

Kovové materiály pro tělní implantáty

Josef Stráský



Obsah

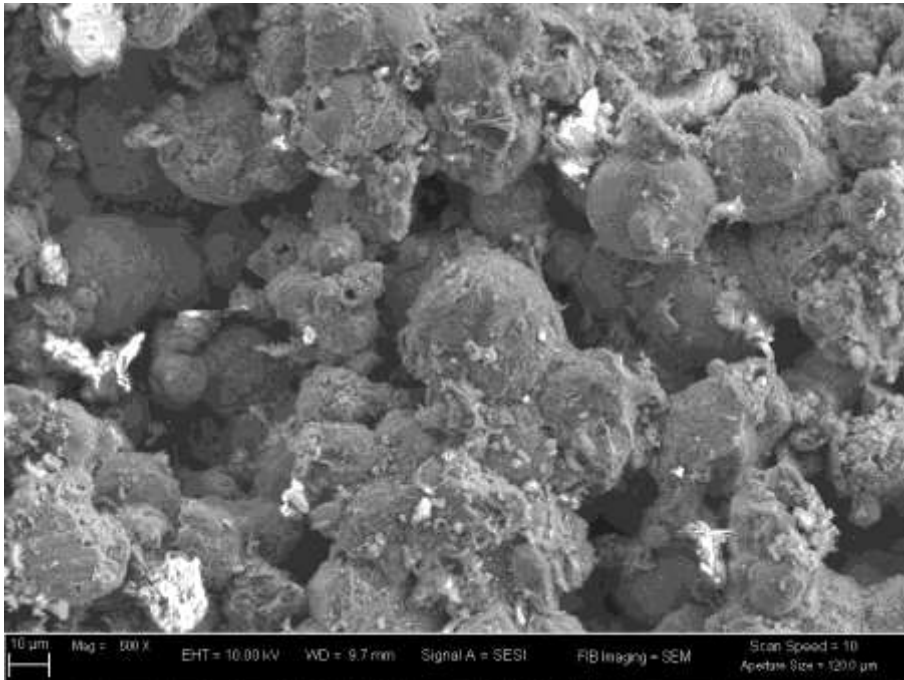
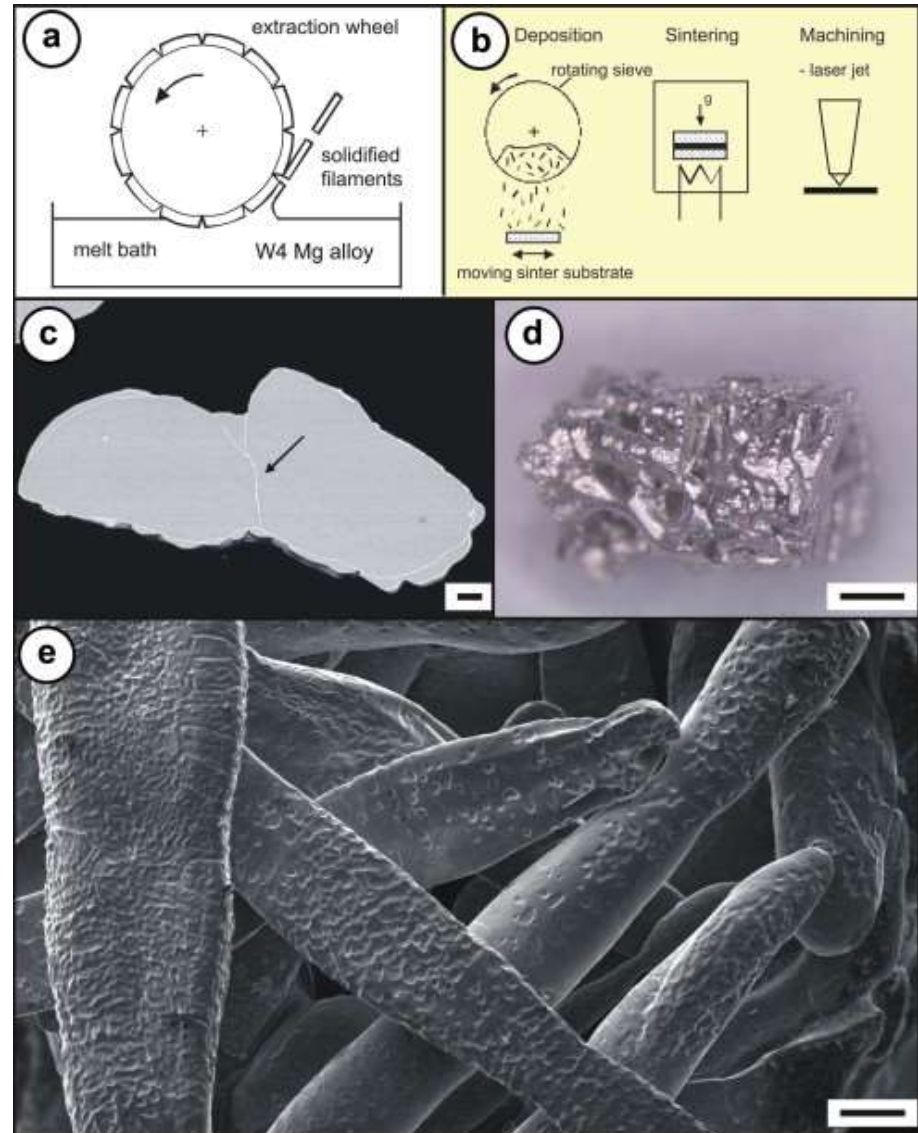
- Slitiny titanu pro výrobu endoprotéz
- Kovové materiály s nízkým modulem pružnosti
- Biokompatibilita, pevnost a únavová odolnost
- Slitiny hořčíku – nové materiály pro vstřebatelné ortopedické implantáty

Kovy pro použití v medicíně

- Nerezové oceli
 - Kobaltové slitiny (Co-Cr-Mo)
 - Zlato
 - Titan
 - Hořčík
- 
- Použití – kloubní endoprotézy, fixace zlomenin, šrouby, hřeby, destičky...
- + dobré mechanické vlastnosti
- Podléhají korozi (uvolňování iontů kovů), těžké (vysoká hustota), tuhé (vysoký modul pružnosti), nízká odolnost proti otěru

