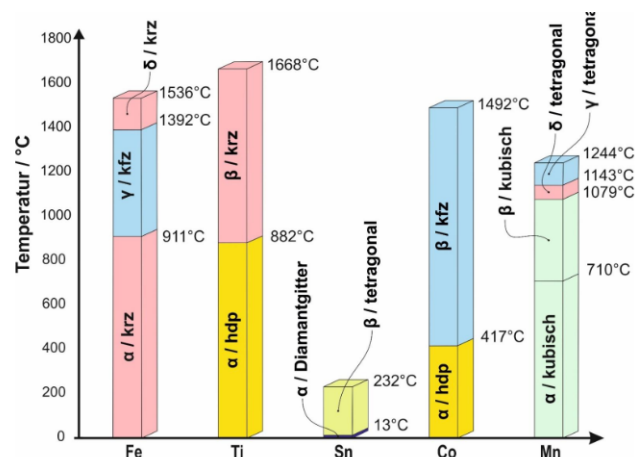
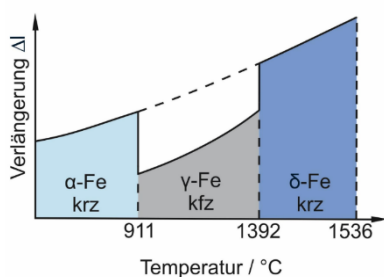
- des spezifischen Volumens
- der mechanischen Eigenschaften
- der meisten physikalischen Eigenschaften

Bei Eisen: Umwandlung bei **911 $^{\circ}\text{C}$** / 1392 $^{\circ}\text{C}$ (α /krz, γ /kfz, δ /krz) (krz hat höhere Packungsdichte)

Bei Titan: Umwandlung bei **882 $^{\circ}\text{C}$** (von α /hdp in β /kfz?)

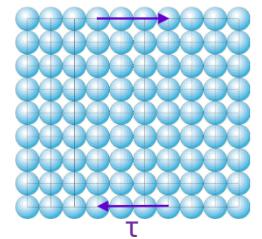
Bei Cobalt: Umwandlung bei **417 $^{\circ}\text{C}$** (α /hdp, β /kfz)

$\rightarrow$ **Alle Umwandlungstemperaturen lassen sich durch Legierungselemente verschieben**



Ungestörteste Gitter

- Spannungen die zum Abgleiten (pl. Verformung) eines Idealkristalls benötigt werden
- Sind um ein Vielfaches größer als die gemessenen Spannungen

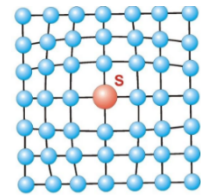


Gitterfehler

Gitterfehler können nach ihrer geometrischen Erscheinungsform geordnet werden. Sie beeinflussen die mechanischen Eigenschaften in starkem Maße, da die plastische Verformung erst durch die Bewegung von Versetzungen ermöglicht wird.

Nulldimensionale Gitterfehler (Punktfehler)

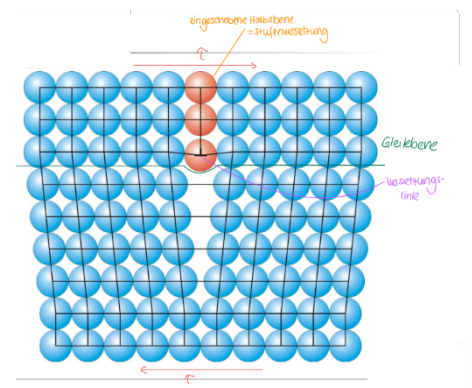
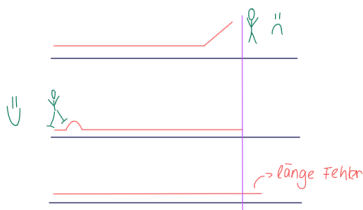
- Durch Legierungsatome (gewollt) oder Fremdatome (ungewollt)
- Leerstellen: Fehlendes Atom an eigentlichem Gitterplatz
- Substitutionsatom: Fremdatom an Gitterplatz (größer oder kleinerer Durchmesser)
- Zwischengitteratom: kleines Atom sitzt zwischen dem Gitter



→ Dadurch verzerren die Gitterebenen/Gleitebenen, plastische Verformung wird erschwert, Streckgrenze (R_e) steigt.

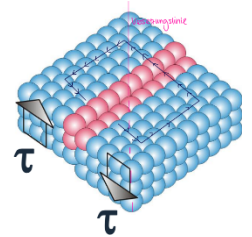
Spannungen, die zum Abgleiten eines Idealkristalls nötig werden, sind um ein Vielfaches größer als die gemessenen Spannungen (Realität).

Teppichbodenmodell:



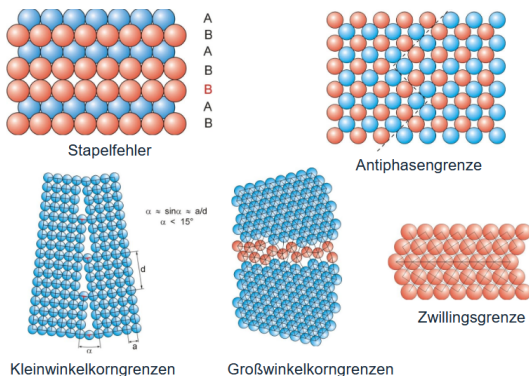
Eindimensionaler Gitterfehler (Linienfehler)

- Stufenversetzungen: Durch eingeschobene Halbebenen springen bei Schubspannungen die Atombindungen an der Versetzungslinie um, die Halbebenen bildet sich um einen Atomabstand verschoben neu (**Gleitebenen**) → **plastische Verformung**
- Schraubenversetzung: Umspringen einer Teilebene durch Schubspannungen



Zweidimensionaler Gitterfehler (Flächenfehler)

- Stapelfehler: Zwei Ebenen liegen „auf Stoß“
- Antiphasengrenze: bei Legierungen (ähnlich Stapelfehler, Legierungsatome auf stoß)
- Großwinkeltorgngrenze: wird der Grenzbereich bezeichnet, in dem zufällig orientierte Kristallbereiche gegeneinanderstoßen
- Kleinwinkeltorgngrenze: Durch Ansammlung von Stufenversetzungen an einer Stelle (Kristall unterbrochen)
- Zwillingsgrenze: Umklappen des Gitter z.B durch Verformung an einer „Spiegelinie“



Dreidimensionaler Gitterfehler (räumlicher Fehler)

- Ansammlung von Leerstellen → Poren, Flakes, Lunker (z.B. bei Gießprozess)
- Ansammlung von substituierenden Atomen → Ausscheidungen

Legierungsbildung

Technische Metalle bestehen meist aus 2 oder mehr chemischen Elementen

Ziel der Legierungsbildung:

- Steifigkeit (E-Modul)
- Festigkeit
- Plastische Verformbarkeit
- Biokompatibilität
- Korrosion-, Verschleißbeständigkeit
- Übergangstemperaturen (Polymorphie)
- Preis und Optik (glänzend oder nicht)
- Eklektische und thermische Leitfähigkeit

Beispiel: Titanlegierungen: Durch Sauerstoff steigt Festigkeit, aber auch Sprödigkeit

→ Meist verwendet: Ti-6Al-4V (Grade 5) ($R_{p0,2}$ 800-1100, R_m 900-1200, A_{min} 13-16)

Vollkommene Löslichkeit → Mischkristalle

Teilweise Löslichkeit → Zweiphasiges Gefüge

Vollkommene Unlöslichkeit → Zweiphasiges Gefüge

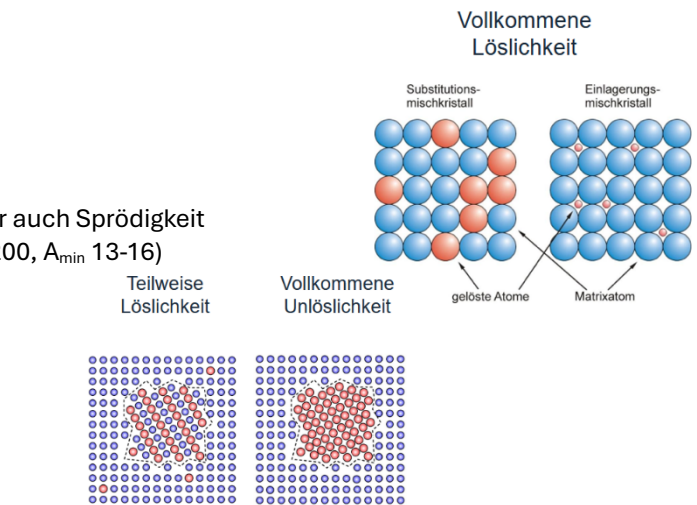
Durch Übersättigte Mischkristalle kommt es zu Ausscheidungen

Zweistoffsystem

Lindendiagramm:

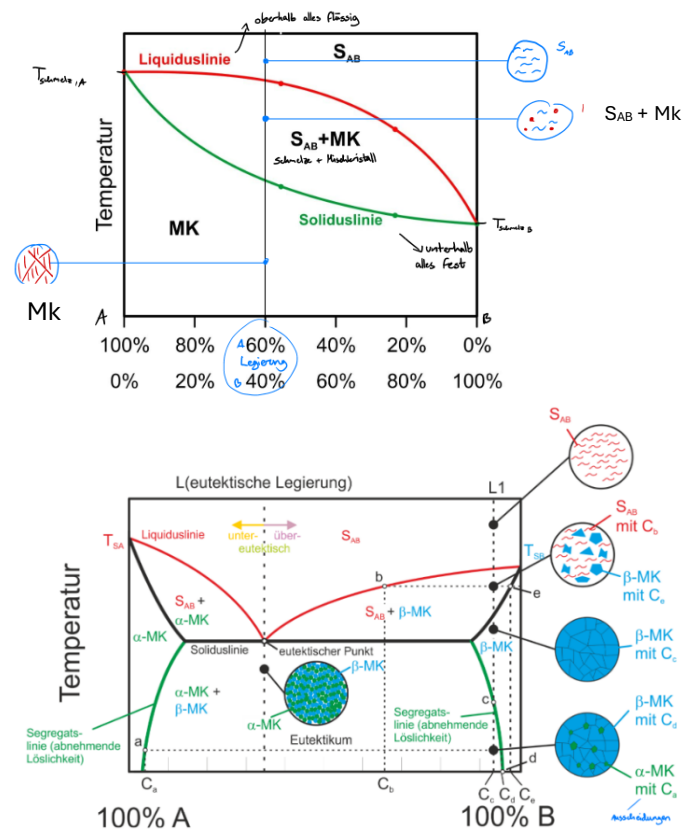
Vollständige Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand:

- Legierung aus zwei Komponenten
- Diagramm gilt nur für unendlich langsame Abkühlung



V-Diagramm mit Mischungslücke:

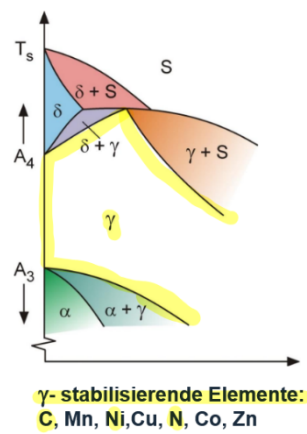
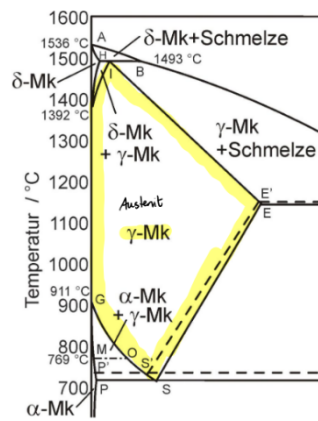
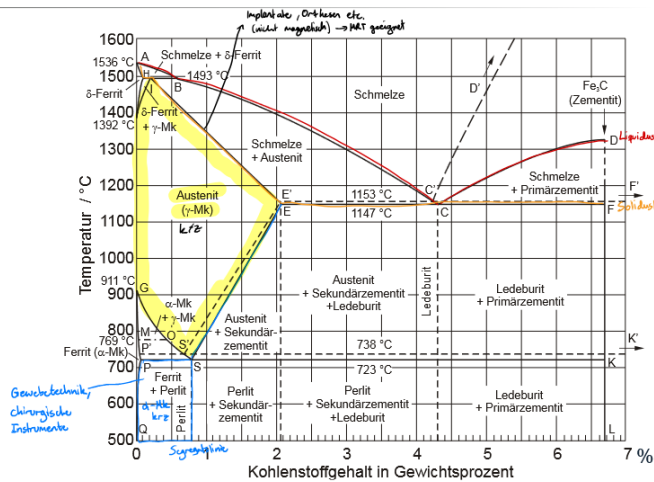
- Vollkommene Löslichkeit im flüssigen Zustand
- Teilweise Löslichkeit im festen Zustand



- Eutektische Zusammensetzung = Liquidus und Solidus an einem Punkt
- Eutektikum besonders fein und gleichmäßig
- (Ganz rechts und links lösen sich alle a/b MK Bei Schneiden der Segregatslinie beginnen a/b-Mischkristalle auszuscheiden, da die Löslichkeit Temperaturabhängig ist → Festigkeitssteigerung)

Eisen-Kohlenstoff-Diagramm:

- Austenitische Stähle (Kfz-Gitter) sind nicht magnetisch → MRT-Tauglich, Implantate...
- Perlitische Stähle für Gerätetechnik (krz-Gitter), Gerätetechnik
- Austenit(y)-stabilisierende Elemente reduzieren die Temperatur (bis unter Raumtemperatur) bei dem Austenit existiert: C, Mn, Ni, Cu, N, Co, Zn



Mechanisches Verhalten von Metallen

Festigkeitskennwerte

- Streckgrenze (R_e)
- Zugfestigkeit (R_m)
- Zeitstandfestigkeit ($R_m, 10^5 h, 650^\circ C$)
- Schwingfestigkeit ($\sigma_w, \sigma_o, \sigma_m$)
- Bruchzähigkeit (K_{IC})
- $\sigma_{wirk} < \sigma_{zul} \rightarrow \frac{\text{werkstoffkennwert}}{\text{sicherheitsbeiwert}}$
- Je nach Anwendung wird ein Sicherheitsbeiwert S_F oder S_B bzw. S_D festgelegt

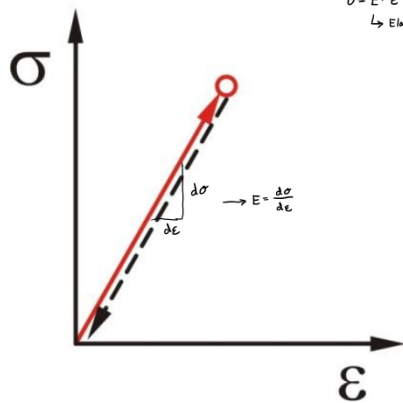
Reversible Verformung

Beim Entlasten werden die Formänderungen sofort oder mit Verzögerung vollständig abgebaut.

