

Metallische Biomaterialien



Übersicht

- Geschichte metallischer Biomaterialien
- Anforderungen (Bioverträglichkeit, Mechanik, Korrosion)
- Grundlagen der Korrosion
- Metalle im Körper

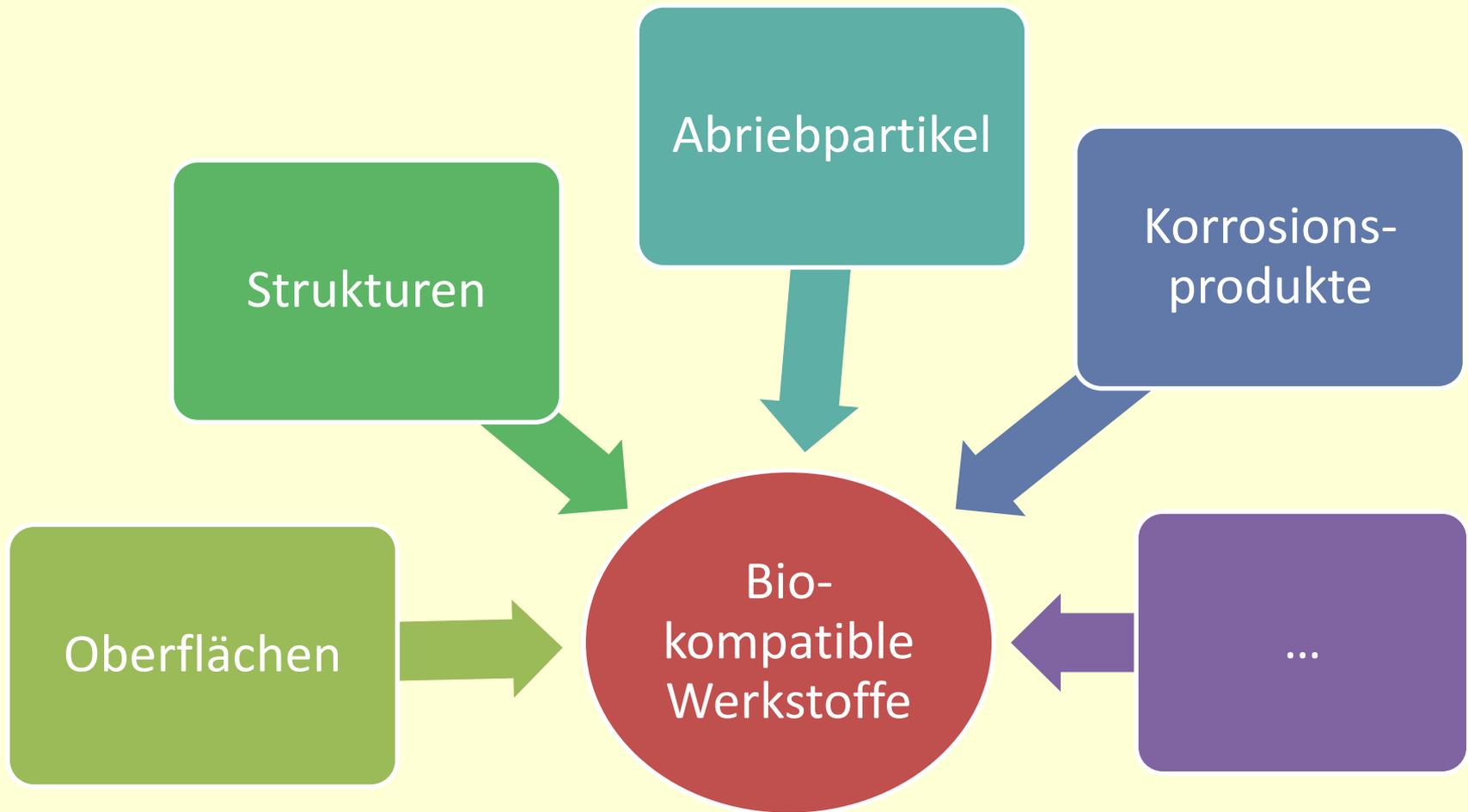
Übersicht

- Eigenschaften verschiedener metallischer Biomaterialien
 - Titan (-legierungen)
 - Rostfreie Stähle
 - Cobaltbasislegierungen
 - Weitere Metalle in der Medizintechnik
 - Formgedächtnismetalle
 - Metalle für den Zahnersatz

Geschichte metallischer Implantate

Jahr		
1565	Petronius	Behandlung einer angeborenen Gaumenspalte mit einer Goldplatte
17. Jh.	Hieronimus Fabricius	Verwendung von Eisen-, Gold- und Bronzedrähten
1860-1883	J. Lister	Operationen mit Silberdraht zur Fixation von gebrochenen Kniescheiben
1886	H. Hansmann	Entwicklung der ersten Knochenplatte aus Stahl mit einem Nickelüberzug
ab 1920	Krupp	Entwicklung von CrNi-Stählen brachte eine entscheidende Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit
1936	Erdle	Entwicklung der ersten CoCr-Legierung (Vitallium)
1938	P. Wiles	erste Hüftendoprothese
Ab 1946	J. und R. Judet	Kommerzielle Herstellung von Titan(legierungen)

Biokompatible Werkstoffe



Biologische Anforderungen

- Annahme durch den Körper/
Verankerung im Körper
- nicht thrombogen
- nicht toxisch, allergen, fibrogen
oder karzinogen
- kein Abbau zellulärer Elemente
(Hämolyse)
- keine Veränderung an
Plasmaproteinen und Enzymen
- keine Gewebsnekrose



Anforderungen bzgl. physikalischer und chem. Eigenschaften

- korrosionsfest, degradationsfest und auslaugungsfest bei Kontakt mit Blut oder Körperflüssigkeiten
- mechanische Eigenschaften müssen den Anforderungen genügen (möglichst gewebeähnliche Implantatsteifigkeit)
- Funktion übernehmen (Verschleiß, Ermüdung)
- Mean Time to Failure (Zeit bis zum Ausfall) \geq Lebenserwartung des Patienten
- technische Verarbeitbarkeit
- preiswert

Biokompatible Metalle

Zuerst verwendete man **Gold, Silber und Platin**.

Diese Edelmetalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie *chemisch inert* sind und deshalb mit Gewebe oder Blut nicht reagieren.

Andererseits sind diese Metalle *sehr weich* und können nur geringen mechanischen Belastungen ausgesetzt werden.

- 20er Jahre: Entwicklung von VA Stahl: konnte höhere mechanische Belastungen vertragen.
- 1936: molybdänhaltige Gußlegierung auf Kobalt- und Chrombasis: verhält sich im Körper inert
- Seit ~1940 : cp (commercially pure) Titan

Biokompatible Metalle

Die Eignung eines Metalls zur Implantation ist u.a. von folgenden Kriterien abhängig:

- mechanische Festigkeit
- Korrosionsbeständigkeit
- Biokompatibilität
- ...

Metalle

Mechanische Festigkeit

- Gewährleistung einer dauerhaften Kraftübertragung zwischen Implantat und Körpergewebe sowie möglichst knochenähnliche Implantatsteifigkeit.

Korrosionsbeständigkeit

- Vermeidung der korrosiven Implantatschädigung durch die Wahl elektrochemisch stabiler Werkstoffe.