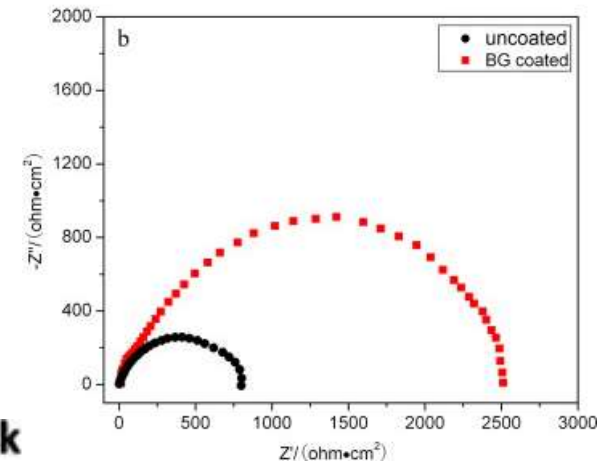
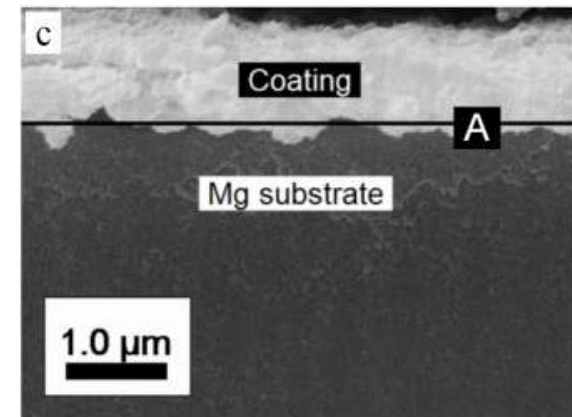
Porézní implantáty

- Lepší vrůst kosti do implantátu
- V případě permanentních implantátů nelze opětovně vyjmout
- Obvykle horší mechanické vlastnosti porézního materiálu



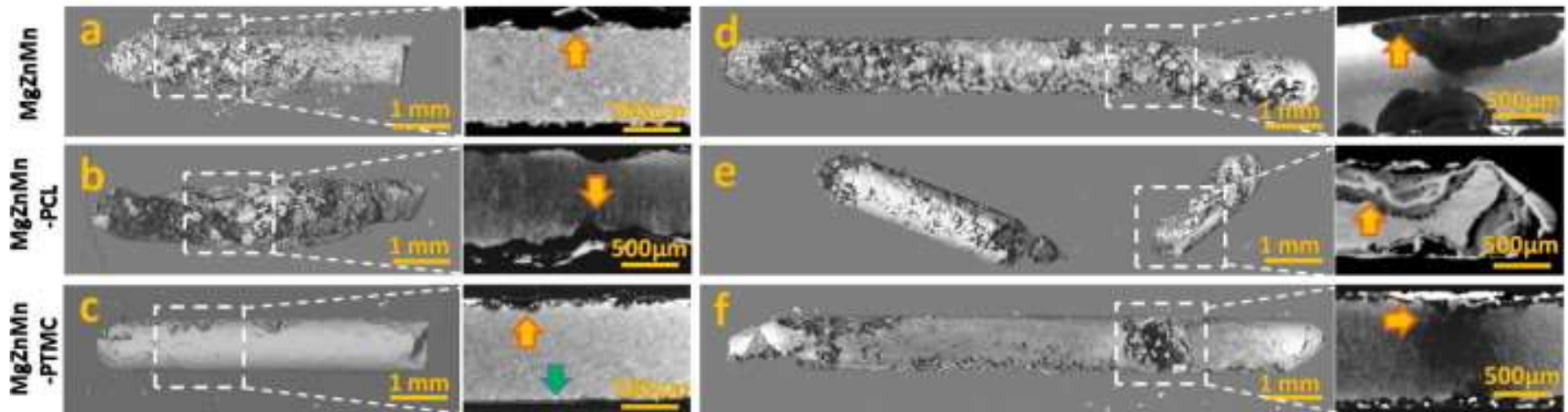
Povlaky

- Hydroxylapatit
- Keramické povlaky
- Polymerní povlaky
 - Řízené přímé podávání léčiva „drug delivery“
 - Potlačení koroze



16 week

52 week



Přehled základních vlastností titanu

- Lehký šedý kov
- Nízká hustota a vysoká specifická pevnost
- Nízká tepelná a elektrická vodivost
- Extrémně vysoká korozní odolnost
- Vysoká reaktivita s plyny za zvýšených teplot
- Netoxický prvek



Hustota a pevnost

	ρ [g/cm ³]	σ [MPa]	Specifická hustota [g/cm ³ /kPa]	Specifická pevnost [MPa.cm ³ /g]
Ti	4,5	400 - 1400	11 - 3	90 - 310
Ocel	8	400 - 1500	20 - 5	50 - 190
Al	2,7	100 - 300	27 - 9	40 - 110

Korozní odolnost

- Titan není ušlechtilý kov
- **Vynikající korozní odolnosti** je dosaženo okamžitou pasivací velmi stabilní vrstvou TiO_2
- Titan je dlouhodobě odolný atmosférickým podmínkám, mořské vodě i řadě agresivních chemických prostředí
- V biologických systémech se titan chová jako inertní netoxický kov