- Endzustand = Ausgangszustand

Linearelastische Verformung:

hookesches Gesetz:
 $\sigma = E \cdot \epsilon$
 $\rightarrow$ Elastizitätsmodul



$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Beispiel: Stab 400 mm lang, $\varnothing$ 5 mm

Werkstoff	E-Modul / MPa = N/mm ²	Quer- kontraktions- zahl μ / -	Last / kN	Spannung / MPa	Dehnung / %	Δl / mm
Eisen/ Stahl	210 000	0,29	≈ 2	100	0,05	0,2
Aluminium	70 000	0,35	≈ 2	100	0,14	0,6
Titan	115 000	0,34	≈ 2	100	0,087	0,38
Kobalt	215 000	0,3	≈ 2	100	0,05	0,2
Gummi	100	$\approx 0,5$	≈ 2	100	100,0	400
Polyethylen	2 000	$\approx 0,4$	≈ 2	100	5,00	20
Knochen	Spannen 1000-17000 Grenzbruch		≈ 2	100	10-0,59	2,0 - 2,4

Hyperelastische Verformung:

- (typisch für Elastomere), S-förmiger elastischer Bereich

Anelastische Verformung:

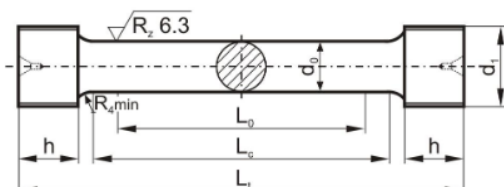
- Belastungs- und Entlastungslinie nicht deckungsgleich
- dissipierte Energie $\rightarrow$ Dämpfung (Hystereseschleife) (Eisen niedrige Dämpfung, Mg höher, KS hoch)

Irreversible Verformung

- Endzustand $\neq$ Ausgangszustand $\rightarrow$ plastisch und viskos (Polymere)

Zugversuche:

Zugprobe DIN 50125-B14*70



d_0 : Probendurchmesser

L_0 : Anfangsmesslänge ($L_0 = 5d_0$)

d_1 : metrisches ISO-Gewinde

L_c : Versuchslänge ($L_c > L_0 + d_0$)

h: Kopfhöhe

L_1 : Gesamtlänge

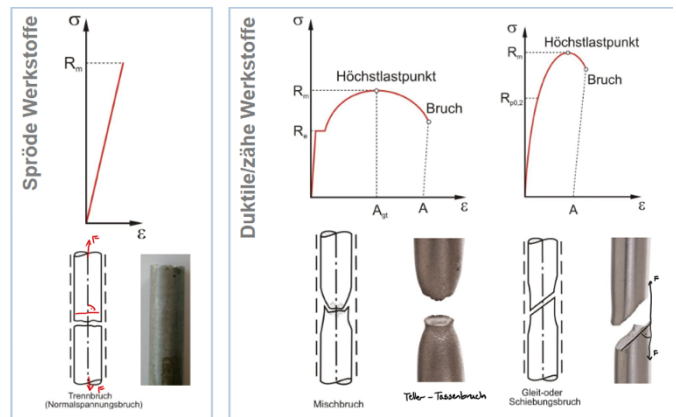
Bezeichnung einer Zugprobe (Form B) mit Probendurchmesser $d_0 = 14$ mm und Anfangsmesslänge $L_0 = 70$ mm:



$$\epsilon = \frac{\Delta l}{L_0}$$

Bruchformen, Fließkurve beim Zugversuch:

- Spröde Werkstoffe: Senkrecht zur Belastungsrichtung
- Duktile Werkstoffe (Ti, Austenitische Stähle):
Teller/Tassenbruch (Mischbruch) oder
Gleit-/Schiebungsbruch (45°)
- Druckbelastung: Meist versagen unter 45°



Härte

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

(wichtig für Verschleiß)

Methoden zur Härteprüfung:

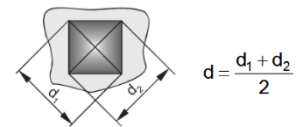
- Ritzhärteprüfung
- Eindringhärteprüfung
- Rückprallhärteprüfung
- Schlagprüfung

Härteprüfung nach Vickers:

(Eindringkörper = Diamantpyramide)

- aus Kraft/Eindringoberfläche
- Zerstörungsfreie Prüfung

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



Kurzbezeichnung:

350 HV 50/20 → Härtewert, Härteverfahren, Kraft (kp), Zeit (s, falls nicht zw. 10 & 15 s)

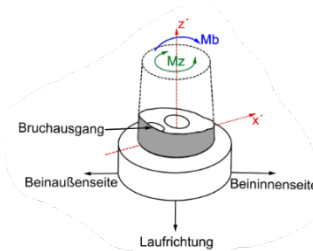
Weitere technische Verfahren: Brinell & Rockwell

Zyklische Belastung

Bsp.: Schwingungsbruch einer Hüft-Total-Endoprothese

Typischer Bruchablauf:

1. Bruchausgang,
2. Parallele (Konzentrische) Rastlinien durch Risswachstum im Mikrometerbereich
3. Restbruch des geschwächten Querschnitts



Schwingungsbruch nach Wöhler:

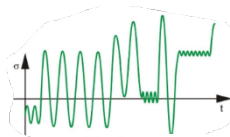
Der Bruch des Materials lässt sich auch durch vielfach wiederholte Schwingungen herbeiführen, von denen keine die absolute Bruchgrenze erreicht

Belastungen

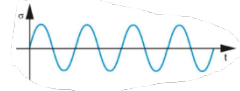
Statische Belastung:



Reale Belastung:

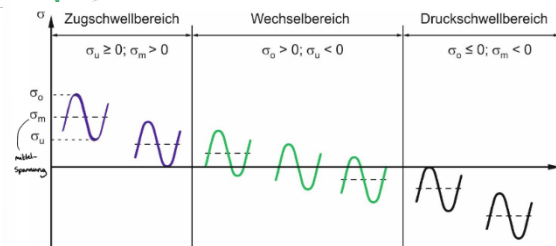


Idealisierte Belastung:



Einteilung der Schwingbeanspruchung

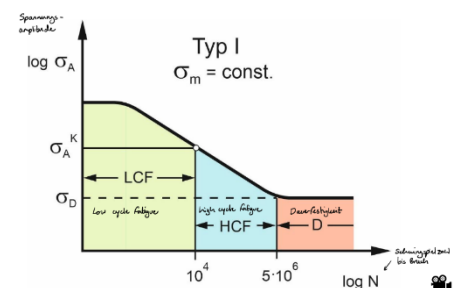
Mit dem Spannungsverhältnis R: $R = \frac{\sigma_u}{\sigma_o}$



Wöhlerkurve

Zeichnet Verlauf der ertragbaren Amplitudenspannung in Abhängigkeit der Schwingspiele bei konstanter Mittelspannung auf

→ Unterteilt in Kurzzeitfestigkeit (LCF), Zeitfestigkeit (HCF) und Langzeitfestigkeit (D)



Implantatwerkstoff

Anforderungen an Implantatwerkstoffe

Mechanische Eigenschaften:

- Festigkeit: R_e , R_m , σ_D
- Dämpfung
- Steifigkeit/ E-Modul
- Plastische Verformbarkeit: A, Z
- Reibung/ Verschleiß

Korrosive Eigenschaften:

- Beständig in chemisch sehr aggressiver Umgebung (Körperflüssigkeit)
- Möglichst keine Wechselwirkung mit weiteren Implantaten (z.B. Gold & Amalgam)
- Keine allergen oder toxischen Korrosionsprodukte

Biologische Eigenschaften:

- Metall nicht toxisch, allergen, fibrogen oder karzinogen
- Keine Behinderung der Knochenversorgung durch abrieb (→ Nekrose)
- Nicht immunreaktiv → An/Aufnahme des Implantats durch Körper
- Bioaktiv
- Sterilisierbar/Antibakteriell
- Keine Thrombenbildung

Material-Gewebe-Interaktion (FÜR KLAUSUR WICHTIG)

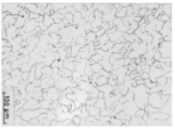
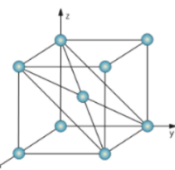
- Material entweder Biokompatibel oder Bioinkompatibel
- Biokompatible Materialien haben im direkten Kontakt keinen negativen Einfluss auf lebendes Gewebe und dessen Stoffwechsel

Biokompatibilität wird unterteilt:

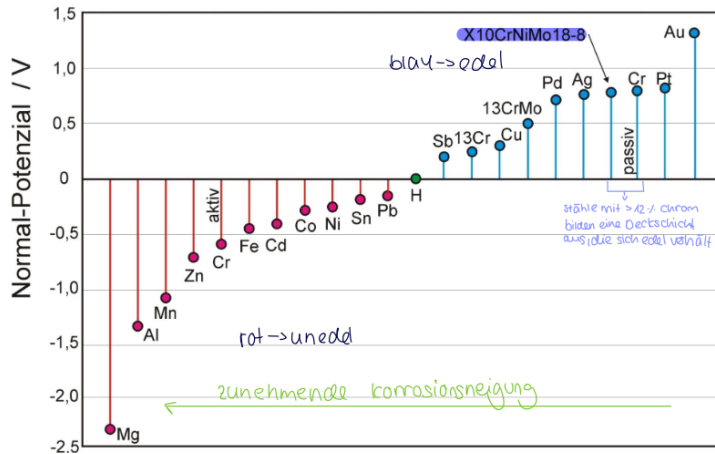
Biotolerant:	Bioinert:	Bioaktiv:
• Eignung für eher kurzfristige Verweildauer • Keine Zersetzung • Geringe Gewebereaktionen möglich → rostfreier Stahl → CoCr-Legierung	• Keine biologische / chemische Wechselwirkung • Nur sehr geringe Gewebereaktion → Nur Druckbelastung übertragbar • Keine Freisetzung von toxischen Substanzen • Einige Keramiken und viele Metalle → Niob (Metall), Al_2O_3 (Keramik)	• Vollständige Reaktion des Körpers mit dem Material • Zug und Druckbelastung möglich • Umwandlung der Materialbeschichtung in Knochensubstanz → Magnesiumlegierung (in Teilen)
→ Distanzosteogenese Einkapselung des Implantates mit Bindegewebe	→ Kontaktosteogenese Knochenwachstum vom Empfänger- gewebe zur Implantatoberfläche hin	→ Verbundosteogenese Knochenwachstum von Implantat-Oberfläche zum Empfänger- gewebe hin

Ferritische Stähle

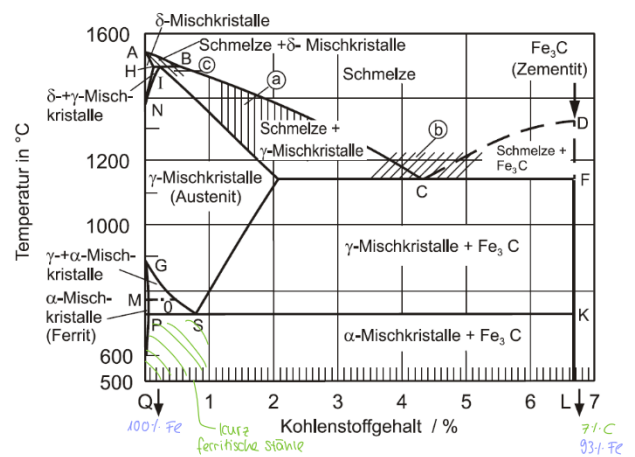
Nichtrostende ferritische Stähle mit Cr-Gehalt > 12% (* für X6Cr17)

Eigenschaften	physikalisch	– Dichte: $\rho \sim 7,7 \text{ g/cm}^3$ – Gitter: krz	  
	mechanisch	– $E = 210\,000 \text{ MPa}$ – $R_e = 240 \text{ MPa}$ – Härte: 210 HV – $A_5 = 20 \%$ – $R_m = 400\text{--}630 \text{ MPa}$ Bis 700 HV → Bruchdehnung A₅ → Bis über 2000	
	Besonderheiten	– Gute Korrosionsbeständigkeit (Deckschicht) – Grundwerkstoff $-0,45 \text{ V(Fe}^{2+})$ → unedel – Normalpotential: $+0,8 \text{ V (Cr}_2\text{O}_3 \text{ Deckschicht)}$ – Ferromagnetisch und daher nicht MRT-kompatibel → nicht für Implantate aber für Geräte – Ferrit ist der Name des α-Mischkristalls von Eisenlegierungen	

Elektrochemische Spannungsreihe der reinen Metalle



Eisen-Kohlenstoff-Diagramm



Eigenschaften Nichtrostende ferritische Stähle/ martensitischer Stähle

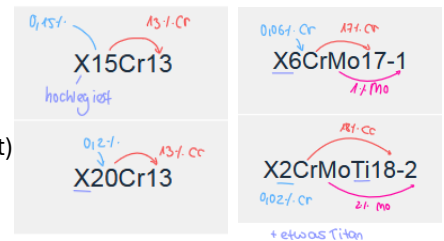
- Korrosionsbeständig: (mit Cr-Anteil > 12%) bildet stabile Oxidschicht (Schutzschicht - Passivschicht)
- Zerstören Passivschicht durch lokale mechanische Oberflächeneinwirkung (Ausbildung dünner Passivschicht in Sekunden, vollständige Passivschicht nach Stunden bis Tagen)
- Erhöhte Korrosion durch spezifische Umgebungsbedingungen, z.B. durch lokal erhöhte Chloridkonzentration
- Ausreichende - gute Kaltumformbarkeit
- Durch gute Polierbarkeit sehr gut zu reinigen und zu desinfizieren
- Stähle wie z.B. X90CrMoV18 (martensitischer Stahl) lassen sich gut härten → Schneidwerkzeuge
- Teilweise schweißbar

Anwendung

X15Cr13/X20Cr13: Chirurgische Instrumente, Sägen, Zangen

X6CrMo17-1: Scheren, Pinzetten, Dentaldrähte (geringere Festigkeit, hohe Verformbarkeit)