Biokompatibilität,-funktionalität

- Keine Schädigung des Empfängergewebes durch den Implantatwerkstoff oder durch primäre Korrosionsprodukte und Abriebpartikel. Oberflächen- und Strukturkompatibilität.

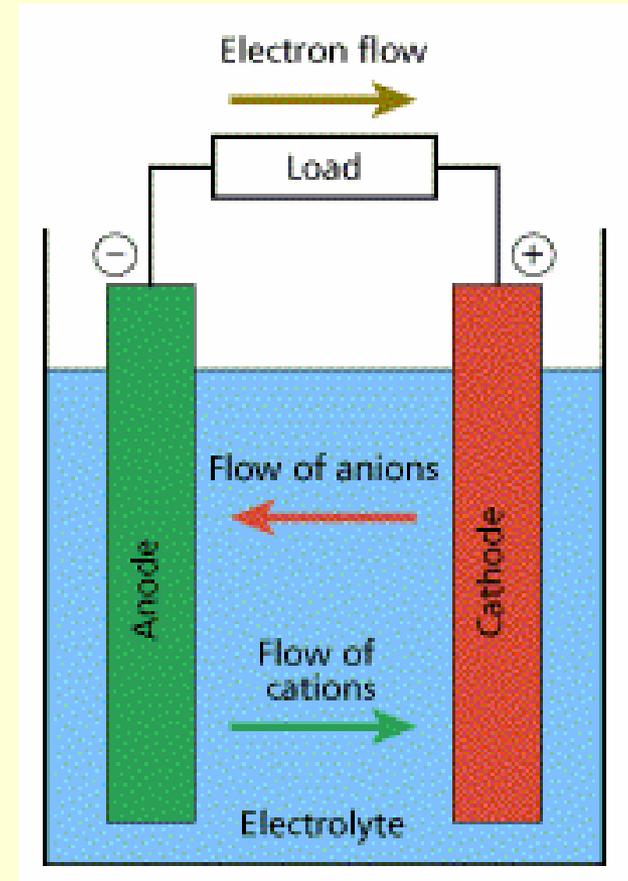
Metalle

Aufgrund der oben genannten Anforderungen haben sich für den klinischen Einsatz im wesentlichen die folgenden Metalle durchgesetzt:

- Rostfreie Stähle (VA-Stahl)
- Kobalt-Basislegierungen
- cp (commercially pure) Titan und Titanlegierungen

Grundlagen der Korrosion

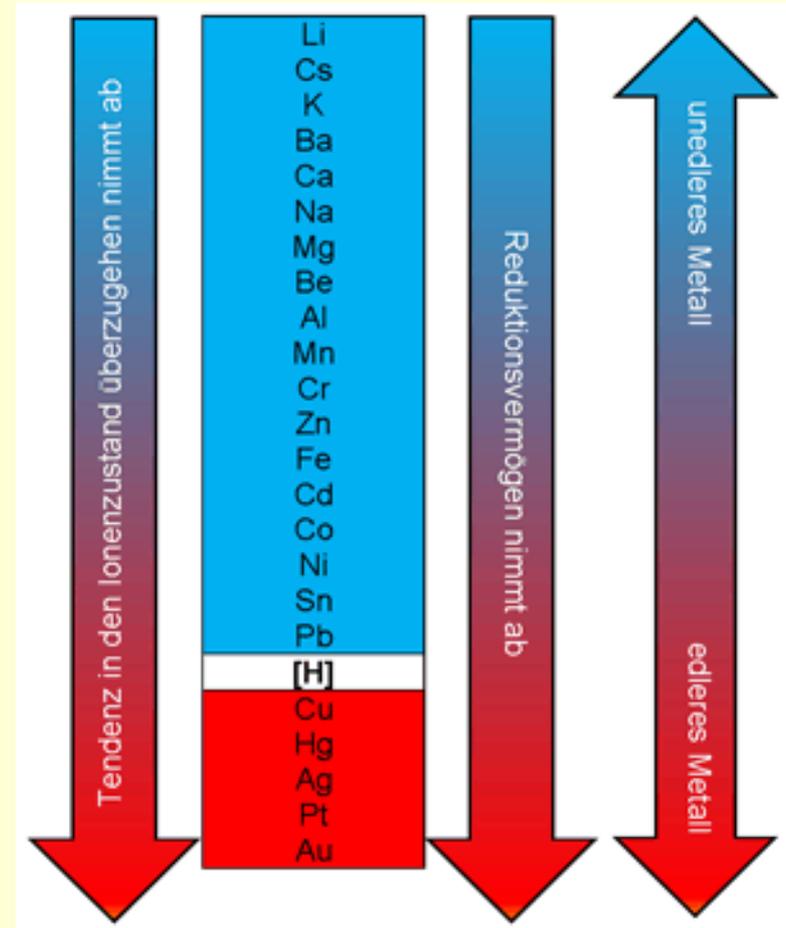
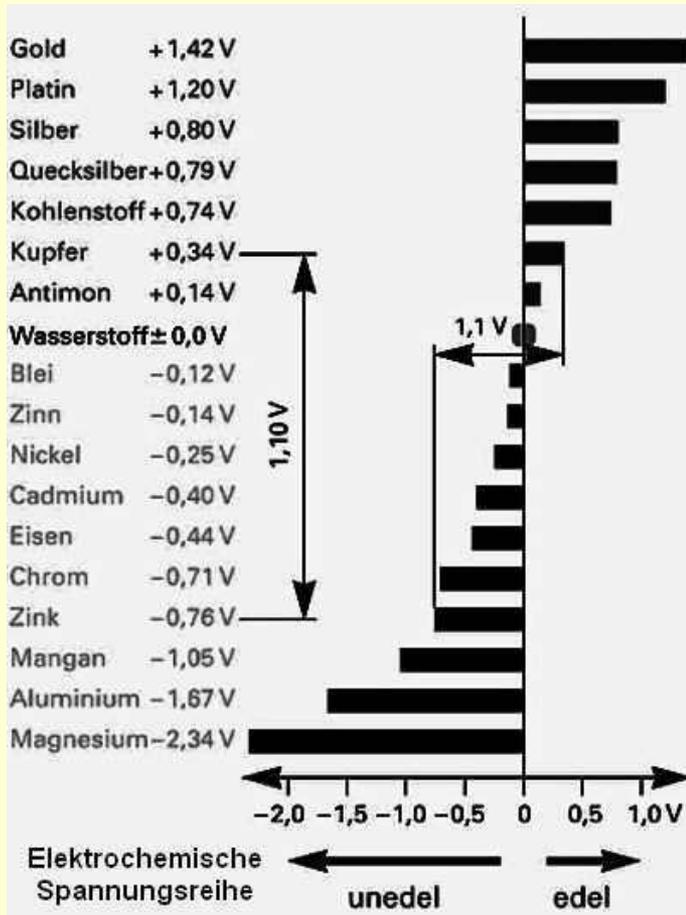
- Die meisten Metalle haben ihren thermodynamisch stabilsten Zustand bei sauerstoffhaltiger Umgebung als Oxid.
- Korrosion tritt auf, wenn metallische Atome ionisiert in Lösung gehen oder sich mit Sauerstoff zu Oxiden verbinden und sich ablösen.
- Körperflüssigkeiten sind wässrige, extrem aggressive Medien im Bezug auf Korrosion (Cl⁻, Proteine)
- Ablaufende Reaktionen:
 - Anode: $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$
 - Kathode: $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2 H_2O$
 - und $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2 OH$ bzw.
 - $M^{n+} + n e^- \rightarrow M$