Fyzika slitin titanu

– Polymorfismus

- Fáze alfa
- Fáze beta

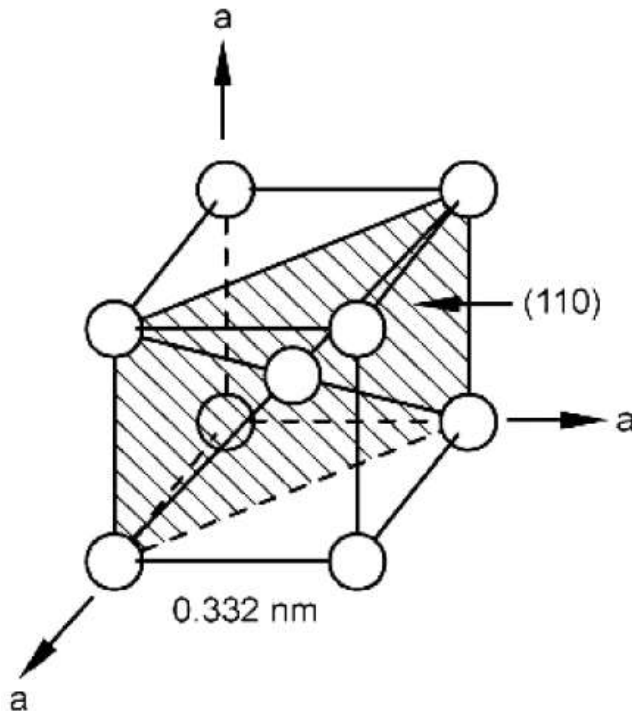
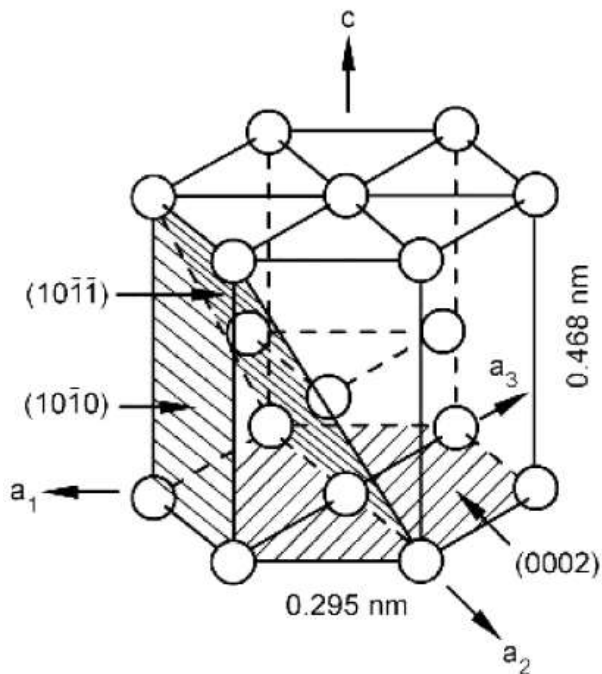
– Čistý titan

– Slitiny titanu

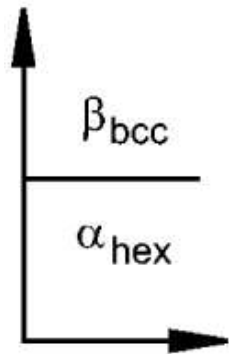
- α alloys
- $\alpha + \beta$ alloys
- β alloys

Polymorfismus

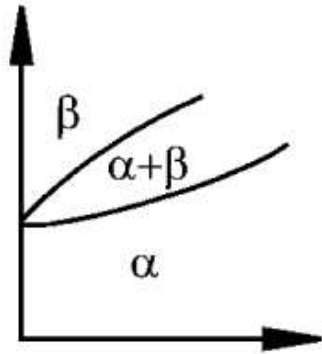
- Titan je polymorfní kov – existuje ve více krystalografických uspořádáních
 - Podobně jako železo
- Nad teplotou 882°C:
prostorově centrovaná kubická mřížka (β – fáze)
- Pod teplotou 882 °C – (teplota β přechodu) hexagonální těsně uspořádané mřížka (α – fáze)



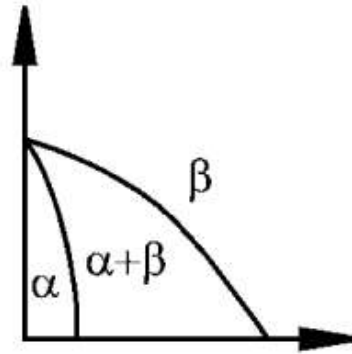
Vliv legujících prvků na fázové složení



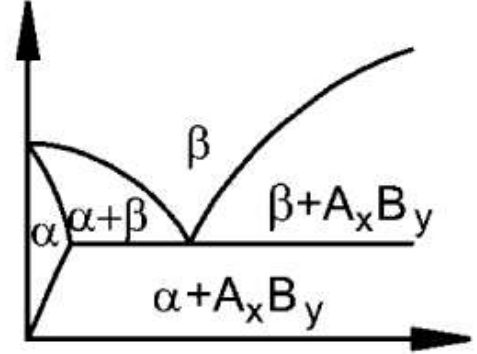
Ti
Neutral



Ti
 α - stabilizační



Ti
 β - stabilizační
(isomorfní)