X2CrMoTi18-2: Chirurgische Instrumente, Bohrer, Schraubendreher



Austenitische Stähle

Biomedizinische Anforderungen (wichtige Übersicht)

Bezeichnung „Edelstahl“ nach DIN EN 10020

- Edelstähle sind Eisenwerkstoffe mit besonderen Eigenschaften (z. B. geringer Schwefel- und Phosphorgehalt)
- Hat keinen direkten Zusammenhang mit nichtrostendem oder austenitischem Stahl

Nichtrostende (ugs. rostfreie) Stähle mindestens 10,5 % (in der Praxis i.A. 12 %) Chromgehalt und höchstens 1,2 % Kohlenstoff

- Ausbildung einer korrosionsbeständigen Deckschicht
- Hat keinen direkten Zusammenhang mit Edelstählen oder austenitischem Stahl

Austenitische Stähle

- Stähle mit kfz-Gitter
- Fast alle kommerziell verfügbaren austenitischen Stähle sind Edelstähle und nichtrostend
- Es gibt aber auch austenitische Stähle die nicht „nichtrostend“ sind (z.B. X120Mn12)

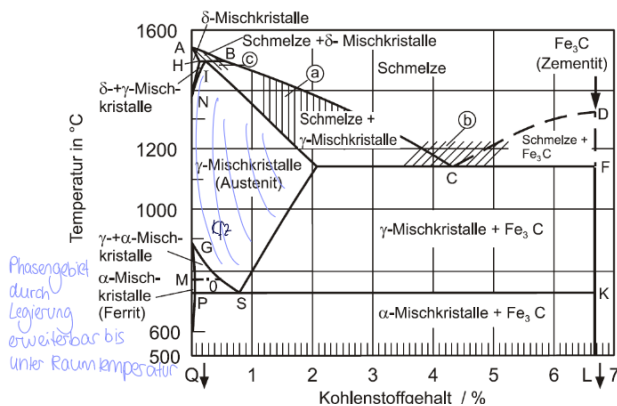
Übersicht austenitische Stähle (kfz) → wenig benutzt

Eigenschaften	physikalisch	- Dichte: $\rho \sim 7,85 \text{ g/cm}^3$ - Gitter: kfz	Ni → Allergie! *für X2CrNiMo18-15-3
	mechanisch*	- $E = 190\,000 \text{ MPa}$ - $R_p = 190 \text{ MPa}$ - Härte: 160 HV - $A_5 = 40 \%$ Bis 70% - $R_m = 490-690 \text{ MPa}$	
	Besonderheiten	- Gute Korrosionsbeständigkeit (Deckschicht) - Grundwerkstoff $-0,45 \text{ V (Fe}^{2+})$ - Normalpotential: $+0,8 \text{ V (Cr}_2\text{O}_3 \text{ Deckschicht)}$ - Nicht Ferromagnetisch und daher MRT-kompatibel - Bei Raumtemperatur nur in Legierung stabil (z.B. mit Cr oder Ni) - Die wichtigsten Austenitbildner sind Ni, C, Co, Mn und N - Austenit ist der Name des γ-Mischkristalls in Eisenlegierungen	

Eigenschaften nichtrostenden austenitischer Stähle: (unterschied zu ferritischen nichtrostenden Stählen)

- Korrosionsbeständig: mit einem Cr-Anteil > 12% (**fast ausschließl. > 17%**); bildet eine Oxidschicht (Schutzschicht - Passivschicht)
- Zerstören der Passivschicht durch lokale mechanische Oberflächeneinwirkung (Ausbildung dünner Passivschicht in Sekunden, vollständige Passivschicht nach Stunden bis Tagen)
- Erhöhte Korrosion durch spezifische Umgebungsbedingungen, wie z.B. lokal erhöhte Chloridkonzentration
- **Korrosionsbeständigkeit meist besser** als bei den ferritischen nichtrostenden Stählen
- **Gute bis sehr gute** Kaltumformbarkeit
- **Geringere Härte und Festigkeit** als bei den ferritischen nichtrostenden Stählen
- Durch gute Polierbarkeit sehr gut zu reinigen und zu desinfizieren

Eisen-Kohlenstoff-Diagramm



Festigkeit einiger austenitischer Stähle (ums mal gesehen zu haben)

Legierung	R_e / MPa	R_m / MPa	A_5 / %
nur wenn x davon steht 0,02% C X2CrNiMoN18-13-3 hochlegiert	300	600 – 800	40
15% Ni X2CrNiMoN18-15-3	190	490 – 690	40
24% Cr X4CrNiMnMo21-9-4	450	860	40
22% Cr X2CrNiMnMoN22-13-6	500	850 – 1050	35
17% Cr, kein Nickel X20CrMnMoSiN 17-11-3-1-N4 (geglüht)	827	827	40

Anwendung

X2CrNiMoN18-13-3: Kanülen

X2CrNiMoN18-15-3: permanente Implantate wie Schrauben (trotz Ni, v.a. in ärmeren Ländern)

X4CrNiMnMo21-9-4: chirurgische Instrumente

X2CrNiMnMoN22-13-6: Gelenke, Marknägeln, Fixationssysteme

X20CrMnMoSiN 17-11-3-1-N4 (geglüht): Neuentwicklung: Exot (besser Biokompatibel, da kein Ni)

Biokompatibilität nichtrostender austenitischer Stähle:

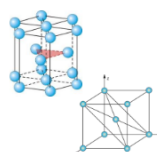
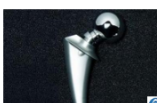
- Allergien (z.B. von Chrom oder Nickel) möglich
- Lockerungen von Hüftprothesen durch Sensibilisierungen (Immunantwort des Körpers nach Kontakt mit Fremdstoff) möglich
- Legierungselemente wie *Cr* und *Ni* können in Lösung gehen → Erhöhte Metallionenkonzentration im Blut, da Ionen in Lösung gehen

Titan

Gitterstruktur – Allotropie (allotrop)

RT → 882 °C Alpha-Titan **hdp**, 882 °C → 1668 °C Beta-Titan **krz**, 1668 °C → Schmelze

Übersicht Titan

Eigenschaften	physikalisch	– Dichte: $\rho \sim 4,51 \text{ g/cm}^3$ – Gitter: $T < 882^\circ\text{C}$ α- Titan hex – $T > 882^\circ\text{C}$ β- Titan krz	 
	mechanisch verleiht Titan	– $E = 115\,000 \text{ MPa}$ – $R_{p0,2} = 180 \text{ MPa}$ – Härte: 126 HV (gering) – Geringe Beimengungen an Sauerstoff erhöhen Festigkeit – Kombination von α- und β-Phasen durch Legierungselemente – beeinflussen Werkstoffeigenschaften	
Besonderheiten		– Höchste Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegenüber Säuren (Deckschicht) – Grundwerkstoff: $-1,63 \text{ V (Ti}^{2+})$ – Normalpotential: $+1,3 \text{ V (TiO}_2)$ – Deckschicht – Nicht ferromagnetisch und daher MRT-Kompatibilität 1.Ordnung	 

Ti1 (Grade 1) z.B. für chirurgische Implantate

Eigenschaft Titanlegierung

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> Hoher Korrosionswiderstand durch Deckschichtbildung Niedriger E-modul (im vgl. zu Stahl und Koballeg.) Geringes Spezifisches Gewicht bei hoher Festigkeit Formgedächtniseigenschaften als Ni-Ti-Leg | <ul style="list-style-type: none"> Geringe Härte → geringer Verschleißwiderstand Schlecht kaltumformbar Aufwändige spanende Bearbeitbarkeit Sehr schlecht schweißbar |
|--|--|

Anwendung + Kennwerte (ums mal gesehen zu haben)

- Sämtliche Endoprothesen (Außer Reibflächen) → **Knochenschrauben**
- Dentalimplantate, Stents
- Stützkonstruktionen für die Wirbelsäule
- Bandscheibenersatz
- Beschichtungen (z.B. Herzschrittmacher)
- OP-Bestecke: Klammern, Instrumente
- In Kombination mit Nickel Formgedächtnislegierungen (z.B. Ohrimplantate)

reines Titan

Legierung	R _e / MPa	R _m / MPa	E-Modul / GPa	A ₅ / %	Anwendung (Beispiel)
Grade 3 99,1% Ti	320	520	105	17	Zahnprothesen
Grade 4 94,0 % Ti	390	640	100-120	15	Zahnimplantate
Ti-6Al-4V	900	925	110-140	14	Nägel, Schrauben, permanente Implantate, Zahnimplantate
Ti-6Al-7Nb	800	900	110	10	Hüft- und Knieprothesen, Nägel, Schrauben, Platten
Ti-5Al-2,5Fe	780	860	110	25	
Ti-15Mo	483	690	78	20	
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	500-1280	530-1360	55	9-20	In Entwicklung

Biokompatibilität

- Voraussetzung ist eine reine, stabile TiO₂ Schicht
- bei rauer Oberflächenstruktur (>22mym) entsteht messbare Bindung zwischen Titan und Knochen
- Knochenwachstum bei Oberflächen (glatt und porös) aus TiAlV-Legierungen

Nitinol (Nickel – Titan – Legierung)

- geht nach Verformung durch Erwärmung in seinen Urzustand zurück durch Einweg-, Zweiwegeffekt oder Pseudoelastizität

Einweg-Effekt

Belastung bei RT → verformt sich bleibend → Wärmebehandlung T > A_r → ursprüngliche Gestalt (Umklappvorgang bei Plastischer Verformung, nicht Versetzungsbewegung)

Zweiweg-Effekt

Erwärmung → Verformung → Abkühlung → ursprüngliche Gestalt

Pseudoelastizität

Belasten bei RT → Verformung → Entlastung → ursprüngliche Gestalt

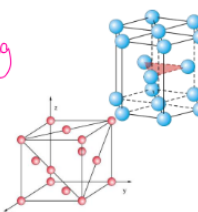
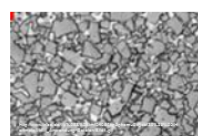
Kobaltlegierung

Gitterstruktur Kobalt – Allotropie

RT → 417 °C Alpha-Kobalt **hdp** (← schnelles Abkühlen durch Legierungselemente), 417 °C → 1492 °C Beta-Kobalt **kfz**, 1492 °C → Schmelze

Übersicht

Eigenschaften	physikalisch	- Dichte: $\rho \sim 8,90 \text{ g/cm}^3$ - Gitter: Ebenfalls wie Titan allotrop T < 400°C: α-Kobalt (hex) T > 400°C: β-Kobalt (kfz)
	mechanisch*	- E = 215 000 MPa - R_{p0,2} = 830 MPa - Härte: 395 HV - Mechanische Eigenschaften abhängig von Karbidverteilung und Korngröße
Besonderheiten		- Unedles Element (ausreichende Korrosionsbeständigkeit durch legieren) - Grundwerkstoff -0,277 V (Co²⁺) - Normalpotential +0,24 V (CoCr-Leg.) - Reines Kobalt ist nicht MRT-Kompatibel (ferromagnetisch) / CoCr-Legierungen sind MRT-kompatibel - In der Medizintechnik stets in Legierung



*CoCr28Mo

Eigenschaften & Biokompatibilität

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> Hochfest, widerstandsfähig, abriebfest, langzeitstabil Geringerer Verschleiß als andere Implantate | <ul style="list-style-type: none"> CoCrNi-Legierungen korrodieren in biologischem Milieu Implantatversagen → hohe Freisetzung von Partikeln und Metallionen Cr- und Ni-Ionen müssen über Niere ausgeschieden werden, kontraindiziert bei Nierenschäden |
|---|---|

Anwendungen

CoCrMo (Gusslegierung): Gelenkersatz für Hüft-, Knie-, Ellbogen-, Schulter-, Knöchel- und Fingergelenke, Knochenplatten und -schrauben, künstliche Herzklappen

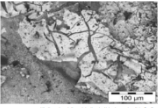
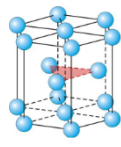
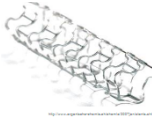
CoCrMo (Schmiedelegierung): Gelenkersatz

CoCrWNi (Schmiedelegierung): Gelenkersatz, Herzklappen, Drähte, Chirurgische Instrumente

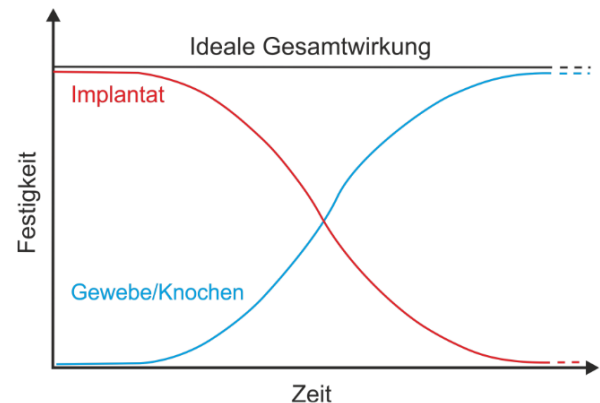
CoNiCrMo (Schmiedelegierung): Hüftgelenkschäfte

Magnesium

Übersicht.