Elektrochemische Korrosion

Korrosion der Metalle

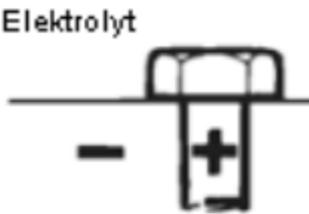
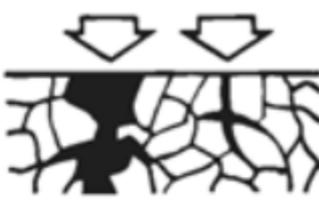
-Elektrochemische Spannungsreihe



Potential gegen Wasserstoffelektrode

Korrosion der Metalle

-Korrosionsarten-

 <ul style="list-style-type: none"> ● Flächenkorrosion z. B. Rost ● Lochfraß <p>entsteht auf der offenen Fläche, z.B. durch Regen</p>	 <ul style="list-style-type: none"> ● Spaltkorrosion <p>entsteht durch eindringendes Wasser in Öffnungen</p>	 <p>Elektrolyt</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Kontakt-Korrosion (=> Tabelle 66) <p>entsteht durch bloßes "Verbundensein" zweier unterschiedlicher Metalle</p>	 <ul style="list-style-type: none"> ● interkristalline/ transkristalline Korrosion <p>-</p>	 <ul style="list-style-type: none"> ● Spannungsrisss-Korrosion <p>-</p>
---	--	---	---	---

Beeinflussung des Gewebes durch Metalle

-Grenzfläche zum Gewebe-

- Metallionen und Metallpartikel gelangen in das umliegende Gewebe durch mechanische Beanspruchung
- Veränderung der biologischen Umgebung durch elektrochemische Reaktionen (Senkung oder Erhöhung des pH-Wertes)
- Beeinflussung des Implantates durch Gewebe: Erniedrigung des pH-Wertes durch Entzündungen des umliegenden Gewebes
- Adsorption von Molekülen an der Oberfläche durch elektrische Felder

Metallische Implantate

Vorteile:

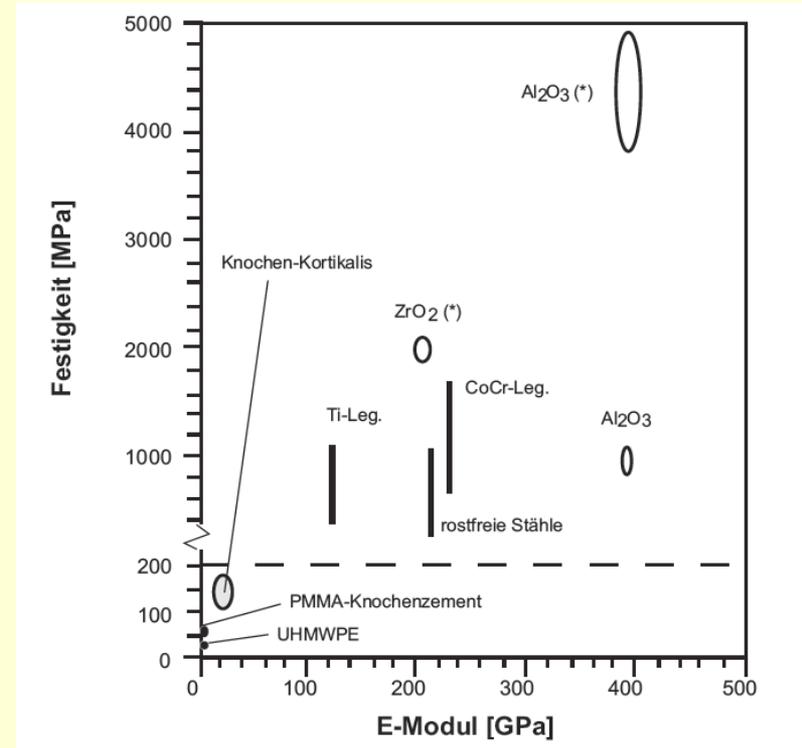
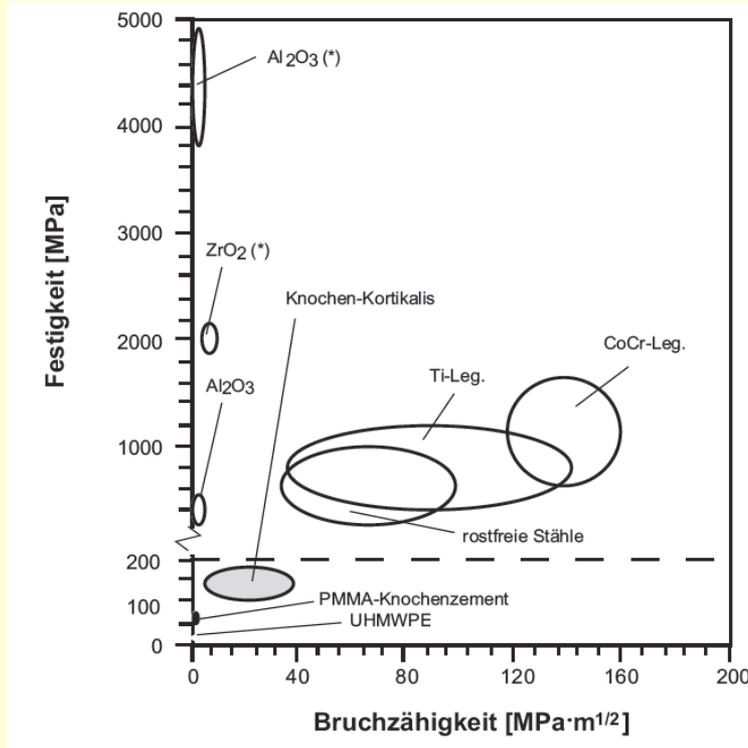
- hohe Zugfestigkeit
- hoher Abriebwiderstand (z.B. TiN, ZrO₂)
- Sterilisierbarkeit
- keine galvanischen
- Korrosionsprobleme bei Kombination von Co und Ti-Legierungen
- Prothesenbrüche eher selten
- hohe Schadenstoleranz

Nachteile:

- hoher E-Modul/mechanische Inkompatibilität
- geringere Biokompatibilität
- Korrosion
- hohe Dichte

Biomaterialien

-Mechanische Eigenschaften-



Vergleich der mechanischen Eigenschaften von in der Hüftgelenkendoprothetik eingesetzten Implantatwerkstoffen und von Knochen. Bei den Festigkeiten handelt es sich um Zugfestigkeitswerte mit Ausnahme der mit (*) bezeichneten Werkstoffe (Keramiken), wo Druckfestigkeitswerte angegeben sind.