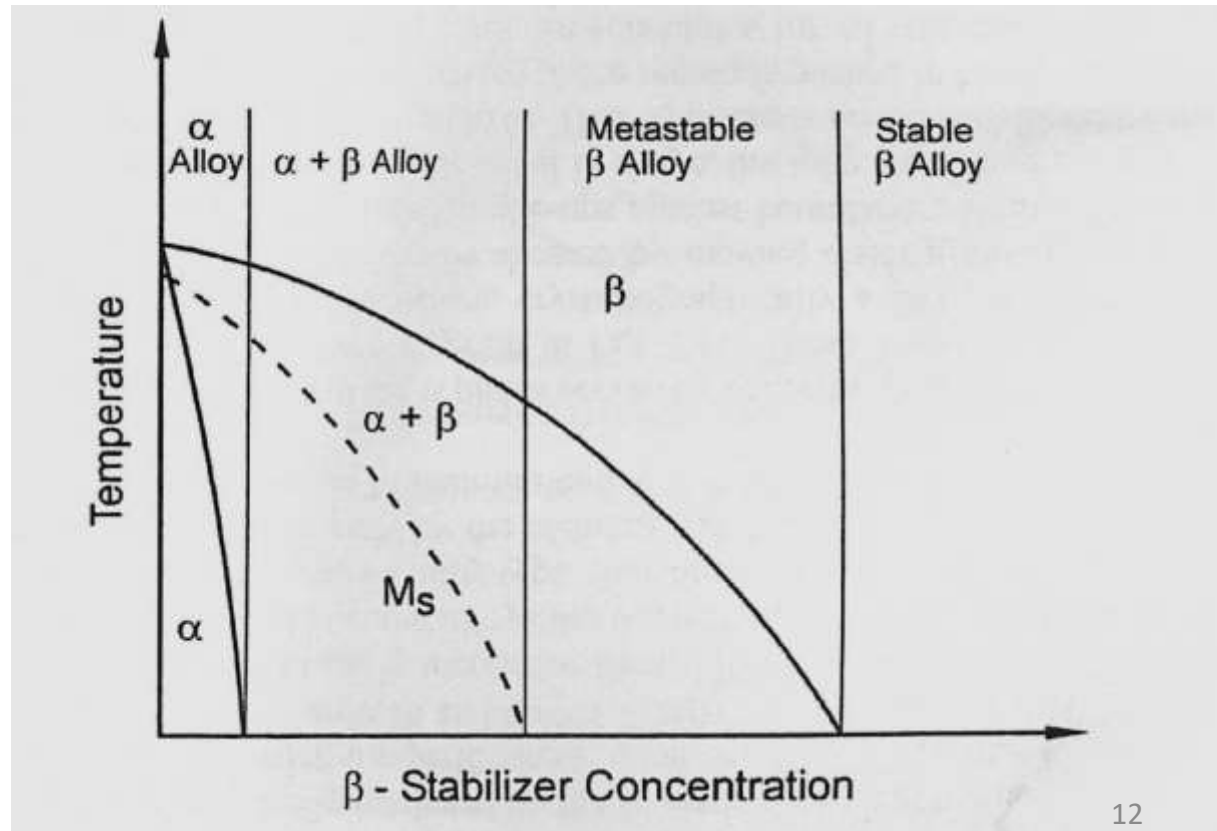


Ti
 β - stabilizační
(eutektoidní)

- Neutrální prvky – **Zr, Sn**
- α – stabilizační prvky – **Al, O, N, C**
- β - stabilizační prvky – isomorfní – **Mo, V, Ta, Nb**
- β - stabilizační prvky – eutektoidní – **Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, H**

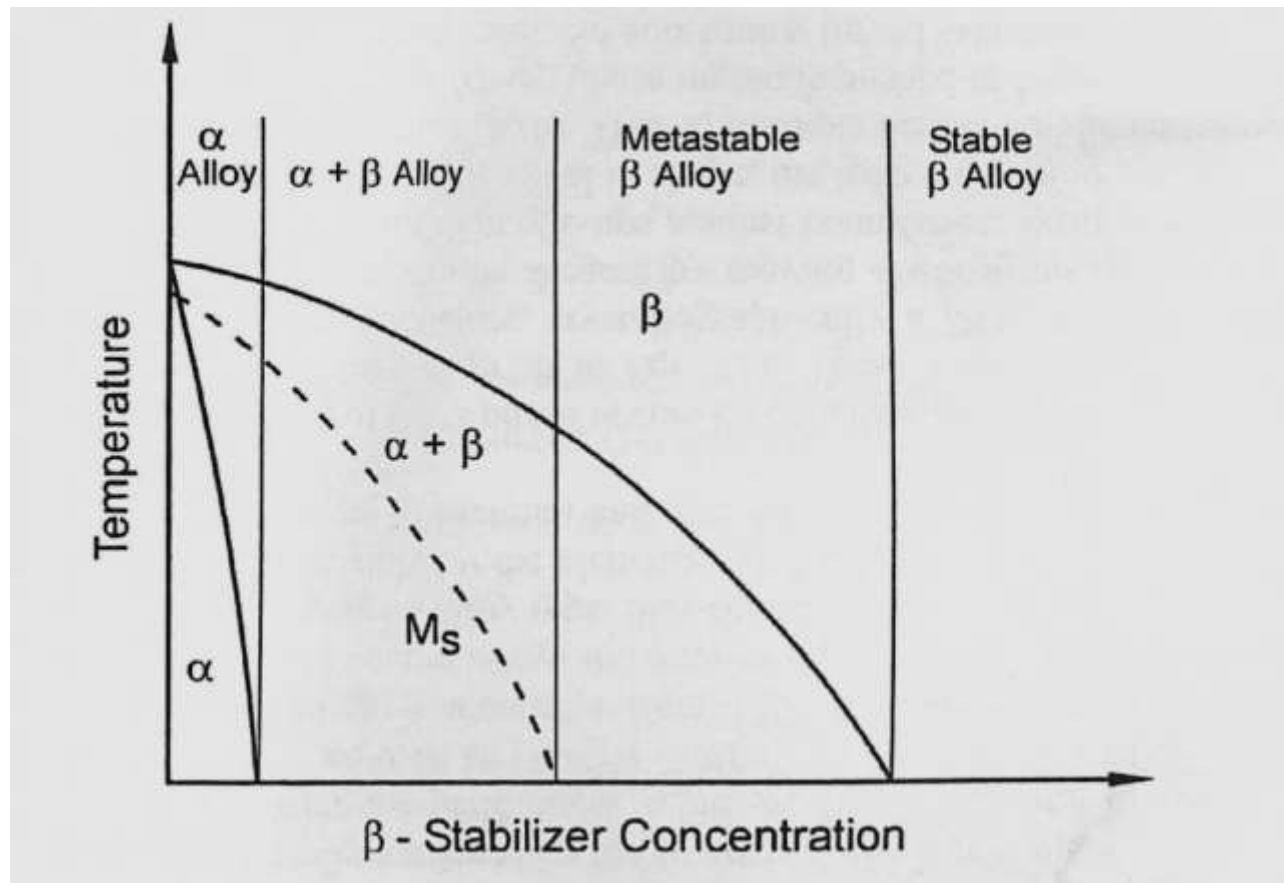
Slitiny titanu

- Čistý Ti při pokojové teplotě → jen α – fáze
- Zvýšený obsah β -stabilizačních prvků
 - β – fáze je (také) stabilní při pokojové teplotě
 - $\alpha + \beta$ slitiny



Titanium alloys

- Další zvýšení obsahu β stabilizačního prvku
→ **Metastabilní β slitiny**



Čistý Ti – grade 1 - 4

- Pro pevnost čistého titanu je rozhodující obsah intersticiálního kyslíku

Grade	O [wt.%]	Fe (max.) [wt.%]	Mez pevnosti [MPa]
CP Ti Grade 1	0.18	0.2	170
CP Ti Grade 2	0.25	0.3	275
CP Ti Grade 3	0.35	0.3	380
CP Ti Grade 4	0.40	0.5	480