Eigenschaften	physikalisch	- Dichte: $\rho \sim 1,74 \text{ g/cm}^3$ Leichtmetallgitter - Gitter: hex	   *WE43 (Mg-4%Y-3%Zr-0.5%Zn) Magnesiumlegierung für Stents
	mechanisch*	$E = 44\,000 \text{ MPa}$ $A_5 = 2 \%$ $R_{p0.2} = 170 \text{ MPa}$ $R_m = 220 \text{ MPa}$ - Härte: 75 HV - Gute Dämpfungseigenschaften - gutes Festigkeits-Gewichts-Verhältnis, insbesondere in Legierung	
	Besonderheiten	- Sehr schlechte Korrosionsbeständigkeit in Wasser oder anderen korrosiven Medien - Grundwerkstoff: $-2,37 \text{ V (Mg}^{2+})$ - Bildet mit Sauerstoff Schutzschicht aus - MRT-kompatibel - Natürlich im Menschen enthalten ($\sim 30 \text{ g Mg}$ bei 70 kg Körpergewicht)	

Kurzzeitimplantate aus Mg-Legierungen: (mal gesehen)



Korrosionseigenschaften

- sehr unedles Grundmaterial
- Reaktion in Wasser zu Magnesiumhydroxid und Wasserstoff
- Poröse Schutzschicht → kein dauerhafter Korrosionsschutz**
- Mg, Al und Zn Zusätze verbessern die Korrosionsbeständigkeit erheblich**

Bioresorbierbare Implantate

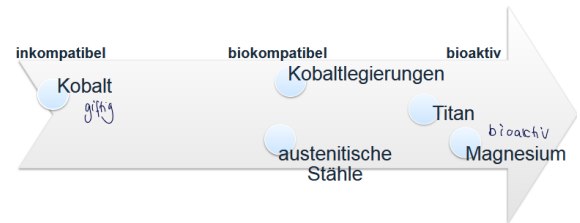
- Bioverträglich, biodegradierbar → mit der Zeit vom Körper ausgeschieden (Schrauben, Stents)
- Können Basis für nachwachsendes Körpergewebe bilden, z.B. Knochengewebe
- Einstellbare Degradations-/Abbauraten (bspw. auf Knochenwachstum durch Legierung)
- Dichte und Festigkeitsanpassungen an umliegendes Gewebe durch Legierung
- Magnesiumhydroxid wirkt im Körper osteoproliferativ
- Wasserstoffbildung → Wasserstofftaschen (bei großen Implantaten) → Verlust der Stützwirkung

(Zukünftige) Anwendung

- Stents, Stützgeflechte
- Knochenimplantate, Knochenschrauben, -platten, -nägel, ...
- Magnesiumschwämme als Knochenersatz
- Als Drug Delivery System, zur kontinuierlichen Freisetzung von Wirkstoffen
- Metallische Gläser (z.B. $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$) für noch besserem Abbau im Körper ohne Wasserstoffbildung

Werkstoffvergleich

	Ferritischer Stahl weich	Ferritischer Stahl hart	Aust. Stahl	Titan/ Ti- Leg.	CoCr-Leg.	Magnesium
R _e [MPa]	260	600	190 – 400	320 – 900	310 – 1520	170
R _m [MPa]	450	1100	490 – 1000	520 – 925	650 – 2000	220
E-Modul [GPa]	210	210	190	55-140	220-234	44
Harte [HV]	160 – 300	225 – 600	160	126 – 330	250 – 700	75
A ₅ [%]	20	5	60	25 – 10	20 – 2	2
Umformvermögen	Gut	Schlecht	Sehr gut bis gut	Schlecht	Ausreichend	Schlecht
Schweißver- mögen	Sehr gut bis aufwendig	-	Sehr gut bis aufwendig	Aufwendig	Aufwendig	Aufwendig
Korrosionsbest.	Gut	Gut	Gut bis sehr gut	Überragend	Sehr gut	Schlecht bis sehr schlecht
MRT-tauglich	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja (in Legierung)	Ja 
Verträglichkeit	Sensibili- sierung & Allergien (Ni/ Cr)	Sensibili- sierung & Allergien (Ni/ Cr)	Sensibili- sierung & Allergien (Ni/ Cr)	Sehr gut	Allergien, teilweise toxisch	Sehr gut 
Biokompatibilität	-	-	Bioinert	Bioaktiv	Biotolerant	Stark Bioaktiv



Anwendung	Metalle
Osteosynthese, Gelenkersatz	Austenitische Stähle Titan und Ti-Legierungen Co-Cr-Legierungen
Dentalchirurgie	Titan und Ti-Legierungen Co-Cr-Legierungen Austenitische Stähle
Gefäßchirurgie	Co-Cr-Legierungen Ni-Ti-Legierungen Mg-Legierungen
Chirurgische Instrumente	Ferritische, martensitische u. austenitische Stähle Titanlegierungen

Reaktion auf Metallimplantate

- Bioverträglichkeit steht bei Langzeitimplantaten im Vordergrund
- Komplikationen sind selten, aber möglich (Allergie/Entzündung, Wucherung, Abrieb und Entzündung, Knochenverlust, Implantatslockerung und -fraktur)

Implantatwerkstoff: Austenitischer Stahl

- Nicht frei von Korrosion (trotz hoher Reinheit) → Reibung, Freisetzung löslicher Produkte
- Allergien
- hohen mechanischen Anforderungen direkt nach der Operation bietet Stahl als Osteosynthesematerial Vorteile

Implantatwerkstoff: Titan

- Reintitan nahezu korrosionsresistent
- Reintitan hohe Verträglichkeit
- Titanallergien nicht existent
- Titan nichtmagnetisch → MRT-Aufnahmen geeignet
- Komplikation treten typischerweise in Form postoperative Infektionen auf

Implantatwerkstoff: Kobalt

- Metallgleitpaarungen setzen zusätzlich Chrom- und Kobaltionen frei → höhere Konzentrationen sind zytotoxisch
- Verfärbungen und lokale Wasseransammlungen in Implantatnähe
- In hohen Serumkonzentrationen sind sie auch organotoxisch
- Grenzwert Co-Konzentration: 7 µg/l

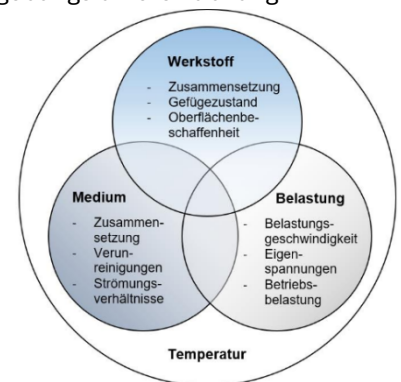
Korrosion

„Unerwünschte, von der Oberfläche ausgehende chemische, physikalisch-chemische oder elektrochemische Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung. Ist eine Systemeigenschaft, welche von Umgebungsfaktoren abhängt.“

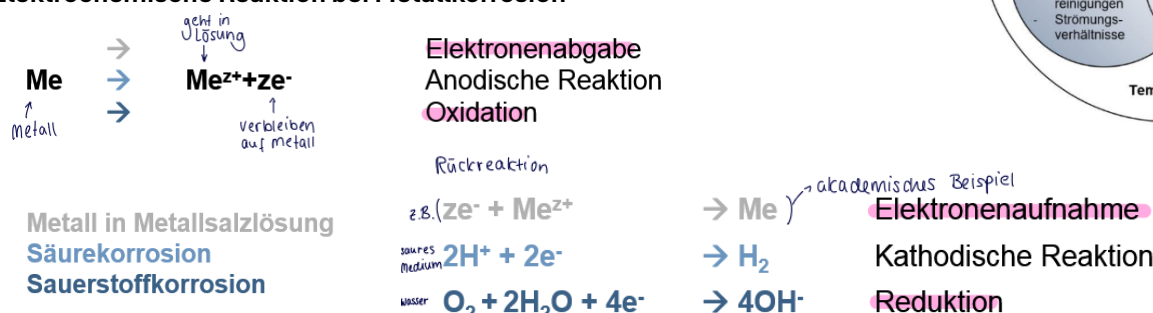
Elektrochemische Korrosion

Elektrochemische Korrosion bei Metallen: Entsteht, wenn ein **Elektrolyt und/ oder:**

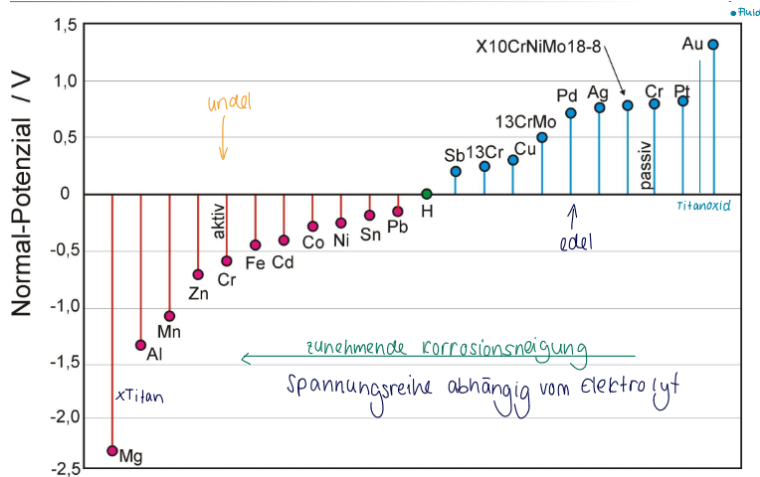
- mindestens 2 unterschiedlich edle Metalle
 - unterschiedliche Werkstoffzustände
 - ein Konzentrationsgradient im Elektrolyten
- ... vorliegt



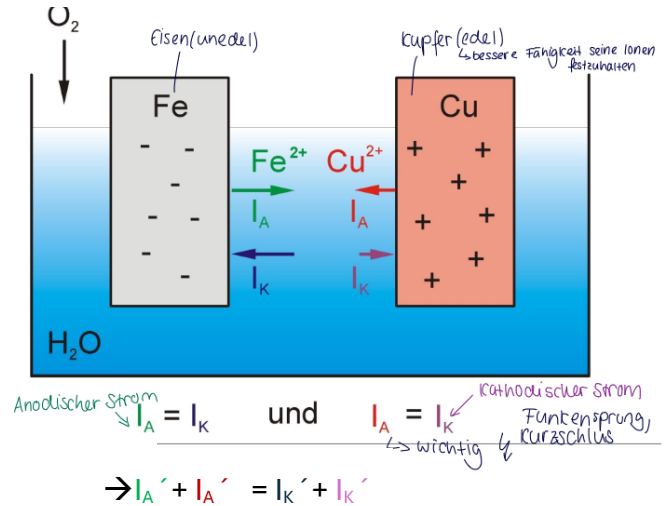
Elektrochemische Reaktion bei Metallkorrosion



Elektrochemische Spannungsreihe der reinen Metalle (Wichtig!)

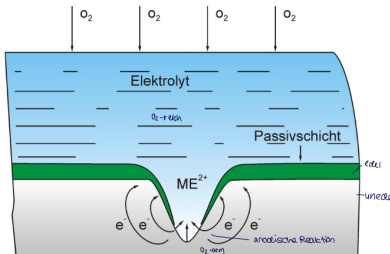


Kontaktkorrosion (mal gesehen)



Kontaktkorrosion/Lochkorrosion

- Verletzung der edlen Deckschicht an Rissgrund (Pitting, Reibung...)
- in aggressivem Medium kommt es nicht schnell genug zur Neubildung (repassivierung) der Deckschicht
- → fortschreitende Korrosion am Rissgrund



Reibkorrosion

- bei Metall - Metall Gleitpaarungen, modulare Implantate und Verschraubungen
- Durch den Reibkontakt werden kleine Metallpartikel aus der Oberfläche herausgerissen
- lokale Zerstörung des Passivfilms führt zur beschleunigten Korrosion
- (Titan ist reibkorrosionsanfällig)

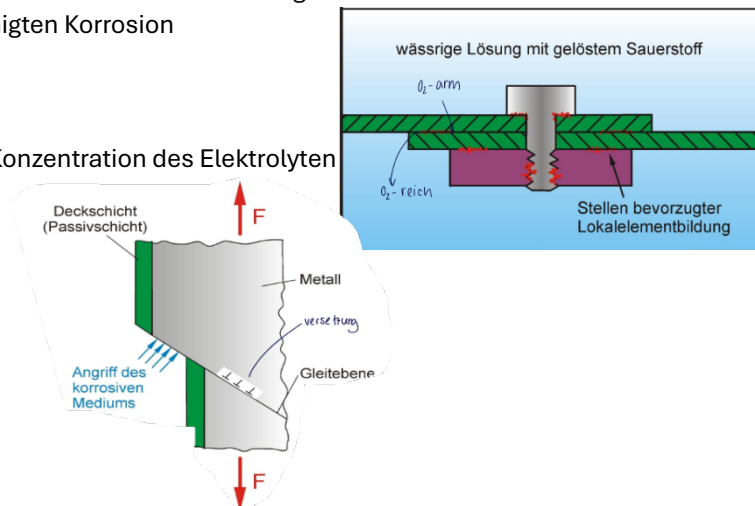
Korrosion einer Schraubenverbindung/Spaltkorrosion

- Spaltkorrosion ausgelöst durch unterschiedliche O_2 Konzentration des Elektrolyten

Spannungsrissskorrosion

Durch:

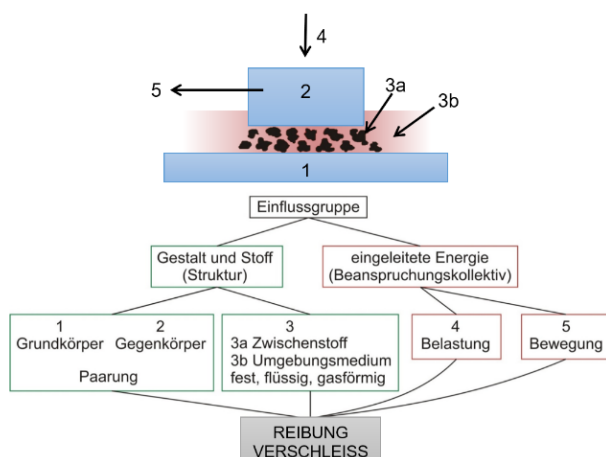
- Empfindlicher Werkstoff (Deckschicht)
- Materialspezifischer Elektrolyt
- Zugspannungen (lokal $\sigma < \sigma_c$)
- → Aufreißen der Deckschicht durch pl. Verformung



Verschleiß

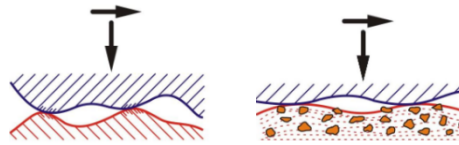
„mechanischer Einwirkung, d.h. unter Einwirkung von Kräften und Relativbewegungen“

Reibung und Verschleiß sind eine Systemeigenschaft, keine Werkstoffkenngröße → Tribosystem



Verschleißarten

- Bauteil-Bauteil
- Bauteil-Abrasivstoff / Festkörper-Festkörper

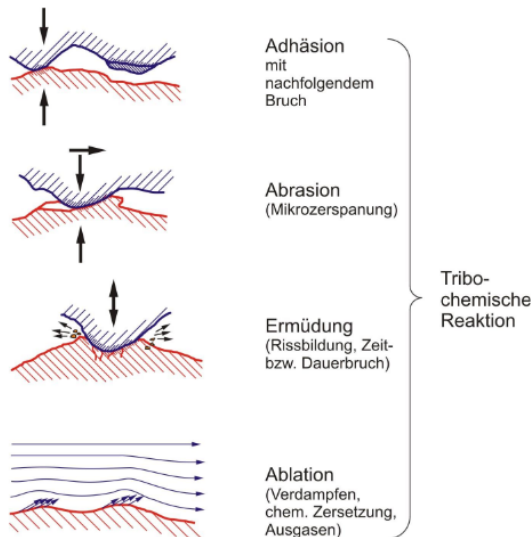


Verschleißmechanismen

→ bringen Reaktion des Werkstoffs auf das aufgeprägte Beanspruchungskollektiv zum Ausdruck

→ Alle Prozesse können überlagert auftreten

- **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)**



Gleitpaarungen von Hüftendoprothesen (ums mal gesehen zu haben)

UHMWPE-Metall Gleitpaarung

[Studienarbeit Friedrich]

- Kugelköpfe aus CoCrMo-Guss- und Schmiedelegerungen
- Pfannen aus UHMWPE
- Verschleißdicke etwa **200 µm** pro Jahr im UHMWPE*

UHMWPE-Keramik Gleitpaarung

- Kugelkopf aus Aluminiumoxidkeramiken oder Zirkonkeramik
- Pfanne aus UHMWPE
- Verschleißdicke etwa **100 µm** pro Jahr im UHMWPE*

Metall-Metall Gleitpaarung

- Kugelkopf aus CoCrNiMoFe-Schmiedelegerung und CoCrMo-Gusslegierungen
- Beide Gleitflächen aus demselben Material
- Verschleißdicke etwa **10 µm** pro Jahr*
- **Problematisch:** sehr feiner Metallabrieb und Freisetzung von Metallionen in den Stoffwechsel

Keramik-Keramik Gleitpaarung

- Beide Gleitpartner aus Aluminiumoxidkeramik
- extrem geringe Verschleißdicke von etwa **5 µm** pro Jahr*
- Abriebpartikel haben gegenüber dem Abrieb anderer Gleitpaarungen geringere Abwehrreaktionen des Körpers zur Folge
- Einbau erfordert wegen des spröden Materials besondere Sorgfalt !