Biomaterialien

-Mechanische Eigenschaften

	Fließgrenze [N/mm ²]	Elastizitätsmodul [10 ³ N/mm ²]	zulässige Dehnung [%]
Kortikaler Knochen	150	20	0,75
Kaltverformter rostfreier Stahl	730	190	0,38
Geschmiedete CoCrMo-Legierung	1000	230	0,43
Kaltverformtes cp-Titan (Grade 4)	690	105	0,66
Ti₆Al₄V	940	110	0,85
Ti₅Al_{2,5}Fe	915	110	0,83
Ti₆Al₇Nb	920	110	0,84

Unterteilung

bio-inerte Werkstoffe

Titan

Tantal

Niob

Zirkonium

Al_2O_3

ZrO_2

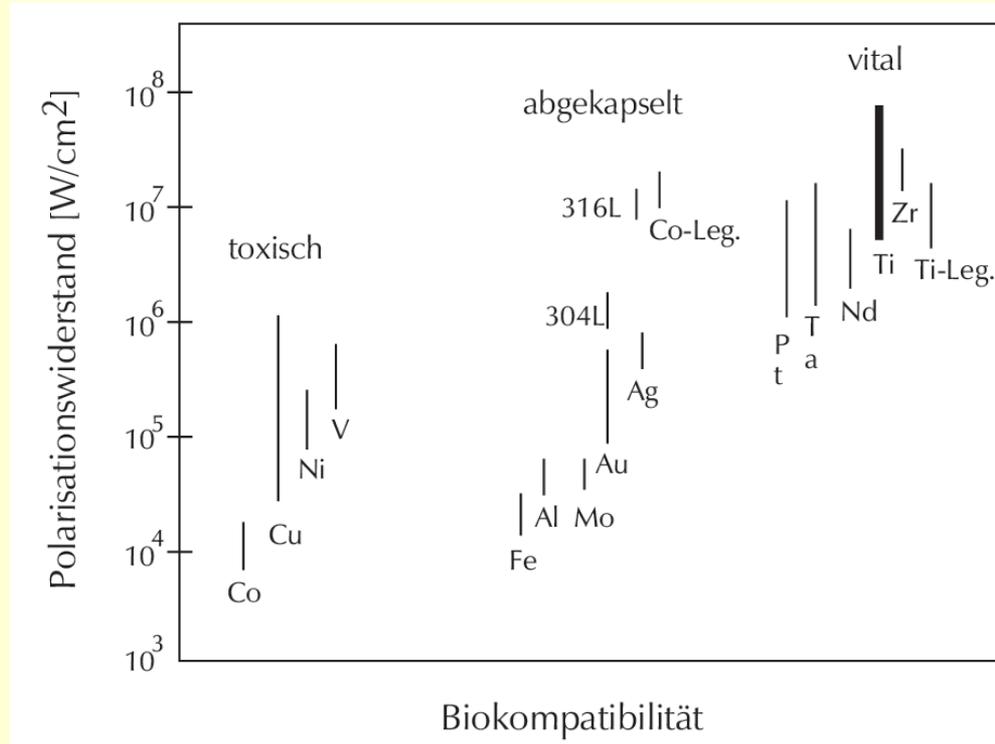
bio-aktive Werkstoffe

HA (Hydroxylapatit)

Biodegradierbare Polymere

TiO_2 (strukturiert $\sim 20\mu\text{m}$)

Metallische Biomaterialien -Eigenschaften-



Klassifizierung von Metallen und Legierungen aufgrund der Korrelation zwischen Polarisations-widerstand (als Maß für die Korrosionsbeständigkeit) und Gewebereaktion im Medium.

Metalle im Organismus

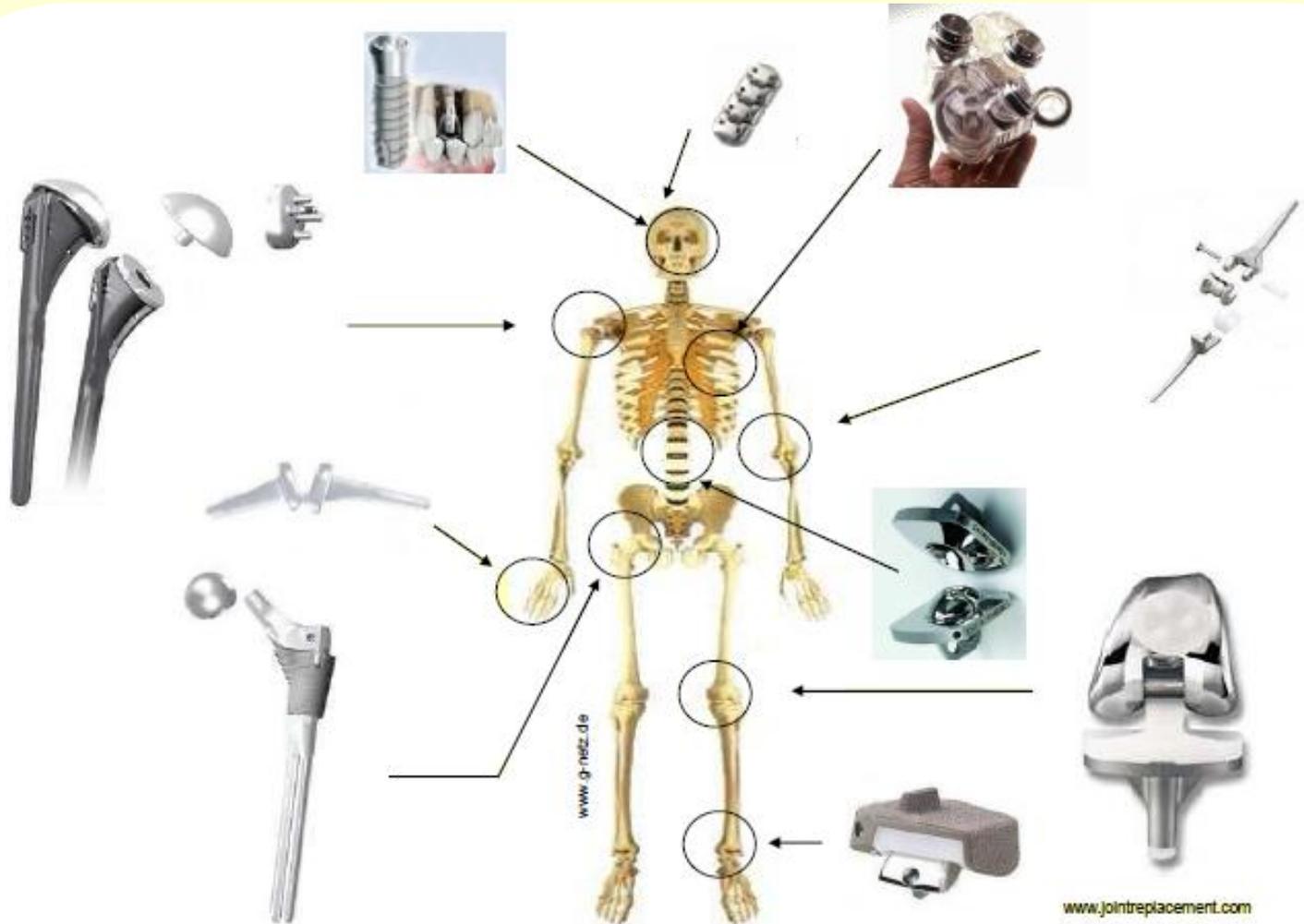
wichtige Spuren- elemente	toxische Wirkung	beide Effekte (je nach Kon- zentration)	Allergische Reaktionen	Krebs- erregende Wirkung
Zn, Cu, Mn, Mg, Ca, Na...	As, Pb, Hg, Be, Sr, Cr...	Cu, Co, Ni, Zn...	Ni, Co, Cr...	Cr- Verbindungen, Ni- Sulfide, Ni- Oxide...