Čistý Ti - využití



Sportovní zboží



Architektura

Guggenheimovo museum, Bilbao



Fukuoka Dome, Japonsko

Klenotnictví



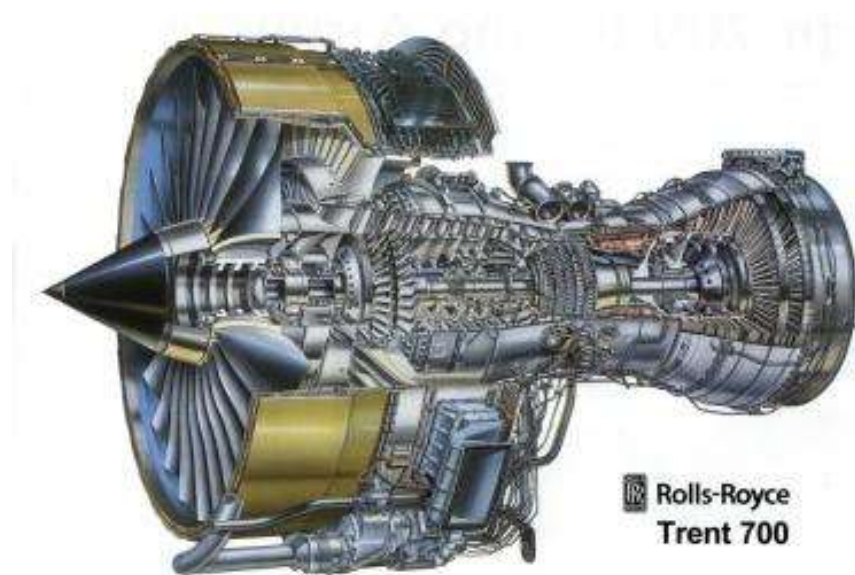
Vybavení pro kempink



Využití v letectví



- Slitina Ti-6Al-4V
- Vysokopevnostní slitiny
- Vysokoteplotní slitiny



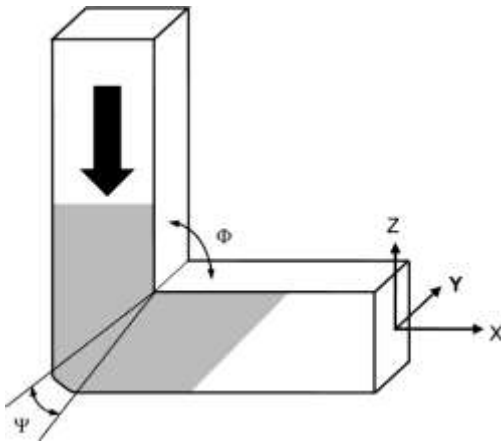
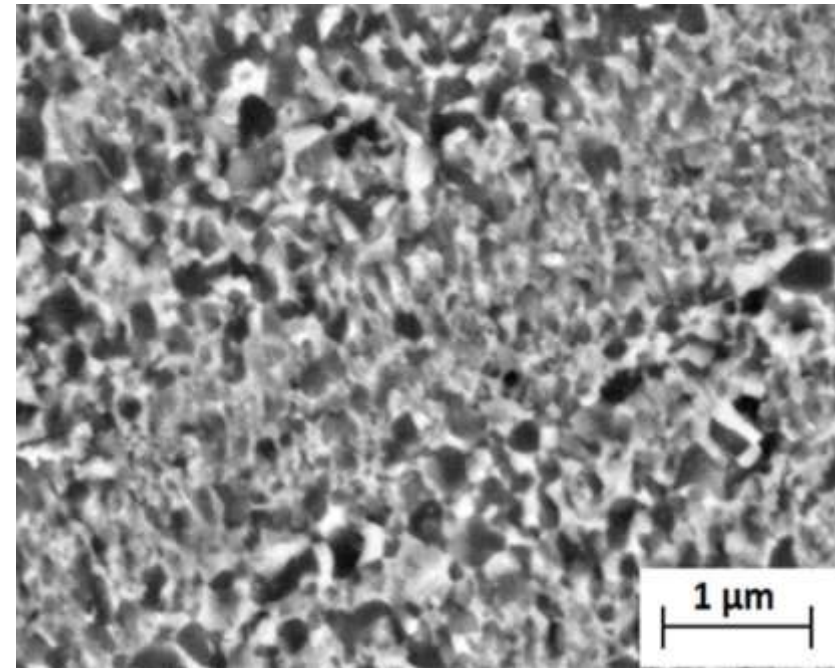
Využití v medicíně

- Totální endoprotézy velkých kloubů
- Fixace zlomenin
- Fixace pro kosti poškozené degenerativním onemocněním (rakovina kostí)
- Zubní implantáty

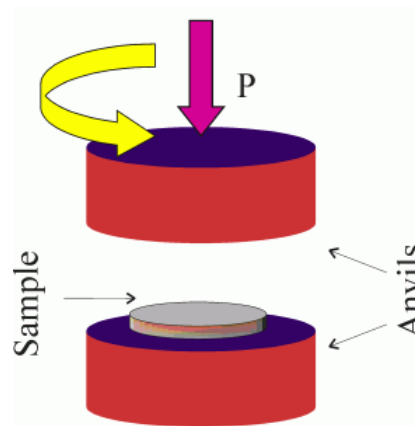


Příklad: ultrajemnozrnné materiály

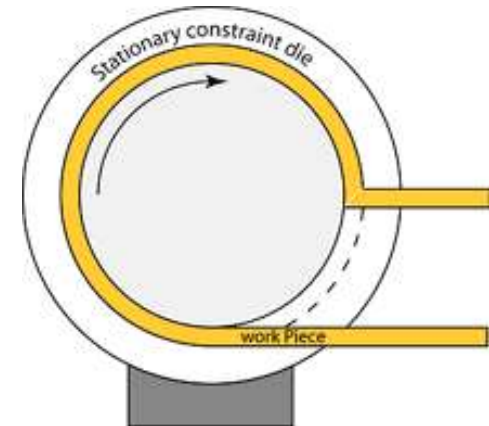
- Intenzivní plastická deformace
- Zjemnění mikrostruktury
 - **ECAP** - equal channel angular pressing
 - Protlačování lomeným kanálem
 - **HPT** - high pressure torsion
 - Torze za vysokého tlaku
 - **ECAP-Conform** – kontinuální ECAP



ECAP



HPT



ECAP-Conform

Příklad: ultrajemnozrnné materiály

- **Výhody**

- Vyšší pevnost

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb\sqrt{\rho_D} + \frac{k}{\sqrt{D}}$$