* Durchschnittswerte

Polymere

Basiswissen Polymere

Allgemein

Kunststoffe" und „Polymere“: Jeder Kunststoff ist ein Polymer, aber nicht jedes Polymer ist ein Kunststoff.

Polymere sind organische Makromoleküle, die aus linear und verzweigten Molekülketten aus gleichen oder gleichartigen Einheiten (Monomeren) aufgebaut sind.

Klassifikation ...

... nach Herkunft

Biopolymere: Von Lebewesen erzeugte Makromoleküle, Proteine, Polynukleinsäure (DNA, RNA), Polysaccharide, ...

Synthetische Polymere: Chemisch erzeugte Polymere (z.B. Polyethylen, Polyamid, Plexiglas)

Halb-synthetische Polymere: natürliche Polymere, die chemisch modifiziert wurden (z.B. Stärkederivate, Proteinderivate)

... nach Abbaubarkeit

Biologisch abbaubar: Polymilchsäuren (PLA), Polyhydroxyalkanoate (PHA), regenerierte Cellulose, Stärke, lineare Polyester

Nicht-biologisch-abbaubar (aber chemisch): Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) → Plastikmüllproblem

Physikochemische Eigenschaften

Thermoplaste

- Werden beim Erhitzen weich und beim Wiederabkühlen hart (reversibel)
- Werden meist für Verpackungen verwendet (Plastiktüten, -folien, -behälter, Stühle, Tische, Amaturenbrett, Spritzen)
- Bestehen aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polyvinylchlorid (PVC)
- Recycling: einfach einschmelzen

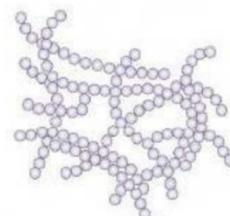
Elastomere

- Können gestreckt oder gestaucht werden und kehren in ihre ursprüngliche Form zurück
- Gute Witterungs- und Alterungsbeständigkeit
- Bestehen aus Kautschuk, Polyurethanen (PU) und Silikon
- Vielfältige Verwendung
- Schwer zu bearbeiten und recyceln

Duroplaste (Duromere)

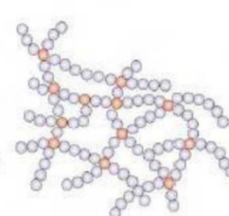
- Bleiben hart, nachdem sie in Form gebracht wurden
- Räumlich vernetzt → nicht mehr löslich
- Bestehen aus Polyurethanen (PU), Phenoplasten oder Polyesterharzen
- Bei hohen Temperaturen beständig
- Meist verwendet bei Elektroinstallation, Lacke und Oberflächenbeschichtungen
- Alle Kunstharze sind Duroplaste

Thermoplaste



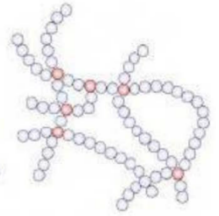
nur physikalische Bindungen

Duroplaste



stark chemisch vernetzte Kettenmoleküle

Elastomere



schwach chemisch vernetzte Kettenmoleküle

Polymerisation

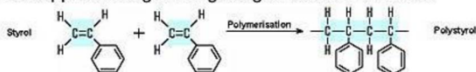
Kettenwachstumsreaktion

- Addition von Monomer-Molekül an aktives Polymermolekül
- Kettenabbruch, wenn zwei Ketten miteinander reagieren
- Beispiel: Radikalische Polymerisation

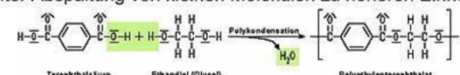
Stufenwachstumsreaktion

- Aufbau von Polymerketten erfolgt stufenweise
- Wachsende Ketten können miteinander reagieren, ohne dass es zu einem Abbruch kommt.
- Beispiel: Polykondensation und Polyaddition

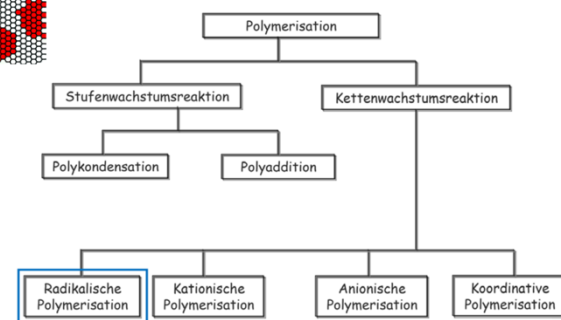
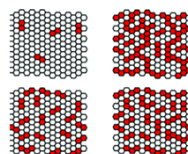
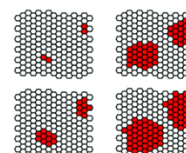
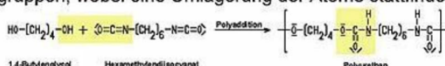
Bei der Polymerisation wachsen Moleküle unter Auflösung der C=C-Doppelbindung zu langkettigen Riesenmolekülen:



Bei der **Polykondensation** verknüpfen sich zwei Molekülsorten unter Abspaltung von kleinen Molekülen zu höheren Einheiten:



Bei der **Polyaddition** verbinden sich die Monomere an ihren Endgruppen, wobei eine Umlagerung der Atome stattfindet:



Aufbau von Polymeren

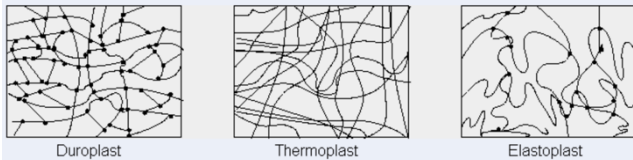
- Kettenaufbau aus Monomern
- Hochselektive Reaktion der Monomere erforderlich
- Polymere sind polydispers (unterschiedlich lang)
- Meist teilkristalline oder amorphe Strukturen
- (niedermolekulare Strukturen können vollständig auskristallisieren)

Materielle Eigenschaften

Kettenlänge Alkane und PE	Aggregatzustand / Eigenschaften	Anwendung
1-4	Gasförmig, brennbar	Gasflaschen
5-11	Flüssig, brennbar	Benzin
16-25	flüssig, hochviskos	Öl, Fett
25-50	wachsartig	Paraffinwachs, Kerzen
50-1000	Fest, klebrig	Kleber, Beschichtungen
1000-5000	fest, mechanisch belastbar	PE-Flaschen, Becher
3-6 *10 ⁵	Fest, teilkristallin	Fasern

Grundlagen

- Amorphe Polymere: unterhalb T_{Glas} : glasartig, spröde – oberhalb T_{Glas} : wachs- honigartig
- schlechte Löslichkeit und Mischbarkeit aufgrund entropischer Effekte
- unvernetzte Polymere (Thermoplaste): mehrfach umformbar und recyclebar
- eng vernetzte Polymere (Duroplaste): nach Ausbildung nur noch spanend bearbeitbar
- weitmaschig vernetzte Polymere (Elastomere): Vernetzungstellen chemischer oder physikalischer Natur



Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen

- Aus cellulosereichen, stärke- und ölhaltigen Pflanzen
- Verwendung meist in Verpackungen (Folien)
- Können auch nicht ökologisch abbaubar sein.
- Vielfältige Struktur motive: neuartige Polymere mit besonderen Eigenschaften.

Pro

- Reduzierung Treibhausgasemissionen
- Erneuerbare Ressourcen binden CO₂ → verbesserter Fußabdruck
- Wirtschaftswachstum

Contra

- Gefahr von Versauerung von Böden
- Steigender Flächenbedarf
- Konkurrenz mit Abbaufeldern von Nahrungsmitteln
- Noch erschwertes Recycling (unzureichende Sortierung)

Grundlegendes zu Polymeren (in der Medizintechnik)

Vorteile für die Medizintechnik

Mechanische Eigenschaften

- Flexibilität, Dehnbarkeit, Dämpfungsverhalten, gewichtsspezifische Festigkeit, Gleitverhalten

Optische Eigenschaften

- Transparenz möglich, röntgendurchsichtig

Chemische / Physikalische Eigenschaften

- Bio- / Hämo-Kompatibilität, keine elektrische Polwirkung, keine Korrosion, niedrigeres Gewicht, Wasseraufnahme
- Degradierbarkeit / Resorbierbarkeit möglich

Strukturelle Eigenschaften

- Permeabilität, relativ geringe Dichte

Weitere positive Eigenschaften

- Kostengünstig, hygienische Gründe (Sterilität bei Einmalverwendung), Verarbeitbarkeit, Kombinationsfähigkeit

Nachteile für die Medizintechnik

Mechanische Eigenschaften

- volumenspezifische Festigkeit

Optische Eigenschaften

- In vielen bildgebenden Verfahren nicht sichtbar (Röntgen, Ultraschall)

Chemische / Physikalische Eigenschaften

- Begrenzt degradationsstabil
- u.U. problematisch zu sterilisieren

Weitere negative Eigenschaften

- nur begrenzt wiederverwendbar / resterilisierbar, Abfallproblematik

Einsatzgebiete für die Medizintechnik

Hygienischer Bereich

- Windeln
- OP-Abdeckung
- Verbandabdeckung
- Untersuchungshandschuhe
- Sterilverpackung

Therapeutischer Bereich

- Spritzen, Kanülen
- Schläuche
- Blutbehälter
- Urinauffangbehälter
- Orthopädische Mittel

Implantate

- Hilfsmittel: Nahtmaterial, Osteosynthese, Knochendefektfüllung
- Funktionale Prothese: Bänder, Gelenke, Blutgefäße, Herzklappen, Trachea, ...
- Plastische Chirurgie: Brust, Ohr, Nase
- Biohybride Organe: Blutgefäßersatz, Pankreas, Leber, Trachea, Herzklappen
- Regenerationsmedizin: Zellträger, Matrices

Definitionen

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

- Spaltung von Molekülketten
- Abnahme der Molekülmasse
- 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 = geringes Ausmaß von oder fehlende Wechselwirkung zwischen Kunststoff und biologischem Milieu

Resorbierbare Materialien:

Synthetische Materialien → Kunststoffe, s. Vorlesung Polymersynthese

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

Natürliche Polymere (Biobased Polymers)

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

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.

Medizinprodukt = Einzeln oder miteinander verbunden verwendete Instrumente, Apparate, Geräte, Implantate, Software, Reagenzien, Materialien oder andere Gegenstände zur Diagnose, Verhütung, Vorhersage, Überwachung, Behandlung oder Linderung von Krankheiten, Verletzungen oder Behinderungen, deren Wirkung nicht metabolisch, immunologisch oder pharmakologisch erreicht wird.

Implantat = Ein in den Körper eingesetztes künstliches Material.

Synthetische Polymere (in der Medizintechnik)

Polyamid (PA)

Eigenschaften: Hohe Feuchtaufnahme (hohe in vivo Degradation), geringe Biostabilität (Kurzzeitimplantate). Schmelzpunkt ca. 240 °C, Glasübergang 50-60°C.

Verarbeitung: Extrusion

Anwendung: Kurzzeitanwendung, Schlauchsysteme und Nähfäden.

Polyethylenterephthalat (PET)

Eigenschaften: hohe Reißfestigkeit, mäßige Querempfindlichkeit, Langzeitstabil, Kriechbeständig, Texturierung möglich (erhöht Dehnbarkeit). E-Modul 4,5, geringe Kristallinität

Verarbeitung: Schmelzspinnen (Fasern), Blasextrusion (Folien)

Verwendung: Gefäßersatz (fast Ausschließlich)

Polyethylen (PE) / Polypropylen (PP)

Eigenschaften: Biokompatibel, Gewebeverträglich, Biostabil, Gutes Verschleißverhalten und geringe Reibung. Starke Kriechneigung, Knickempfindlich

Verarbeitung: -Verpressen + mechanische Nachbearbeitung, -Spritzguss, Schmelzextrusion, Gelspinning-Verfahren

Verwendung: Gelenkersatz, Netze...

UHMWPE (Ultrahochmolekulares Polyethylen):

Eigenschaften ähnlich zu PE → Besonders Formstabil und verschleißfest, hochkristallin

Polytetrafluorethylen (PTFE) (teflon)

Eigenschaften: chemisch stabil, hydrophob, biologisch inert (kein Einwachsen), geringe Grenzflächenspannung (geringe Thrombogenität), gute Gewebe- und Blutverträglichkeit. Sehr Kriechanfällig, hohe Kristallinität.