Toxikologie von Metallen

-Beispiele-

- **Nickel:** allergen, kanzerogen, Alzheimer, Kontaktdermatitis
- **Vanadium:** Bronchitiden, kanzerogen?
- **Chrom:** Schleimhautgeschwüre, Kontaktdermatitis, kanzerogen (Lungenkrebs)
- **Aluminium:** Osteomalazie, mikrozytäre Anämie, Enzephalopathie
- **Beryllium:** Metaldampffieber, toxische Pneumonie, Beryllosis, kanzerogen im Tierversuch: Lungenkrebs

Metalle im Körper



Metallische Implantate

Vorteile

- Hohe Zugfestigkeit
- hoher Abriebwiderstand (z.B. TiN, ZrO₂)
- Sterilisierbarkeit
- keine galvanischen Korrosionsprobleme bei Kombination von Co und Ti-Legierungen
- Prothesenbrüche eher selten – hohe Schadenstoleranz

Nachteile:

- hoher E-Modul /mechanische Inkompatibilität
- geringere Biokompatibilität
- Korrosion
- hohe Dichte

Biomaterialien -Anwendungen-

Anwendungen	Teile	Stähle			Co-Basis-Leg.		Cp-Ti		Ti-Leg.			Shape Memory
		316L, 1.4441	REX 734	Ni-frei CrMn	CoCr28Mo6	CoNiCrMo	Grade 1,2	Grade 4	TiAl6V4 (ELD)	TiAl6Nb7	TiAl3V2,5	NiTi
Endoprothesen	Hüfte, Knie, Schulter				X	X			X	X		
	Kugeln				X				X	X		
	Pfannen						X					
Osteosynthese	Knochenplatten, Schrauben	X					X	X	X			
	Nägel	X	X						X	X	X	
	Rückgrat							X	X	X		X
Kiefer- und Zahn-implantologie	Implantate, Suprakonstruktionen						X	X	X	X		
	Orthodontische Drähte	X		X		X						X
Schrittmacher	Gehäuse						X					
	Elektroden, Zuleitungen					X						
Intravaskuläre Stents	Intraprostatic spirals											X

Stahlimplantate -Anwendungen-



Interne Fixationssysteme
Rostfreier Stahl (316LVM)

Stahlimplantate -Anwendungen-

Hauptsächlich **hochlegierter Stahl** mit 17-20% Chrom, 12-14% Nickel und 2-4% Molybdän, **Austenitische** Kristallstruktur.

Niedriger Kohlenstoffgehalt (max. 0.03%) **verhindert die Ausscheidung von Chromkarbid** an den Korngrenzen und fördert Beständigkeit gegen interkristalline Spannungsrisskorrosion. Durch Zulegieren von 2-4 Gew.% Molybdän wird die Beständigkeit gegen Lochfraßkorrosion erhöht.

Duplexstähle (25Cr-7Ni-4Mo-N): höherer Molybdän- und Stickstoffgehalt als die austenitischen Stähle und somit beständiger gegen Lochfraß- und Spaltkorrosion.

Stähle für die Implantologie

-Nichtrostende austenitische Stähle-

Legierung	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Nb
X2CrNiMoN18133	≤0,03	≤1,0	≤2,0	≤0,025	≤0,01	0,14-0,22	17-18,5	2,7-3,2	13-14,5	--
X2CrNiMo18153	≤0,03	≤1,0	≤2,0	≤0,025	≤0,01	≤0,01	17-18,5	2,7-3,2	13,5-15,5	--
X2CrNiMoN18154	≤0,03	≤1,0	≤2,0	≤0,015	≤0,01	0,1-0,2	17-18,5	2,7-3,2	14-16	--
X2CrNiMnMoN22136	≤0,03	≤0,75	5,5-7,5	≤0,025	≤0,01	0,35-0,5	17-18,5	2,7-3,7	14-16	0,1-0,25

Zusammensetzung von Stählen für die Implantologie

Legierung	Zustand	Streckgrenze (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Streckgrenze/Zugfestigkeit	Bruchdehnung (%)
X2CrNiMoN18133	Lösungsgeglüht	300	600-800	0,38-0,5	40
X2CrNiMo18153		190	490-690	0,28-0,39	40
X2CrNiMoN18154		285	590-800	0,36-0,48	40
X2CrNiMnMoN22136		500	850-1050	0,48-0,59	35

Mechanische Eigenschaften von Stählen für die Implantologie

Zusammenfassung Stähle

- Austenitische Cr-Ni-Stähle
- Hohe Festigkeit
- Gut geeignet für Kurzzeitanwendungen
- Spannungskorrosionsanfällig – verliert Festigkeit

CoCrMo-Implantate -Anwendungen-



Hüftkopf



Kniegelenk-Tibia-Tray,
bicondylär



Kniegelenk,
Femurkomponente,
bicondylär

CoCrMo-Implantate -Anwendungen-



Co-Cr mit TiNbN-
Beschichtung

CoCr-Legierungen in der Medizin

CoCrMo-Gusslegierungen: mehreren Phasenbestandteile in kubisch flächenzentrierten Matrix.

hoher C-gehalt \Rightarrow bei Erstarrung harte Mischkarbide (Cr und Mo) an Dendriten \Rightarrow hohe Abriebbeständigkeit

- nachträgliches Diffusionsglühen (1220 – 1230°C, 1h) verbessert Zähigkeit (zu hohe Glühtemperaturen: nachteiliger Effekt auf Festigkeit).

CoCrMo-Schmiedelegierungen: kleine Korngröße und feine Karbidverteilung.

\Rightarrow hohe Ermüdungsfestigkeit

Anwendung: Hüftgelenk-Endoprothetik.

CoCr-Legierungen in der Medizin

CoCrWNi-Legierungen: geringer C-gehalt \Rightarrow feinkörniges Gefüge (kubisch-flächenzentrierte Mischkristalle).
Anwendung: Endoprothesen und chirurgische Instrumente

CoNiCrMo-Legierungen: kubisch-flächenzentriertes Gefüge, mechanische Verformung unterhalb 425°C induziert Bildung von Bereichen mit hexagonaler Struktur in der metastabilen, kubisch-flächenzentrierten Matrix.

- Hohe Festigkeit und Zähigkeit.
- Genügt nicht den Anforderungen an die Verschleissbeständigkeit für Endoprothesen-Kugeln \Rightarrow lediglich Schäfte. (Kugeln werden aus CoCrMo-Gusslegierung hergestellt und verschweißt.)

Korrosionsbeständigkeit

Trotz geringer Anfälligkeit auf Korrosion wurde bei CoCr-Legierungen beobachtet, dass Ionen in Lösung gehen und erhöhte Metallionenkonzentration im Blut verursachen.

