



## Original

Wolff, M.; Schaper, J.; Rüder, N.; Vogt, C.; Feyerabend, F.; Dahms, M.; Willumeit-Römer, R.; Ebel, T.; Klassen, T.:

**Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen auf das Bioabbauverhalten metallischer Mg-Ca basierter Implantate.**

In: BioNanoMaterials. Vol. 16 (2015) 2-3, 114 - 121.

First published online by de Gruyter: 05.10.2015

<http://dx.doi.org/10.1515/bnm-2015-9007>

V34

# Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen auf das Bioabbauverhalten metallischer Mg-Ca basierter Implantate

\*M. Wolff<sup>1</sup>, J. Schaper<sup>1,2</sup>, N. Ruder<sup>1,3</sup>, C. Vogt<sup>4</sup>, M. Dahms<sup>1,5</sup>, R. Willumeit-Römer<sup>6,7</sup>, T. Ebel<sup>1</sup>, T. Klassen<sup>8,7</sup>

<sup>1</sup>Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Materialdesign und Charakterisierung, Geesthacht, Deutschland

<sup>2</sup>Element 22, Kiel, Deutschland

<sup>3</sup>TUHH, Hamburg-Harburg, Deutschland

<sup>4</sup>Leibnitz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover, Deutschland

<sup>5</sup>Fachhochschule Flensburg, Flensburg, Deutschland

<sup>6</sup>Christian Albrechts Universität, Kiel, Deutschland

<sup>7</sup>Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Deutschland

<sup>8</sup>Helmut Schmidt Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland

## Einleitung:

In jüngster Zeit findet Mg zunehmendes Interesse als bioabbaubares Implantatmaterial für zukünftige biomedizinische Anwendungen [1, 2]. Zur Konditionierung von Festigkeit, Steifigkeit und Degradationsverhalten werden derzeit Legierungselemente (LE) wie z.B. Gd/Dy/Zn/Ag oder Ca untersucht. Neben dem Einfluss dieser LE auf das Bioabbauverhalten darf jedoch der Einfluss von bereits im Ausgangsmaterial vorhandenen Verunreinigungen wie Fe, Ni oder Cu nicht außer Acht gelassen werden. Dieser spielt bei der Eignungsfeststellung der gewählten Mg-Legierung als Biomaterial möglicherweise eine Schlüsselrolle und kann die eigentliche Wirkung des gewählten LE überdecken. Dies wiederum kann zur Fehlinterpretation von Ergebnissen und zur falschen Schlussfindung bei der Legierungswahl führen. Um dies zu verhindern ist ein vollständiger Wissensschatz über die vorhandenen Verunreinigungen und dessen Einfluss auf das Bioabbauverhalten notwendig. Diese Arbeit gibt einen Überblick wie Verunreinigungen an homogenem pulvermetallurgischen (PM) Ausgangsmaterialien bestimmt werden können und wie sie die Bioabbaubarkeit beeinflussen.

Zur Probenherstellung wird die Metallpulver-Spritzguss-Technologie (MIM) verwendet, welche der oftmals komplizierten Formgebung medizinischer Implantate Rechnung trägt und grundsätzlich die Möglichkeit bietet, kompliziert geformte Implantate auf Mg-Basis in großer Stückzahl ökonomisch zu fertigen. Analytisch lassen sich Verunreinigungen via XRF, AAS oder IPC-MS quantifizieren.

## Materialien und Methoden:

Reine Mg-Pulver mit einer Partikelgröße kleiner 45µm (SFM-SA, Schweiz; ESM-SMT, USA; HZG, Geesthacht) und Ca-reiches Masterlegierungspulver (ZfW-Clausthal) wurden für diese Arbeit verwendet. Für die Biodegradationsversuche wurden die Pulver unter 1200 MPa Flächenpressung axial verpresst, sterilisiert und in DMEM + 10% FBS unter Zellkulturbedingungen für 72h inkubiert. In einer zweiten Prozessroute wurden Pulver unter 100 MPa verpresst und anschließend unter Argon-Atmosphäre bei 635-645 °C in einem Heißwandofen (Xerion, XRetort) durch Sinterung konsolidiert [3, 4]. Zur weiteren Formgebung wurde ein Proben-Set geschliffen (SiC 1200), ein anderer wurde durch Drahterosion weiterbearbeitet. In einer dritten Route wurden die Pulver mit Paraffinwachs und einem Polymer zu Feedstock verarbeitet, granuliert und in einer industriellen Spritzgießmaschine (Arburg 320S) zu Zugproben und Implantatprototypen verarbeitet. Die Bauteile wurden in Hexan entbindert (EBA50, Lömi) und anschließend ebenfalls bei 635-645°C unter Argon-Atmosphäre gesintert. Die Probencharakterisierung erfolgte mittels Werkstoffprüfung (Zwick Z005), LM (Olympus PGM3) und REM/ EDX (Zeiss DSM 962). Mittels XRF SPS (Funken-Emission-Spektroskopie) und IPC-MS wurde die Qualität des Magnesiums hinsichtlich seiner Eignung als Biomaterial untersucht. Die Verunreinigung mit O und N wurde gasanalytisch bewerkstelligt (LECO TC36). Die E-Moduln wurden zerstörungsfrei via Resonanz Ultraschall Spektroskopie (RFDA, IMCE, Belgien) gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion:

IPC-MS und XRF-Analysen am reinen Mg-Ausgangsmaterial zeigen einen maximalen Gehalt von 38ppm Fe und 8ppm Ni auf. Es zeigt sich, dass aus diesem Ausgangsmaterial hergestelltes, gesintertes und durch Schleifen mit SiC-1200 in Form gebrachtes Probenmaterial eine Biodegradationsrate von etwa 0,6mm/Jahr erreicht. Werden die Proben jedoch via Drahtfunkenerosion in Form gebracht, so erreichen sie eine Degradationsrate von etwa 3-8mm/Jahr. Weiterhin ist zu beobachten, dass es zur unerwünschten Pitting-Korrosion kommt. Diese Korrosionsform führt zu räumlich begrenztem, aber massivem Materialangriff. Daraus resultiert ein zu schneller Tragfähigkeitsverlust der Probe bzw. des Implantats. Weitere REM- und EDX-Untersuchungen lassen erkennen, dass am Boden der sog. Pitting-Löcher eisenreiche Partikel im Sub-µm Bereich zu finden sind. Aus dieser Untersuchung wird deutlich, dass nicht nur der Ausgangszustand hinsichtlich Verunreinigungsgrad hin untersucht, sondern auch kritisches Augenmerk auf jeden weiteren Prozessschritt gelegt werden muss. Die ausschließliche Wahl geeigneter LE und Gehalte reicht nicht aus um ein Mg-Biomaterial adäquat zu konditionieren. Reinheitskontrolle ist offensichtlich das oberste Gebot um den Prozess der Biodegradation vollständig verstehen und einstellen zu können.

Es lassen sich Werkstoffkennwerte von UCS=241 MPa und UTS=141 MPa bei einem E-Modul um 20 GPa realisieren.

## Referenzen:

- [1] Staiger et al *Biomater.* **27** (2006)
- [2] Witte et al *Biomater.* **28** (2007)
- [3] Wolff, et al *PIM-Int.* **6/6** (2012)
- [4] Wolff, et al *AEM* **12** (2010)

**Abbildung 1****Abbildung 2**