Verarbeitung: Pastenextrusion, Sintern, Strecken

Verwendung: Gefäßprothesen bis 6mm, Katheter

Polyurethan (PUR)

Eigenschaften: Einstellbare Härte und Dehnbarkeit, Blut- und Gewebeverträglich, Thrombogenität beeinflussbar, hohe Reißdehnung, in-vivo Abbau möglich

Verarbeitung: Extrusion, Spritzguss, Vliesstoffherstellung

Verwendung: Einmalartikel, Kondome, Hirnhautersatz

Polycarbonat (PC)

Eigenschaften: Biokompatibel, Biostabil, weitgehend Amorph und Transparent, hart und spröde

Verarbeitung: Spritzguss, Extrusion oder aus Lösung

Verwendung: Membranen, Gehäuse, mechanisch belastete Teile

Polysiloxane (Silikone)

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

Eigenschaften: mechanisch abhängig von Vernetzungsgrad und Füllstoff, prinzipiell aber gering. Schlechte Blutverträglichkeit durch Füllstoffe

Verarbeitung: Kalt-Extrusion + Vernetzung unter Hitze, Heißeextrusion, Spritzguss

Verwendung: Implantate, Katheter, Schläuche

Polyetherketone (PEEK)

Eigenschaften: hohe Festigkeit, Steifigkeit und Dimensionsstabilität, geringe Reibung und Verschleiß, Biokompatibel, Röntgentransparent, Sterilisierbar, sehr Beständig (außer UV)

Verarbeitung: Extrusion, Spritzgießen, Formpressen

Verwendung: Implantate, Gehäuse

Polysulfon (PSU)

Eigenschaften: Wie bei PEEK

Polymethylmethacrylat (PMMA)

Eigenschaften: Zweikomponentenmaterial (Binder und Härter), Biokompatibel und Stabil, Monomer Toxisch!

Verarbeitung: Polymerisation in situ oder kurz vor Anwendung, Aushärtung (exotherm bis 100°C)

Verwendung: Knochenzement, plastische Chirurgie, Schädelabdeckungen

Als Variante Poly-Hydroxyethylmethacrylat (Poly-HEMA), Billig und hydrophil, Reaktionsgespritzt als Kontaktlinsen

Poly-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

Eigenschaften: sehr hydrophil, Hydrogel, Wasseranteil < 40%, geringe Proteinbindung, billig, wenig Luftdurchlässig

Verarbeitung: Rotationsgießen

Anwendung: weiche Kontaktlinsen, Zahnfüllstoffe

Verformungs- und Fließeigenschaften (Rheologie)

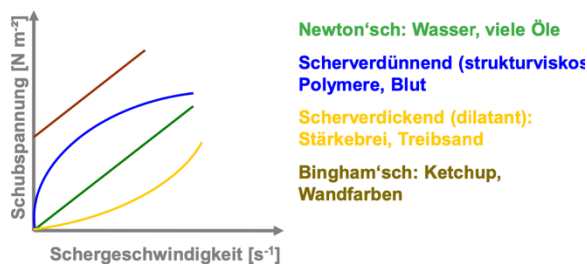
Viskosität η stellt Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ dar (Newtonsches Viskositätsgesetz).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Nicht Newton'sche Flüssigkeiten

... sind abhängig von der Schergeschwindigkeit

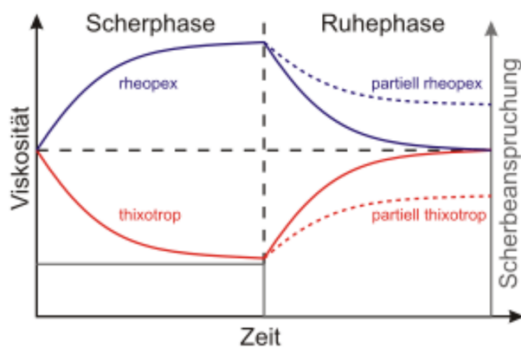
Bei Polymeren lösen sich die Kettenverschlaufungen und können bei hohen Scherraten nicht ausreichend schnell neu gebildet werden.



... sind abhängig von Dauer der mechanischen Belastung

Thixotrop: Synovialflüssigkeit, Hyaluronsäure-Wasser-Lösungen, Ketchup

Rheopex: Solen, Gips-Wasser-Suspensionen, p-Methacrylsäure-Wasser-Lösungen



Viskoelastizität von Polymerschmelzen

- Polymerschmelzen zeigen einen elastischen und einen viskosen Anteil
- Abhängig von Zeit, Frequenz und Temperatur
- Modelle: Elastische Federn und viskose Dämpfer
- Viskoelastizität basiert auf Verschlaufungen und Entropieeffekten

Polymersynthese und -herstellung

Polyreaktionen und Verfahren

Polyreaktionen & Verfahren Zum Teil stark exotherme und selbstbeschleunigende Verläufe. Ohne entsprechende Wärmeabfuhr Explosionsgefahr!

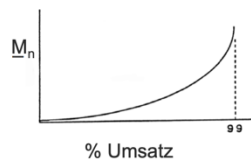
- Massepolymerisation (bulk): Ohne Zusätze meist in eigener Schmelze
- Lösungspolymerisation: Monomer und Polymer in Lösemittel gelöst
- Fällungspolymerisation: Monomer gelöst, Polymer fällt aus
- Suspensionspolymerisation: Monomer durch Stabilisator in Wasser gelöst, Polymer fällt aus
- Emulsionspolymerisation: Monomer durch Emulgator in Wasser gelöst, Polymer fällt aus
- Gasphasenpolymerisation: Gasförmiges Monomer, Polymer als Partikel in Gas gehalten (Wirbelbett)

Reaktionstypen zur Herstellung von Polymeren

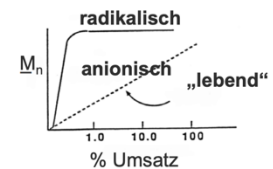
Polymerisationsgrad hängt von Umsatz ab!!!

Molekulargewicht steigt schnell stark an

Stufenwachstum



Kettenwachstum



Radikalische Polymerisation

Braucht ungesättigte Monomere (Meist Doppelbindung) und ein Starter (Radikal, z.B. AIBN) und anschließendes Kettenwachstum. Abbruch durch Rekombination (der Radikalketten mit sich selbst)

Koordinationspolymerisation

Problem, dass Polymere bestimmte Restgruppen haben, welche bestimmte Ordnung haben sollten (isotaktisch). Dieses Verfahren ordnet Moleküle richtig an (Kopf-Kopf oder Kopf-Schwanz Verbindung). Hier meist Isotaktische Anordnung. Katalysator meist koordinativ am Kettenende (keine Kovalente Bindung)

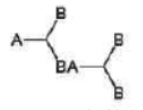
Anionische Polymerisation

Ohne Abbruchreaktion möglich → bis zum vollständigen Verbrauch der Monomere. Dadurch schrittweise Herstellung von Multiblock-Copolymeren möglich. Starter durch Metallorganische Verbindungen

Polykondensation

Stufenwachstumsreaktion, welche am Ende hohe Molekulargewichte erreichen. Braucht hohe Monomerreinheit. Verläuft unter Abspaltung kleiner Moleküle, die abgeführt werden müssen.

Meist Typ A-B oder zwei Monomere vom Typ AA und BB werden gebildet, z.B. Polyamide, Polyester, Silikone, Phenolharz



Hyperververzweigte Polymere

Aus AB₂ Monomeren, hohe Biokompatibilität, aber geringe Festigkeit und Viskosität, da kaum Verschlaufungen möglich sind (Gewebe Kleber, Nanokapseln)

Polyaddition

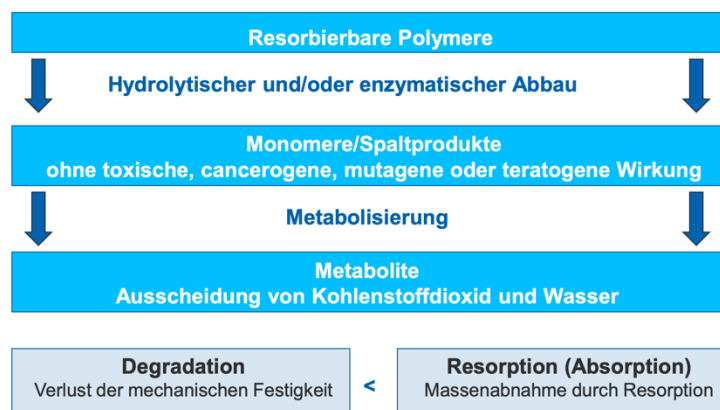
Stufenreaktion zur Herstellung von Polyurethan/(schäumen)

Nucleophile Addition unter Protonentransfer. Monomere brauchen mindestens zwei funktionelle Gruppen. Keine Abspaltung von kleinen Molekülen.

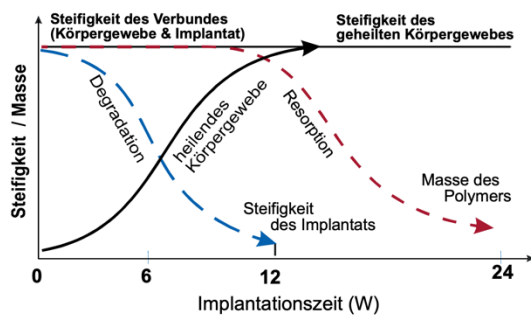
Modifizieren und Optimieren der Polymereigenschaften

- Polymerdesign
 - Copolymerisation, Blockcopolymerisation
 - Polymeranaloge Reaktionen
 - Pfropfcopolymerisation (Grafting)
- Mischen von Polymeren (Polymerblends)
 - Domänenbildung unverträglicher Polymere
 - Weichmacher
- Einarbeiten von Additiven und Füllstoffen (Compounds, Composites)
 - Verbundwerkstoffe
 - Funktionalisierung (Antimikrobiell, Röntgenopak, Drug-delivery)
- Oberflächenmodifikation polymerbasierter Bauteile
 - Plasma, CVD, PVD

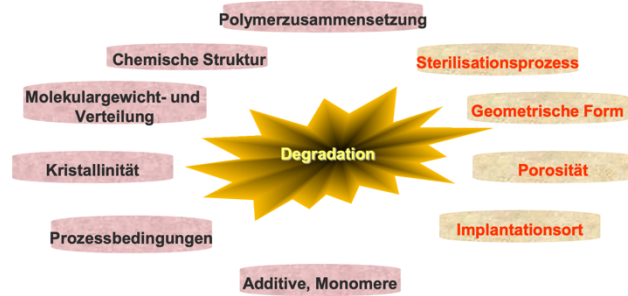
Resorbierbare Polymere



Degradation und Resorption



Einflussfaktoren



Nachteile der resorbierbaren Homopolymere

PGA	Hohe Biegesteifigkeit, hohe Schmelztemperatur, sehr hydrolyseempfindlich
PLLA	Hohe Biegesteifigkeit, hochkristalline Bereiche degradieren sehr langsam. Geringe Querfestigkeit.
PDLLA	amorph, nur bis ~ 40 °C mechanisch belastbar. Bei Anwesenheit von Monomer im Polymer Quellung.
PDO	Nur mäßige Querfestigkeit. Extrem sensibel bei thermoplastischer Verarbeitung. Degradationsprofil stark v. Herstellprozess abhängig
PCL	Extrem langsame Degradation und Resorption. Schmelzpunkt problematisch für EO-Sterilisation und Transport.
PTMC	Da amorph und $T_g \sim -15$ °C keine mechanische Stabilität bei RT.

- Wunsch nach Kombination der Eigenschaften
- Lösung durch Copolymerisation (Polymerdesign)

Prinzip

Hydrolytischer und/oder Enzymatischer Abbau in Monomere und Spaltprodukte, Metabolisierung und Ausscheidung (CO₂ und H₂O). Die Spaltprodukte dürfen nicht Mutagen etc. sein.

(Degradation nur Verlust mechanischer Eigenschaften, Resorption mit Masseabnahme verbunden)

Vorteile: Zweiter Eingriff entfällt, Selbstheilung wird unterstützt, ermöglicht Drug-Delivering-Systeme

Nachteile: Schwierige Herstellung und Einstellung der Degradationsgeschwindigkeit

Beispielpolymere

Polylactid: sehr langsame Biodegradation, Hohes Molekulargewicht steigert Festigkeit und senkt Bruchdehnung

Polyglycolid: Schnelle degradation, langsame Resorption (nahtmaterial)

Polydioxanon: Stark el. Dehnbar, mittlere Degradationszeit, geringe mechanische Festigkeit

Poly-ε-Caprolacton: sehr langsam degradierend, Drug delivering System

Polytrimethylencarbonat: vollständig amorph, langsame Degradation, niedrige Festigkeit

Blends, Copolymere und Compounds

Blends

Für Eigenschaftskombinationen um Prozessierbarkeit zu Verbessern. Schwierig, da oft nicht einphasig mischbar und Eigenschaften schwierig vorhersagbar.

Einteilung in Einphasig (selten) und Phasenseparation (Compatibel: makroskopisch einheitlich (Incompatibel: makroskopisch uneinheitlich)

Herstellung aus Lösung oder aus der Schmelze (Extruder)

Compoundieren

Ziel: Veredelung unter möglichst homogener Einarbeitung von Additiven

Herstellung: Doppelschneckenextruder mit anschließender Granulation z.B Nanosilber (antibakteriell), Antibiotika...

Composites

Verbindung von min. zwei Materialien mit stark unterschiedlichen Eigenschaften für den Leichtbau. Bestehen aus einer Verstärkungs- (meist Fasern wie Aramid (Kevlar), Nylon...) und einer Matrixkomponente (Thermo- oder Duroplast)

	Thermoplast	Duroplast
Viskosität	Hoch	Niedrig
Durchdringung Faserbündel	Schlecht	Gut
Faser-Matrix-Haftung	Mäßig	Gut
Kraftaufnahme über Tg	Gut (bei teilkristalliner Matrix)	Schlecht
Zykluszeiten	Kurz	Lang
Recyclierbarkeit	Gut	Schlecht

Oberflächenmodifizierung

Ziel

Oberflächenreinigung und Aktivierung, Hydrophobierung, Organische Beschichtungen, Erhöhung der Biokompatibilität

Verfahren

Atmosphärendruckplasma - Erzeugung durch hochfrequente Wechsellspannung, Gut wird über geerdete Walze zugeführt. Durchschlagen muss verhindert werden.