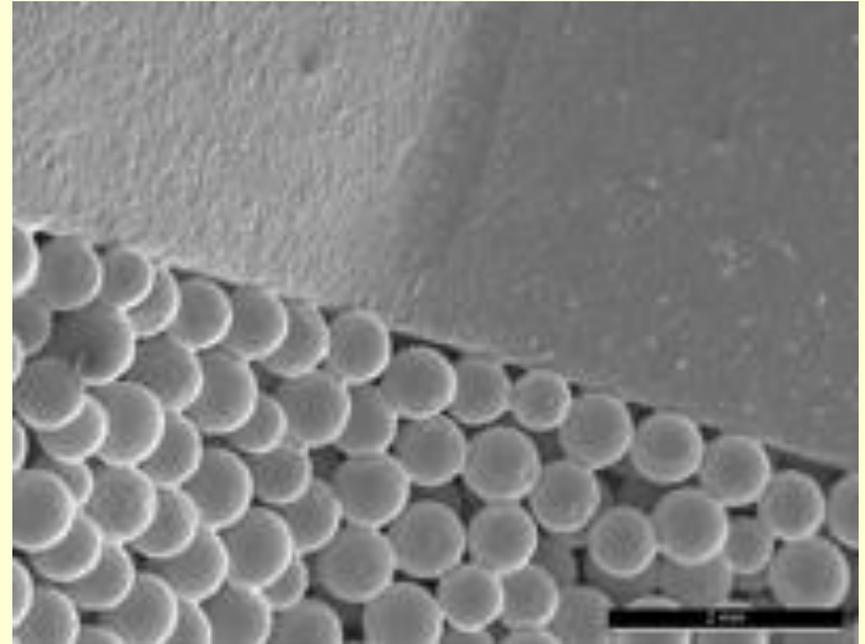
- *Kombinationen* von CoCr-Legierungen mit rostfreien Stählen: deutliche Korrosion der Stahlkomponente
- *Kombinationen* von unterschiedlichen CoCr-Legierungen: kein Angriff durch galvanische Korrosion
- *keine Lochfraß- und Spaltkorrosion* bei CoCr-Implantaten
- über Empfindlichkeit auf *Spannungsrisskorrosion* und *Korrosionsermüdung* ist wenig bekannt
- *Korrosionsrate* von CoCrMo-Legierungen: etwa $26 \mu\text{gcm}^2\text{d}^{-1}$

Anwendungen



Bioverträglicher Zahnersatz aus einer Co-Cr-Legierung

www.zahn-technik.com/fpage3.php



Kugelbeschichtung einer Knieprothese aus einer CoCrMo- Gusslegierung

www.imagic.ch/.../AWB_Industrie.php

Titanimplantate -Anwendungen-



Hüftgelenksschäfte

17.07.2015



Hüftgelenkspfannen
(zementlose Implantation)



Knie-System

Titanimplantate -Anwendungen-



Künstliches Herz



Tibianägel

Titan,-legierungen

- **Reines Titan:** unlegiertes Ti (α -Ti mit hexagonal dichtest gepackter Kristallstruktur) mit geringer Konzentration an Verunreinigungselementen wie C, Fe oder O₂
 - hoher Schmelzpunkt; im geschmolzenen Zustand werden zusätzliche Verunreinigungen aufgenommen, weshalb es in einem Vakuumofen geschmolzen wird.
 - geringe Festigkeit, hohe Zähigkeit

Titan,-legierungen

- **TiAl6V4** : durch Wärmebehandlung \Rightarrow Zweiphasenlegierung mit gleichmäßiger Verteilung der Mischkristallphasen
 - erhöhte Festigkeit und verbesserte Ermüdungseigenschaften
 - im gegossenen Zustand nach der Abkühlung: lamellare Duplexstruktur (α - und β -Lamellen)

Biokompatibilität

Titan und Titanlegierungen

Faktoren für die Biokompatibilität:

- Bildung einer stabilen und reinen TiO_2 -Schicht.
- Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Gewebereaktion:
 - messbare Bindung zwischen Implantat und Knochen bei Oberflächenrauigkeiten $>22 \mu\text{m}$.
 - Sowohl an porösen wie auch auf glatten TiAlV-Oberflächen konnte, nach zementfreier Implantation, das *Anwachsen von Knochen* beobachtet werden.

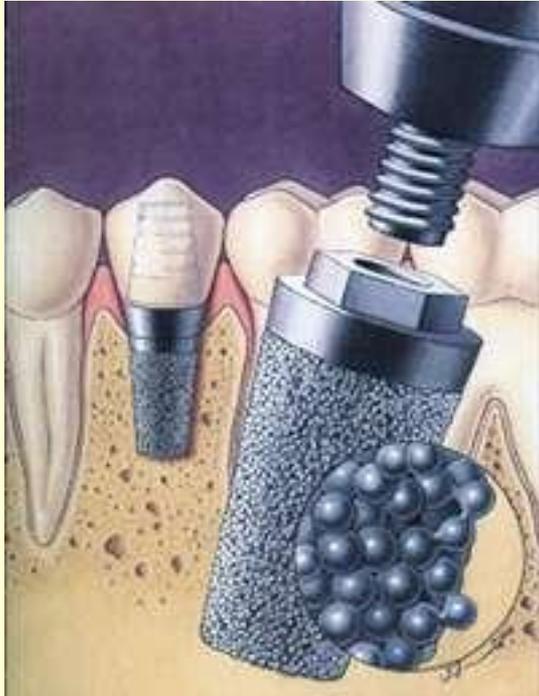
Biokompatibilität

Titan und Titanlegierungen

Faktoren für die Biokompatibilität:

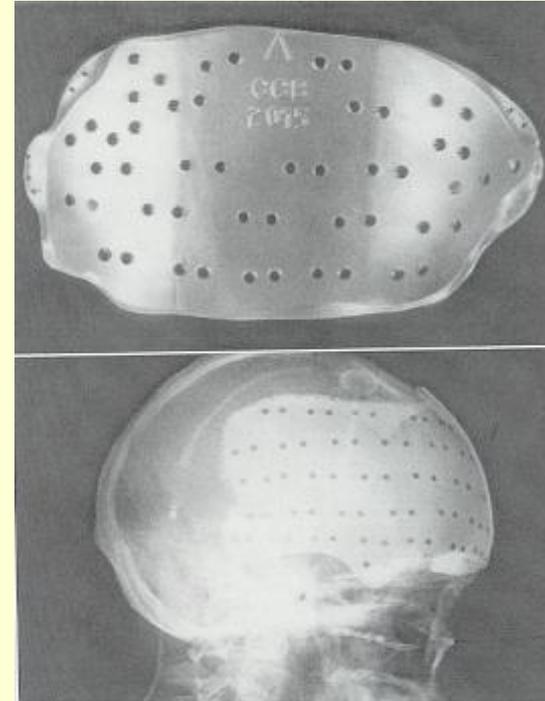
- toxische Wirkung von Vanadium in TiAl6V4-Legierung:
 - im Körpermilieu thermodynamisch instabil, geht in Lösung.
 - VO_2 wird innerhalb von 24 h aus dem Körper ausgeschieden.
 - jahrzehntelange klinische Erfahrung: keine gravierenden toxischen Effekte

Anwendungen Titan und Titanlegierungen



Das Wirkungsprinzip der Endopore-Verankerung: Poröses Gefüge aus verschweißten Titan-Kügelchen.