- **Nevýhody**

- Omezená velikost produktů

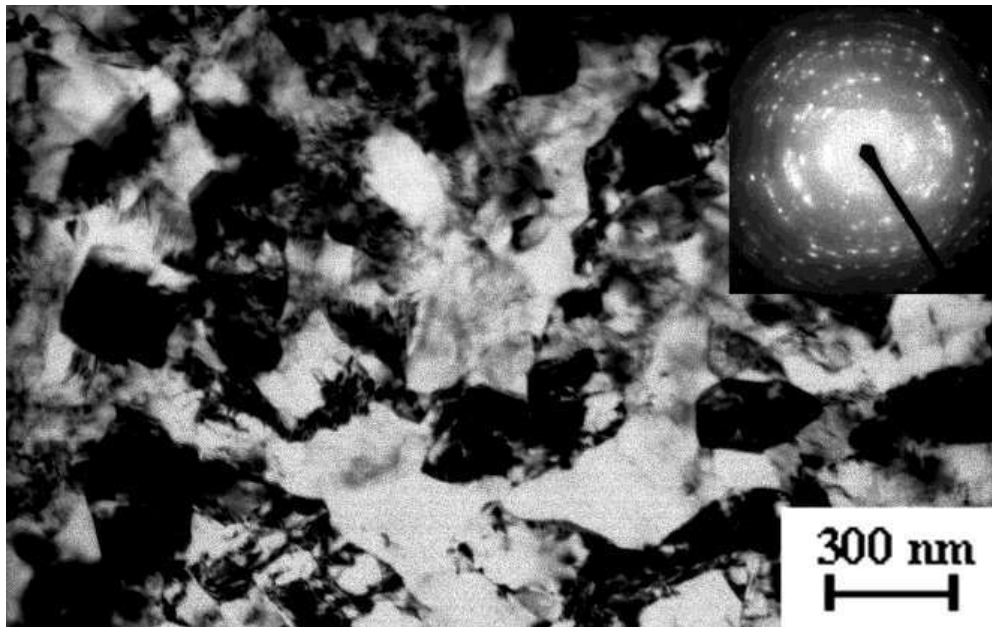
- CP-Ti (**NanoTitan**)

- Timplant s.r.o. (Ostrava)



NanoTitan

Ti Grade 4	Mez pevnosti [MPa]	Mez kluzu [MPa]	Prodloužení
Standard	550	480	> 30 %
ECAP-C + Drawing	1330	1150	12 %



Standard



3.5 mm

UFG



2.4 mm

NanoTitan

Standard



> 6 mm



UFG



> 4.5 mm



Dřík endoprotézy kyčelního kloubu



	Chceme
Biokompatibilita	Ne: V, Al Ano: Mo, Nb, Ta, Zr
Modul pružnosti	< 110 GPa (Ti-6Al-4V) Modul kosti je 10-30 GPa
Pevnost	800 MPa (jako slitina Ti-6Al-4V)
Únavová odolnost	Limit únavové odolnosti ~ 500 MPa při 10^7 cyklů
Výroba	Průměr tyčoviny ~ 35 mm Tloušťka plechu ~ 20 mm

Výchozí slitina

Ti-35.3Nb-5.7Ta-7.3Zr (hm.%)

- **Vyvinutá v 90. letech 20. století v USA**
- **Modul pžunosti ~ 65 GPa → DOBRÉ**
- **Mez kluzu, pevnosti ~ 500 MPa → ŠPATNÉ**

Titanový implantát

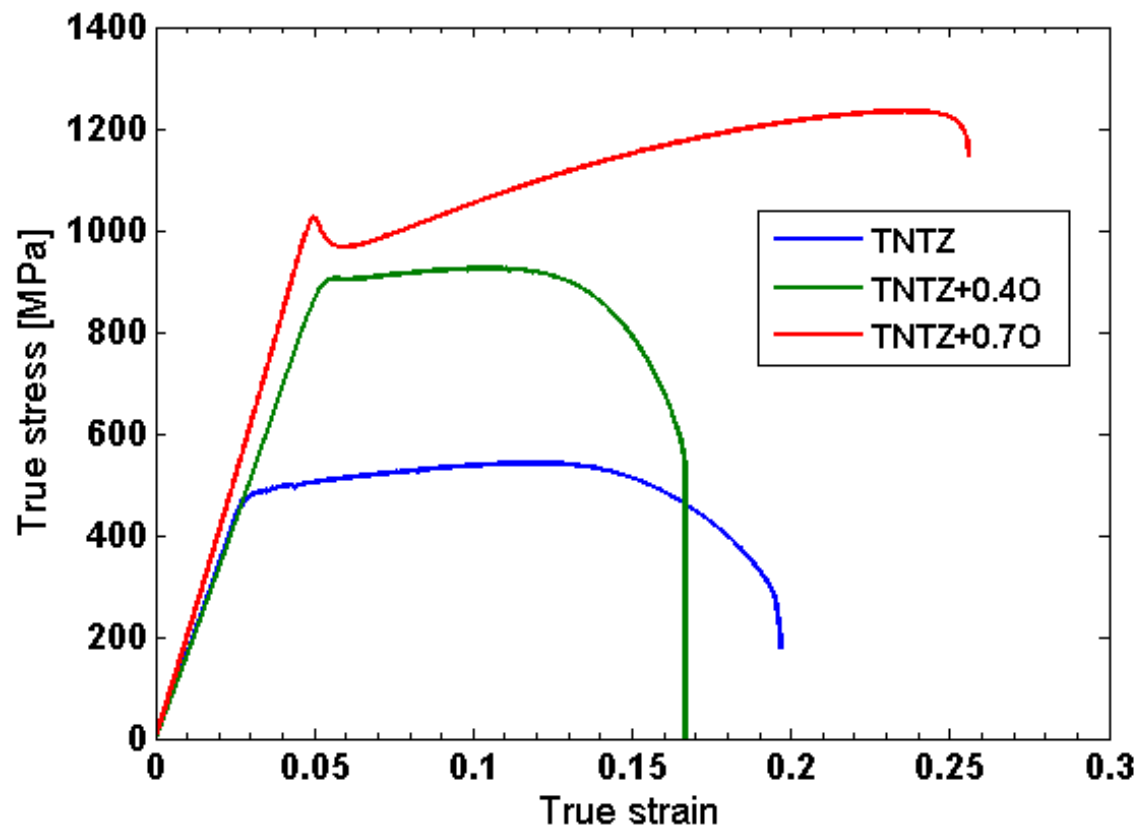


	Chceme	Máme
Biokompatibilita	Ne: V, Al Ano: Mo, Nb, Ta, Zr	Slitina Ti-Nb-Ta-Zr
Modul pružnosti	< 110 GPa (Ti-6Al-4V) Modul kosti je 10-30 GPa	Slitina Ti-Nb-Ta-Zr E ~ 65 GPa 😊
Pevnost	800 MPa (jako slitina Ti-6Al-4V)	500 MPa 😞
Únavová odolnost	Limit únavové odolnosti ~ 500 MPa při 10^7 cyklů	?!
Výroba	Průměr tyče ~ 35 mm Tloušťka plechu ~ 20 mm	Jen laboratorní množství