Niederdruckplasma - In geschlossenem Reaktor unter Argoneinleitung. Plasmaerzeugung durch Mikrowellen

PVD - für sehr feine Deckschichten durch „draufschießen“

CVD - mit chemischer Reaktion auf Oberfläche

Gele und Hydrogele

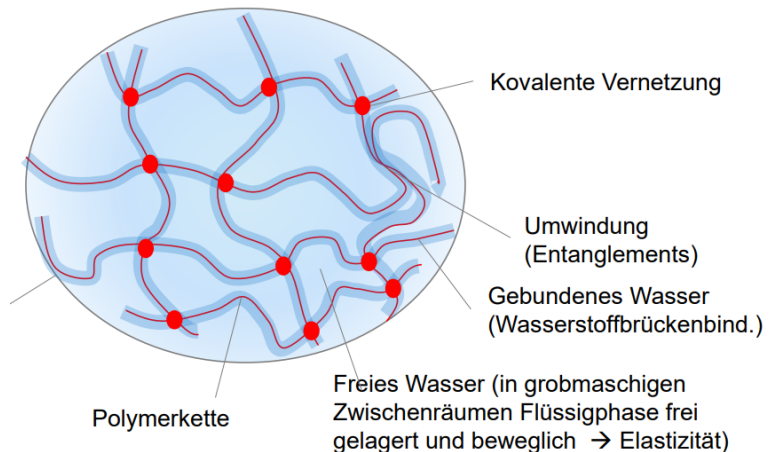
Gele sind die physikalische Form organischer Polymere und sind im Zustand zwischen Flüssig und Fest. Sie sind Lösemittel unlöslich aber quellbar bis zum Eigengewicht und werden elastisch (Gummibären in Wasser). Das Polymer besteht aus quervernetztem 3D-Netz und besitzen in gequollenem Zustand Formgedächtniseigenschaften.

Klassifizierung

- Nach Flüssigphase
 - Wasser (Hydrogel) wie Kollagen, Gas (Xerogel) wie Silikagel, Öl (Organogel) wie Silikon.
- Nach Fester Phase
 - Natürliches Polymer wie Proteine (Collagen) oder Polysaccharide (Galactose). Synthetisches Polymer wie Silikone oder Hybride aus beidem (Verbände, Drug Delivery...)
- Nach Vernetzungsweite
 - Mikrogel mit Vernetzung nur innerhalb der Molekülketten, die 3D-Struktur ist gefaltet. Makrogele haben zusätzlich Vernetzungen zwischen den Molekülketten
- Nach Vernetzungsart
 - Kovalente Bindungen bei chemischer Vernetzung sind irreversibel und fest. Aggregation entsteht durch Wasserstoffbrücken, Ionenbindung (reversibel) oder Umwindung der Molekülketten

Hydrogele

Synthetische meist Wasserbindenden Polymere wie pHEMA, Polyacrylate, Polyethylenglycol (PEG)...
oder natürliche Polymere wie Kollagen, Fibrin, Cellulose...



Anwendung - Hydrogele

- Superabsorber
 - gering Vernetzte Polyacrylsalze werden getrocknet und dann als kleine Partikel in Strukturen eingebracht oder beschichtet. Dadurch weitgespannte Strukturen und hohe Aufnahmefähigkeit von Flüssigkeiten (20-50g/g). (3-fach Absorption durch Dochteffekt, Quellen, Porenausdehnung)
- Ophthalmologie
 - Kontaktlinsen aus pHEMA, Intraokularlinsen aus Silikon...
- Wundverbände
 - Bei Chronischen Wunden für feucht Wundbehandlung welche Wundheilung optimiert. Gel bindet Wundexsudat und schützt vor Sekundärinfektionen.
- Tamponaden
 - Reinigung der Wunde mit saugstarkem Material. Calciumalginat-Tamponaden (aus dem Polysaccharid Algen) bilden unter Austausch von Ca mit Na-Ionen ein Gel mit hohem Aufnahmevermögen. Dadurch Keimreduzierung und Vermeidung von Rekontaminationen
- Implantate
 - Gefäßprothesen werden mit Gelatine beschichtet oder Bandscheiben mit Kollagen aufgefüllt und vernäht
- Drug Delivery
 - Abgabe von Wirkstoff aus einem Material oder Gerät in vorbestimmter Weise. Z.B Genmanipulierte Zellen als Pharmafabrik mit Mantel aus Gelen zur Immunisolation.
- Immunisolation
- Smarte Gele
 - Reagieren aus Umweltbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Molekülkonzentrationen etc. Werden oft bei Drug Delivery Systemen verwendet.

Biokompatibilität

Medizinprodukt:

... bezeichnet ein Instrument, einen Apparat, ein Gerät, eine Software, ein Implantat, ein Reagenz, ein Material oder einen anderen Gegenstand, das dem Hersteller zufolge für Menschen bestimmt ist und allein oder in Kombination einen oder mehrere der folgenden spezifischen medizinischen Zwecke erfüllen soll:

- Diagnose, Verhütung, Überwachung, Vorhersage, Behandlung oder Linderung von Krankheiten, Verletzungen und Behinderungen;
- Untersuchung, Ersatz oder Veränderung der Anatomie oder eines physiologischen oder pathologischen Vorgangs oder Zustands;
- Gewinnung von Informationen durch die In-vitro-Untersuchung von aus dem menschlichen Körper stammenden Proben
- Empfängnisverhütung oder -förderung
- Kontaktlinsen, Geräte und Materialien für medizinisch nicht notwendige Behandlungen (Fettabsaugung, „Aufpolsterungen“, Tattoo-Entfernung.), Geräte zur Reinigung / Sterilisation

und deren bestimmungsgemäße Hauptwirkung im oder am menschlichen Körper weder durch **pharmakologische** oder **immunologische** Mittel noch **metabolisch** erreicht wird, deren Wirkungsweise aber durch solche Mittel unterstützt werden kann.

- Zulassung ist weltweit gesetzlich geregelt
- Funktion und Sicherheit müssen nachgewiesen werden

- | | |
|------------------|---|
| • MDR 2017 / 745 | EU-Verordnung für Medizinprodukte und Ergänzungen |
| • MPDG | Medizinprodukterecht durchführungsgesetz |
| • MPBetreibV | Medizinproduktebetreiberverordnung |
| • ISO 13485 | Medizinprodukte-Qualitätsmanagementsysteme
- Anforderungen für regulatorische Zwecke |
| • ISO 14971 | Risikomanagement für Medizinprodukte |

Definitionen

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.

Biofunktionalität

Die Fähigkeit eines Materials, eine spezifische Funktion zu erfüllen.

Biokompatibilität

Die Fähigkeit eines Materials, in einer spezifischen Anwendung eine angemessene Wirtsantwort hervorzurufen

Normen und Richtlinien

ISO 10993: Biological evaluation of medical devices

- Part 12: Sample preparation and reference materials
- Part 13: Identification and quantification of degradation products from polymeric medical devices
- Part 14: Identification and quantification of degradation products from ceramics
- Part 15: Identification and quantification of degradation products from metals and alloys
- Part 16: Toxicokinetic study design for degradation products and leachables
- Part 17: Establishment of allowable limits for leachable substances using health-based risk assessment
- Part 18: Chemical characterization of medical device materials within a risk management process
- Part 19: Physico-chemical, morphological and topographical characterization of materials
- Part 20: Principles and methods for immunotoxicology testing of medical devices
- Part 22: Guidance on nanomaterials
- Part 23: Tests for irritation

ISO 10993: Biological evaluation of medical devices

- Part 1: Evaluation and testing within a risk management process
- Part 2: Animal welfare requirements
- Part 3: Tests for genotoxicity, carcinogenicity and reproductive toxicity
- Part 4: Selection of tests for interactions with blood
- Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity
- Part 6: Tests for local effects after implantation
- Part 7: Ethylene oxide sterilization residuals
- Part 8: Selection and qualification of reference materials for biological tests
- Part 9: Framework for identification and quantification of potential degradation products
- Part 10: Tests for skin sensitization
- Part 11: Tests for systemic toxicity

- ISO 10993 Biological evaluation of medical devices
- DIN EN ISO 10993 Biologische Beurteilung von Medizinprodukten
- ISO 14155 Clinical Investigations of Medical Devices
- ASTM American Society for Testing and Materials
- OECD Guidelines for testing of chemicals

Produktanforderungen (vertikale Normen):

- EP / USP Europäische / US Pharmakopöe
- ASTM American Society for Testing and Materials
- ISO / DIN – Normen:
 - z.B. ISO 5840 Herz- und Gefäßimplantate – Herzklappenprothesen
 - ISO 25539 Kardiovaskuläre Implantate - Endovaskuläre Implantate
 - Teil 2: Gefäßstents

Biokompatibilität

Beeinflussbare Reaktionen:

- Veränderung des Materials (Degradation, Resorption)
- Lokale Gewebereaktionen

Zu vermeidende Reaktionen

- Sensibilisierung / Allergische Reaktion
- Beeinflussung von Infektionsprozessen
- Thrombusbildung bei Blutkontakt
- Zytotoxizität und systemische toxikologische Reaktion
- Teratogene Reaktion
- Mutagene /kanzerogene Reaktion

Veränderung des Materials:

- Degradation: Materialabbau

spez. Polymere: Reduktion des Molekulargewichts

- Durch Hydrolyse (chemisch, enzymatisch)
- Durch Oxidation

➔ Verlust der mechanischen Stabilität

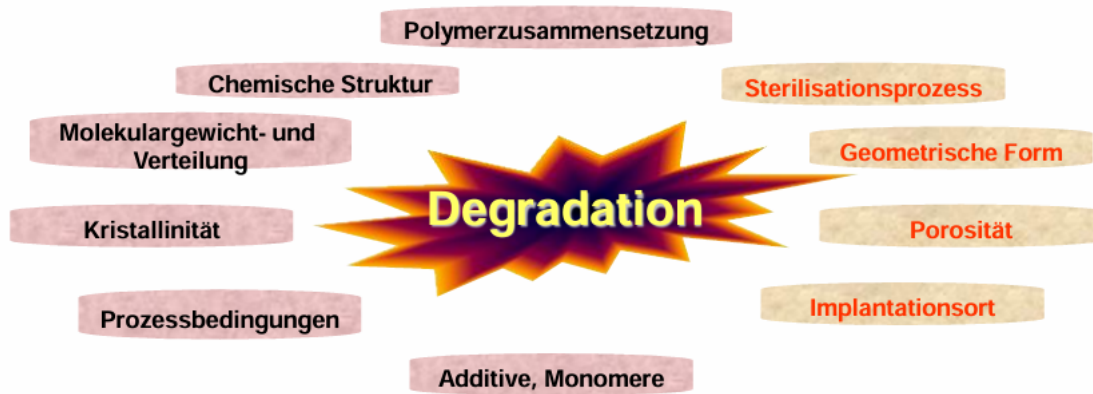
- Resorption: Abbau bzw. Ausscheidung des Materials durch den Organismus.

➔ Entfernung des Materials

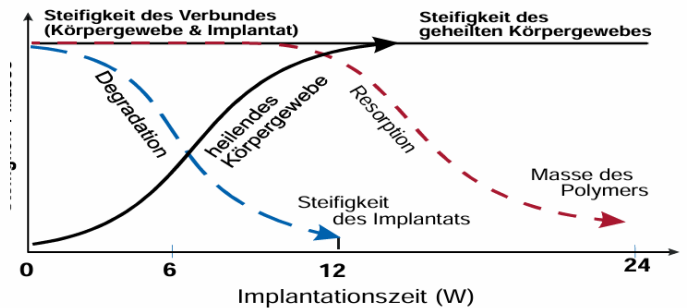
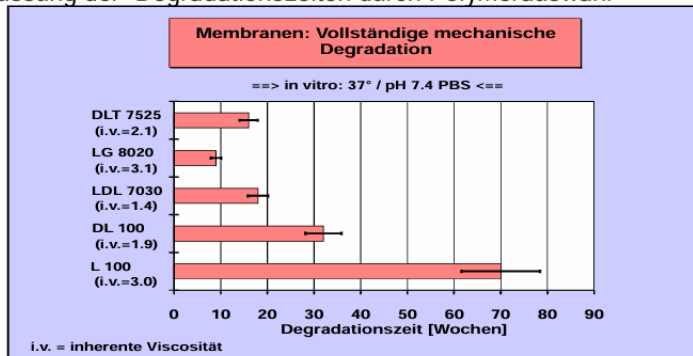
- Verschleiß: Durch Reibung bzw. mechanische Beanspruchung
- Leakage: Austreten von Substanzen aus dem Materialinneren

➔ Tests: - In vitro (Definierte Puffersysteme) - In vivo (Tierversuche)

➔ Siehe ISO 10993-Normen



Beeinflussung der Degradationszeiten durch Polymerauswahl

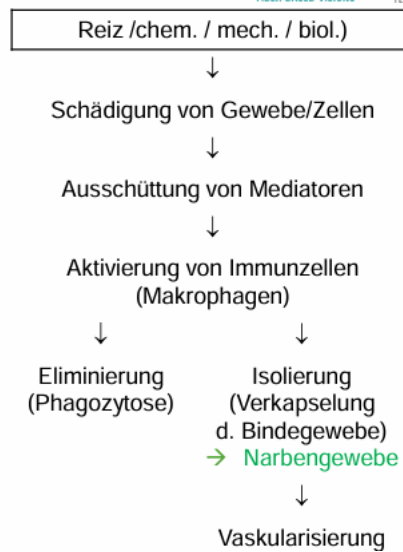


Ablauf der Reaktionen:

immunologische Reaktion

zelluläre Reaktion

humorale Reaktion



Wechselwirkung Material-Gewebe

- Zelltyp, interzelluläre Matrix
- Lokaler Stress (mikrobewegung)
- Grenzflächenphysik des Materials
- Oberflächenstruktur
- Biegesteifigkeit

➔ Dies muss auch für die Regenerationsmedizin beachtet werden

Zelladhäsion:

Zelltyp, interzellulärer Matrix

- Erwünscht: Funktion, Fixation im Gewebe, Vaskularisierung, Endothel
- Unerwünscht: Gefäßprothesen, Nahtmaterial (teilweise)

Einflussfaktoren für die Zelladhäsion:

- Bindung von Proteinen (ECM: Albumin, Laminin, Fibronectin, Kollagen)
- Oberflächenrauigkeit
- Kontaktwinkel (Hydrophilie)
- Kristallinität
- Ladung (zeta-Potential)
- Zelluläre Wechselwirkungen
- Wachstumsfaktoren
- Porosität

Zelladhäsion an Biomaterialien: Punktförmig und indirekt

Abhängig von:

- Kontaktwinkel
- Struktur und Polymer

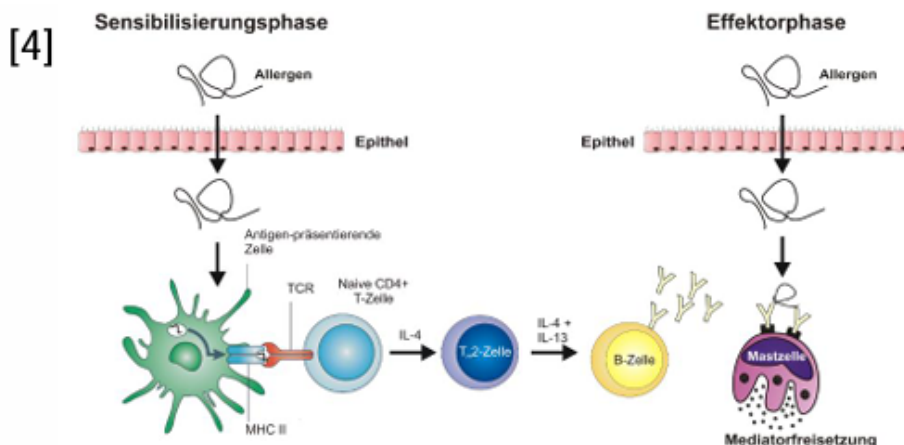
Aspekte der Biokompatibilität:

Beeinflussbare Reaktionen	Zu vermeidende Reaktionen:
- Veränderung des Materials (Degradation, Resorption) - Lokale Gewebereaktionen	- Sensibilisierung / Allergische Reaktion - Beeinflussung von Infektionsprozessen - Thrombusbildung bei Blutkontakt - Zytotoxizität und systemische toxische Reaktion - Teratogene Reaktion - Mutagene /kanzerogene Reaktion

Sensibilisierung:

Fehlgeleitete Immunantwort nach Erstkontakt:

- Ursachen:
 - Ca. 400 Chemikalien werden als sensibilisierend gekennzeichnet (R42/43)
 - Individuell unterschiedlich
 - Stark sensibilisierend können sein: Penicilline, Formaldehyd, Nickel...
- Ablauf: Langerhans Zellen (dendritische Zellen) aktivieren spezifische Lymphozyten
- Folgen: Bei weiteren Kontakten sind allergische Reaktionen / Schock möglich



Allergische Reaktionen:

Krankhafte Reaktion auf wiederholten Kontakt mit einem Allergen

Allergene:

- Inhalations-Allergene (Staub, Pollen)
- Hautallergene (Pflanzen, Lösungsmittel)
- Nahrungsmittel (Eiweiß, Milch)
- Arzneimittel (Antibiotika)
- Metalle (Nickel, Wolfram, Nitinol?)
- Invasionsallergene (Implantate)
- Bakterien

Tests:

- In vivo: Meerschweinchen, Lymphnode-Assay
- In vitro: Mediatorenbestimmung

Infektionsprozesse:

Materialien an inneren und äußeren Körperoberflächen müssen für Keime undurchlässig sein:

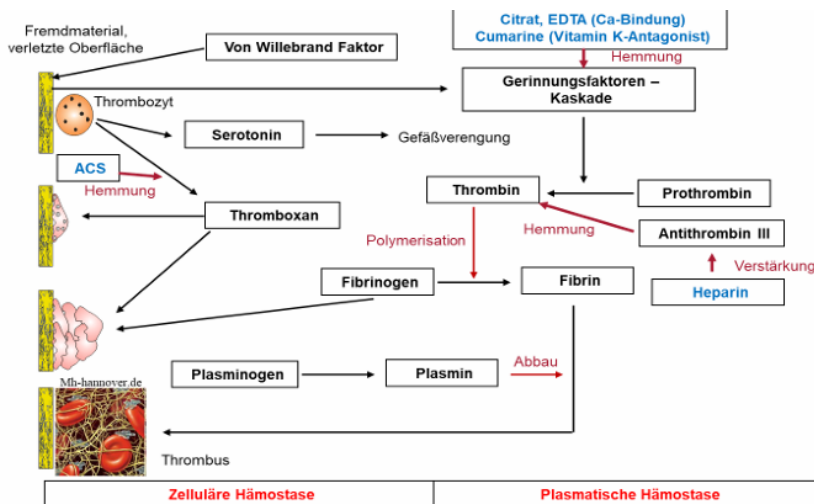
- Hautersatz
- Wundabdeckung
- Trachea- und Oesophagusprothesen

Material, das durch die Körperoberfläche dringt:

- Nahtmaterial (monofil, multifil)
- Kanülen
- Schläuche (Katheter, Blutpumpen)

Biofilme

- Materialien im Körper sollten keine Keime binden



Hämkompatibilität:

Optimaler Schutz: natürliche Endothelzellschicht

Tests:

- In vitro (spezielle Perfusionskammern (Chandler-Loop)) Parameter: Blutzellen, Komplement, Plättchen, Gerinnung (TAT)
- In vivo (z.B. AV-Shunt beim Hund, extrakorporal) Parameter: Explantat, makroskopisch / histologische Beurteilung

Vermeidung einer Thrombusbildung / Kalzifizierung bei Kontakten Biomaterialien – Blut

- Gefäßprothese
- Sensoren
- Katheter
- Stents
- Herzklappen

→ Erwünschte Gerinnung: Hämostyptika

Systemische Toxizität:

Tests in vitro:

- LAL-Test / Bioburden
- Zellkulturen: Proliferation / Vitalität, Wachstumskurve
- Klonkultur
- Agar-Overlay
- Vitalität (MTT, Trypanblau)
- Release-Assay (LDH, Chrom)
- Cytokin-ELISA (IL1, TNF-)

Applikationsarten:

- Direktkontakt
- Indirekter Kontakt
- Extrakt

Mutagene/Kanzerogene Reaktion:

Veränderungen an der Erbsubstanz (DNS, Chromosomen):

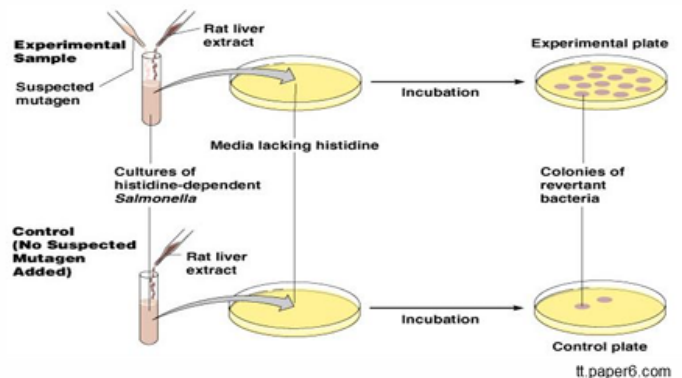
➔ Langfristige Wirkung: (Krebs, Vererbungsschäden)

Mutationsarten:

- Genommutationen
- Chromosomenmutationen
- Punktmutationen

Tests:

- Ames-Test
- Zellkulturen (Chromosomen aberration)



Funktionalisierung:

Aspekte der Funktionalisierung:

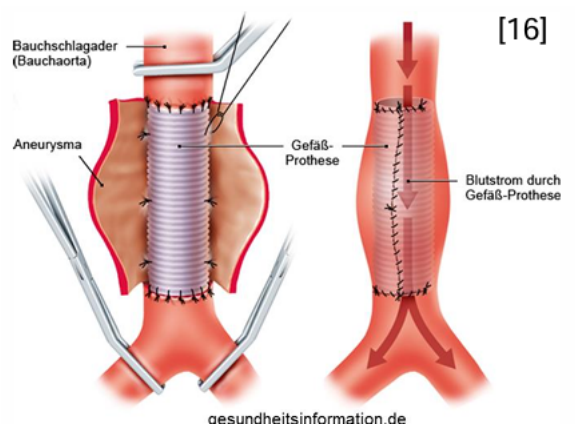
- Beeinflussung der lokale Gewebereaktionen
- Verbesserung / Verhinderung der Zelladhäsion
- Vermeidung von Infektionen
- Biologisierung von Biomaterialien
- Steuerung der Heilungs- / Regenerationsprozesse
- Drug Delivery
- Integrierte Sensorik

Funktionalisiert werden meistens Oberflächen, teilweise auch die Matrix

Infektionskontrolle:

Beispiel Gefäßprothesen:

- Aneurysma
- Bypass (Überbrückung geschlossener Gefäße)
- Deformation
- Verletzung



Silber:

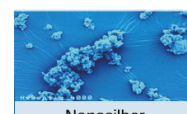
- + Gegen ein breites Spektrum von Mikroorganismen aktiv
- + bisher kaum Resistenzbildung
- + hoch effektiv in geringen Konzentrationen
- Langzeiteffekt: Silber Freisetzung



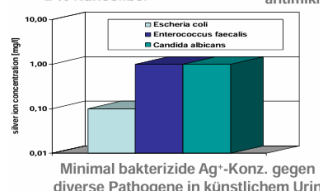
Resorb. Monofil mit 2 % Nanosilber



Stent-ähnliche, katheteregängige Geflechte als antimikrobiell wirksame Harnblasenimplantate



Nanosilber



Shake-flask Test auf antibakterielle Wirksamkeit

Funktionalisierung: Zelladhäsion:

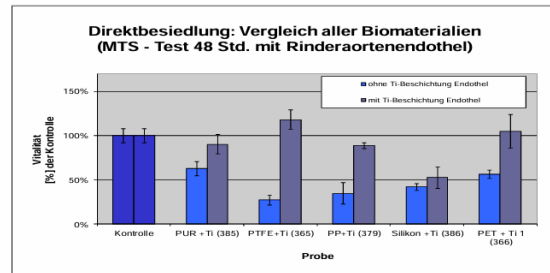
Projekt: Titan-beschichtete Polymere

Verfahren:

- Plasma activated chemical vapour deposition (PACVD)
- Bildung von Schichten aus Titaniumnitrid und Titaniumcarbid bis 100 nm
- Niedrige Temperatur (< 70°C)

➔ Bessere Zelladhäsion auf Titanbeschichteten-Oberflächen

Einfluss der Oberfläche auf die Zelladhäsion: Beschichtung von Polymeren mit Titan



Anwendungsbeispielen (in der Medizintechnik)

Gefäßprothesen

Gefäßprothesen: = Röhrenförmiges vaskuläres Implantat für die Überbrückung eines Gefäßabschnitt

Anforderungen:

Ausreichende Stabilität unter Dauerwechselbelastung, passende Gewebscompliance (schwer), Porosität (hochporös bei großem lumen, mikroporös bei kleinem Lumen), Oberflächenrauigkeit (Neointimabildung innen, Einwachsen von BG innen)

Anwendung:

Abdominales-Aortenaneurisma: Aufweitung der Bauchaorta (< 3cm) meist durch Atherosklerose, Bluthochdruck, Rauchen... mit Thrombose, Embolie oder Rissgefahr. Therapie durch Bifurkationsprothese (Rohr oder Y-Prothese oder Stentgraft)

Herstellung:

Gewirkte Textilprothesen (ähnlich Stricken oder Weben) mit gewisser Elastizität, hoher Dimensionsstabilität, Nahtausreißstabilität. Mit PET. Durch Kochprozess wird geschrumpft und Porosität verringert

Gewebte Gefäßprothesen: Geringere Nahtausreißfestigkeit. Speziell im Hochdruckbereich des Aortenbogens (geringe Dilatationsneigung)

Nachbearbeitung:

Reinigen, Schrumpfen (Kochschrumpfen evtl. über Wellenstab (Plissierung)) und Beschichten (Abdichten der porösen Struktur (Preclotten oder Gelatine))

Stentgraft

Stentgraft: = Implantierbares, röhrenförmiges, dehnbares Gefüge zur Stützung eines Blutgefäßes (Mischung Prothese/Stent, Minimalinvasiv implantierbar)

Weitere:

Gefäß-Patch: = Rundes, polygonales oder streifenförmiges Implantat zum Flickern bzw. Rekonstruieren der Gefäße

Gefäßfilter: = Implantierbare dehnbare Filtervorrichtung, welche in die Hohlvene platziert wird um große Tromben aufzufangen und Embolien zu verhindern.

Probleme:

- Langzeitstabilität
- Bildung einer Neointima (Anlagerung von Komponenten aus Blutstrom) ohne Endothelzellen -> Thrombosen und Embolien
- Hämo- und Histokompatibilität
- Infektionen (bis 5%)
- Dilatation der textilen Struktur

Stents für Hohlorgane

Speiseröhre, Trachea, Darm, Urethra... bei Verletzung bzw. Verengung.

Werden meist durch Flechten hergestellt (langsamer Abzug = ...), aus PET, Trichterform für höheren Anpressdruck am Anfang der Prothese

Beispiel:

Resorbierbare Stents (z.B. Magnesium)

Gewebeverstärkung

Teilresorbierbare Netze (PP, PET) oder

Osteosynthese

Verarbeitung von resorbierbarem Poly-L-Lactid im Spritzgussverfahren zur Behandlung von Brüchen und Knochendefekten in niederbeanspruchten Bereichen (Schädel). Problem ist geringe Festigkeit im Vergleich zu Metallen

Regenerationsmedizin

Tissue Engineering:

Regeneration von Gewebe mit Überbrückung der Organfunktion. Einsatz von körpereigenen differenzierten, adulten Stammzellen...oder Xenogene Zellen (Leber, Pankreas)

Heute eher Regenerationsunterstützung im Körper.

Hautersatz

Bei Verbrennungen oder chronischen Wunden. Hautersatz bis zur Regeneration der Haut mit Stimulation der Regeneration, Wasserdampfdurchlässigkeit, Schmerzstillung, Infektionskontrolle

Knorpelersatz

Entnahme von körpereigenen Chondrozyten und Vermehrung in vitro. Einbringen in Vliesmatrix (hergestellt durch Melt-Blow-Technik) und Implantation. Die Matrix kann resorbierbar gestaltet werden (Kollagenschaum mit gerichteten Poren). Dadurch wachsen Zellen gezielt ein, aber Differenzierung unklar und wenig GAGs

Nervenregeneration

Einsatz von Nervenleitschienen für zielgerichtetes Wachsen von Nervenzellen nach Schädigung. Einsatz von Blockpolymeren (Polycaprolacton und Trimethylencarbonat). Schienen werden auf Zweikomponenten-Extrudern so hergestellt, dass ein Polymer resorbiert werden kann und ein profiliertes System entsteht. Dadurch gerichtetes Einwachsen ermöglicht.

Probleme der Regenerationsmedizin

- Aufwändige interdisziplinäre Entwicklung
- Zellgewinnung, Vermehrung, Adhäsion, Vitalität...
- Immunreaktionen
- Infektionen
- Lagerung bis Anwendung
- Matrixphysiologie