www.girrbach.de/.../endopore/endopore.php?f=1



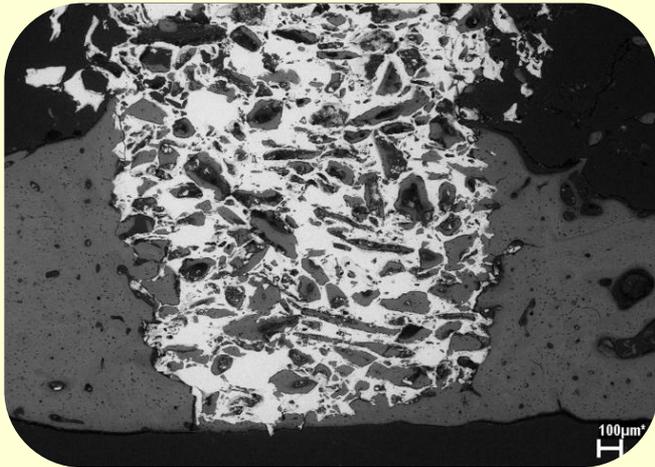
Epple S. 45

Titan-Implantate mit individueller Geometrie zur Schädeldefektbehandlung.

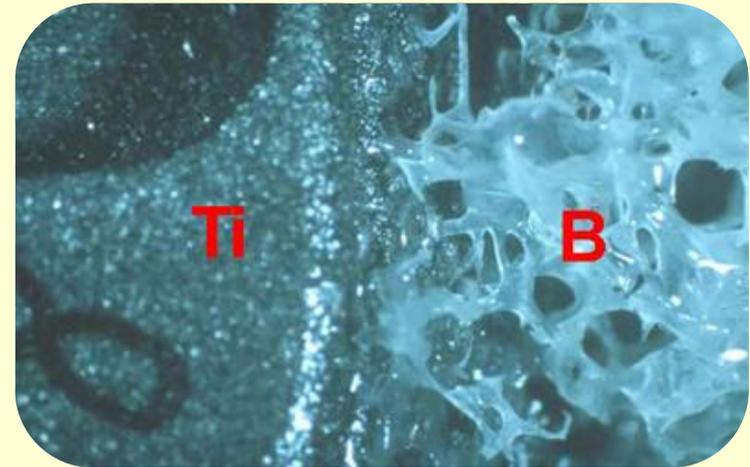
(CranioConstruct Bochum; CCB)

Zusammenfassung Titan

- bioaktiv nicht nur bioinert
- TiO_2 -Schicht stabil, selten Ionenfreisetzung



REM-Aufnahme eines Titanschaums vier Wochen nach dem einsetzen



Biologische Verankerung einer Pfanne: links die raue Titanoberfläche (Ti), rechts der aufgewachsene Knochen (B)

Titan

Neuartige Anwendungen



Unterkieferimplantat aus Titan hergestellt durch einen 3D-Drucker. Links mit aufgesetzter Zahnprothese, rechts eingepasst in einen mit Rapid-Prototyping Techniken hergestellten Schädel.

Weitere Metalle in der Medizin -Zirkonium-



Zirkonium ist ähnlich biokompatibel wie Titan

- Oberfläche aus extrem verschleißfesten ZrO_2
- Aufoxidierbar
- Ist erst seit einigen Jahren frei von Restradioaktivität herstellbar

Weitere Metalle in der Medizin

-Tantal-

- Sehr gute Biokompatibilität
- Hoch Korrosionsfest
- Tantalschaum hat ähnliche Eigenschaften wie Knochenkortikalis
- Extrem teuer – noch kaum Anwendung



Weitere Metalle in der Medizin

- Platin, Iridium, Niob -



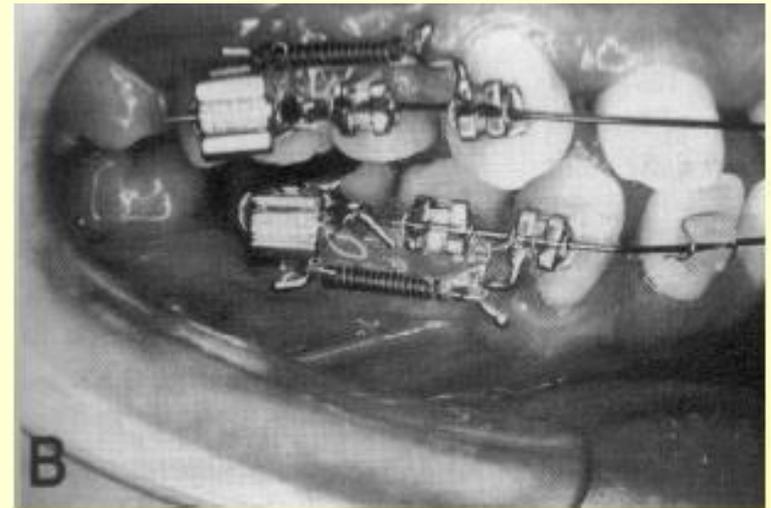
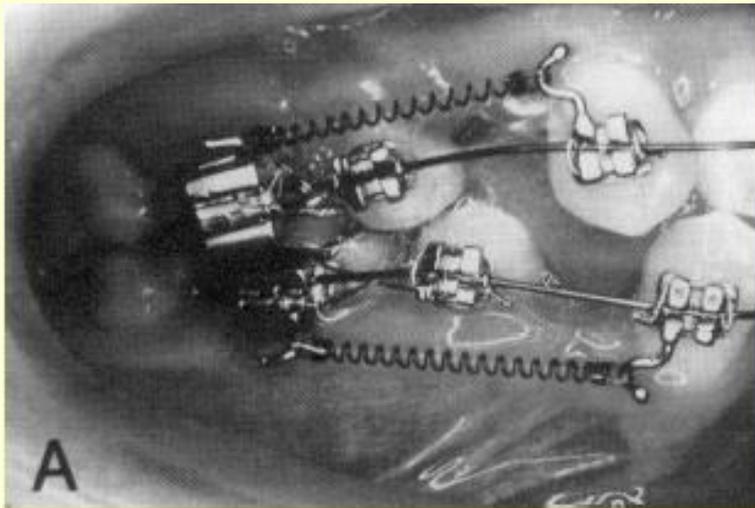
Grundmaterial Ti-Legierung
knochenseitig zementierte Implantate
mit Niob-Beschichtung
knochenseitig Gleitflächen
mit Niob-Beschichtung

perkutanen
Pulmonalklappe
(„Melody-Klappe“), Stent
aus Platin-Iridium



Medizinische
Federn aus Platin-
Iridium

Formgedächtnislegierungen -Anwendungen-



Anwendungen von Formgedächtnislegierungen (Superplastizität) in der Kieferorthopädie

Formgedächtnislegierungen -Anwendungen-



Stents:

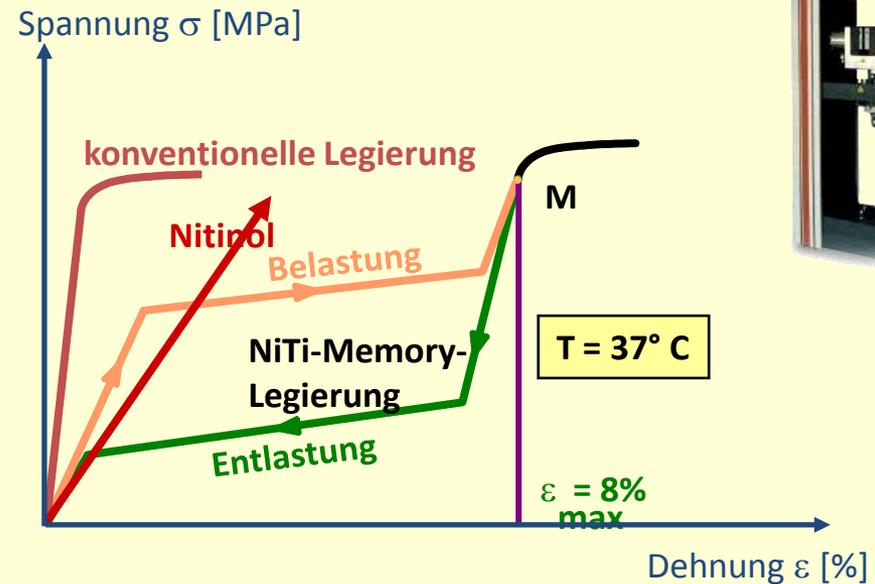
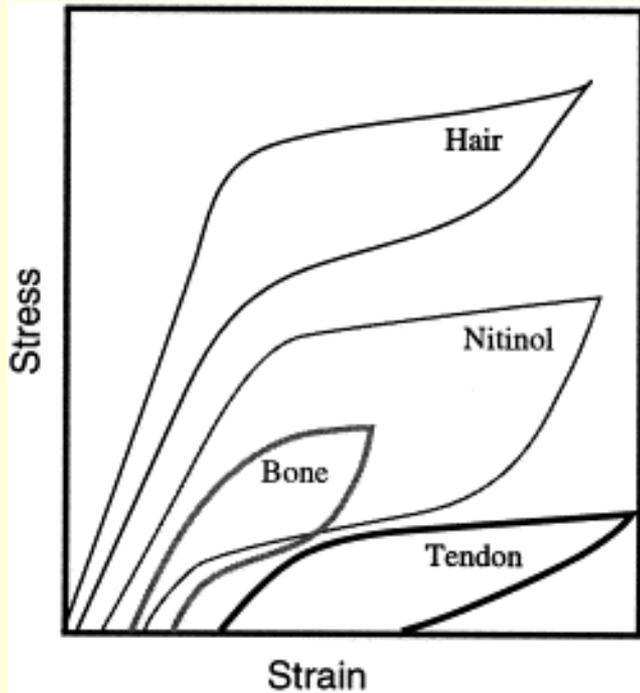
- Selbstaushendend (Superelastisch)
- Ausdehnung durch Ballon im Martensitischen Zustand
- Ausdehnung durch Shape-Memory-Effekt durch leichte Erwärmung

Mechanische Eigenschaften von Nitinol

Der 'klassische' Nitinol wurde bereits 1971 von Andreasen und Hilleman vorgestellt (An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics. J. Am. Dent. Assoc.). Nitinol zeichnet sich durch hervorragende elastische Eigenschaften aus, lässt sich aber nicht plastisch verbiegen.

	E-Modul [GPa]	Elastizitätsgrenze [N/mm ²]		Bruchdehnung [%]
	40	500	8,0	12

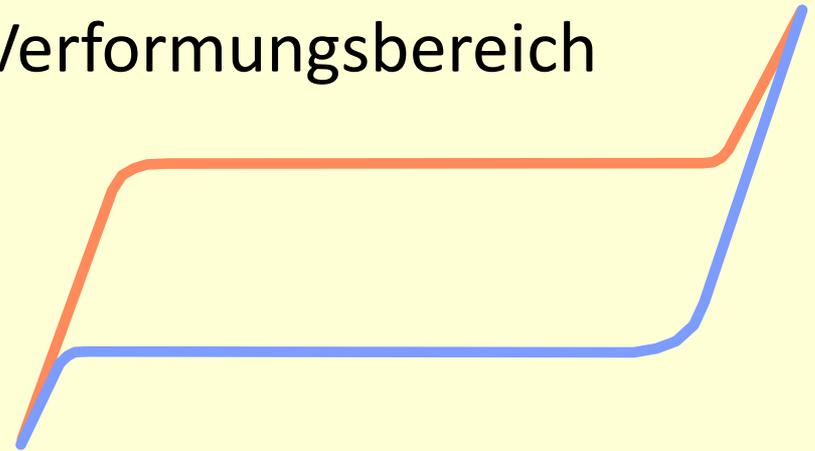
Nitinol



Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Nitinol im Vergleich zum Verhalten von natürlichem Gewebe (links) und konventionellen Legierungen (rechts)

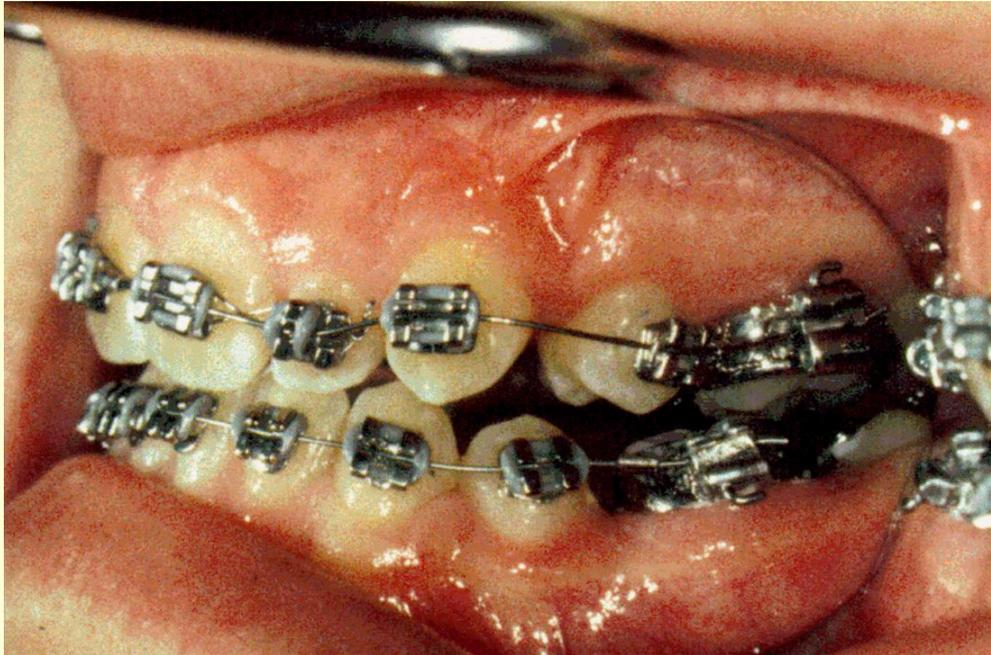
Pseudoelastizität, Superelastizität

- Superelastizität bedeutet nicht nur „super“ elastisch
- nichtlineare, reversible (elastische) Verformung
- extrem großer elastischer Verformungsbereich
- hohe Resilienz*
- Hysterese



(*) Fähigkeit elastischen Materials, nach starker Verformung in den Ausgangszustand zurückzukehren

Nitinol -Anwendungen-



Nivellierung mit NiTi-Drähten