Slitiny TNTZ se zvýšeným obsahem kyslíku

	Složení					Modul pružnosti	Mez kluzu	Mez pevnosti
wt. %	Ti	Nb	Zr	Ta	O	GPa	MPa	MPa
1	Bal.	35.3	7.3	5.7	0.06	64	450	550
2	Bal.	35.3	7.3	5.7	0.4	81	860	900
3	Bal.	35.3	7.3	5.7	0.7	80	1020	1220

Tahové křivky



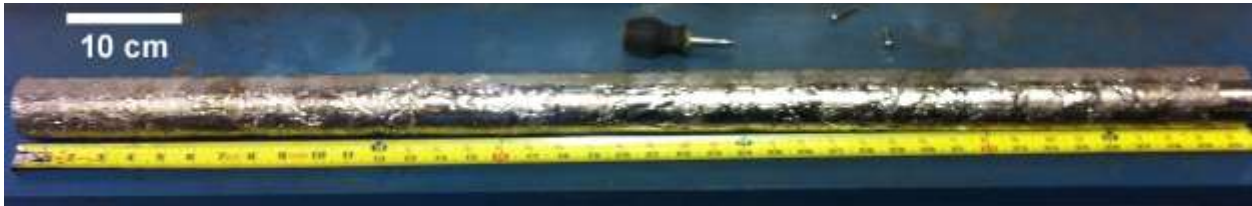
Titanový implantát



	Chceme	Máme
Biokompatibilita	Ne: V, Al Ano: Mo, Nb, Ta, Zr	Slitina Ti-Nb-Ta-Zr- O
Modul pružnosti	< 110 GPa (Ti-6Al-4V) Modul kosti je 10-30 GPa	Slitina Ti-Nb-Ta-Zr- O E ~ 80 GPa
Pevnost	800 MPa (jako slitina Ti-6Al-4V)	Mez kluzu > 1000 MPa
Únavová odolnost	Limit únavové odolnosti ~ 500 MPa při 10^7 cyklů	?!
Výroba	Průměr tyče ~ 35 mm Tloušťka plechu ~ 20 mm	Jen laboratorní množství ☹

Ti-35.3Nb-5.7Ta-7.3Zr-0.7O alloy (TNTZO)

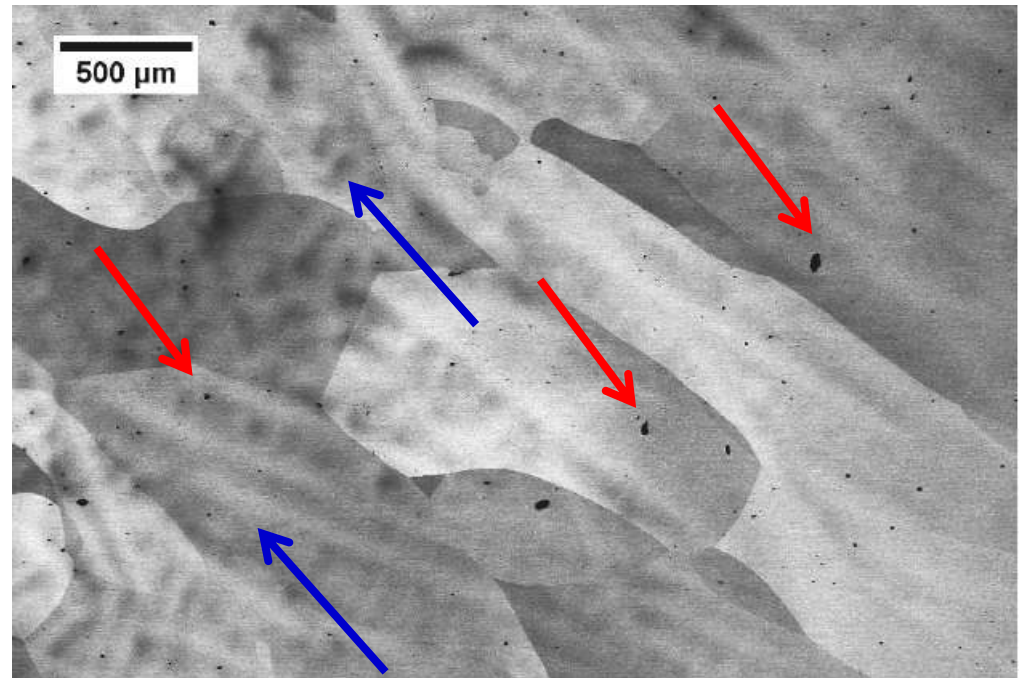
- Vyrobeno na zakázku firmou Retech Co., USA
- Sekvenční tavení plasmovým obloukem
- Průměr 53 mm, délka cca 1 m



Odlitý materiál

→ Chemické
nehomogeneity

→ Póry

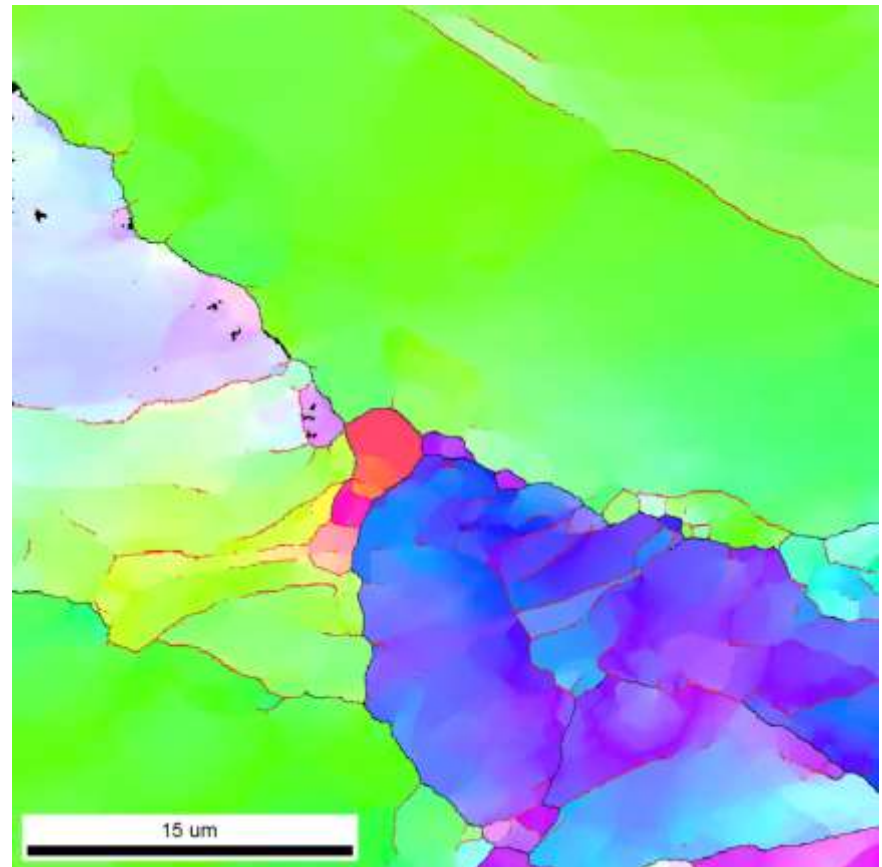
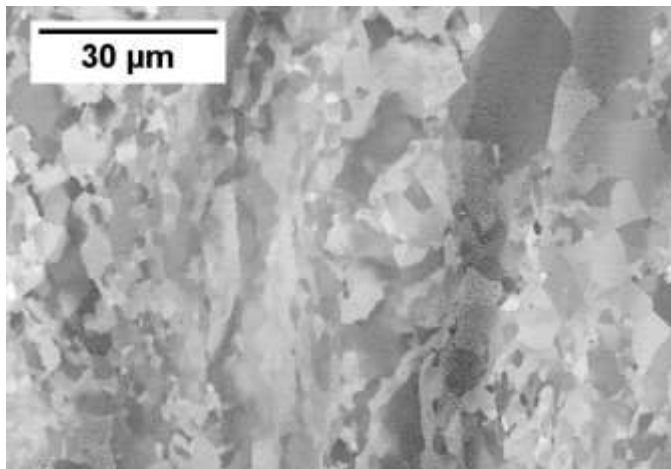
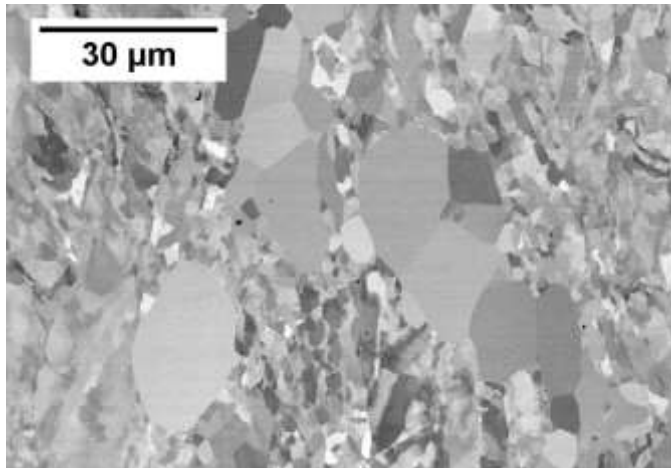


Zápustkové kování

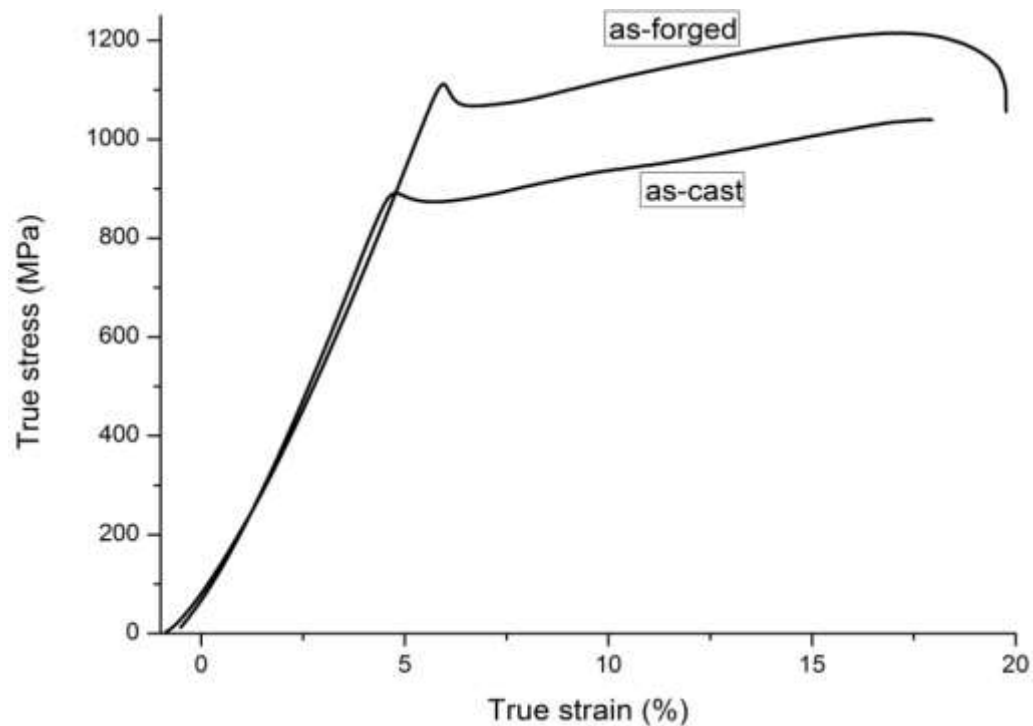


Mikrostruktura po zápustkovém kování

- Nová subzrna a zrna
- Eliminace pórů

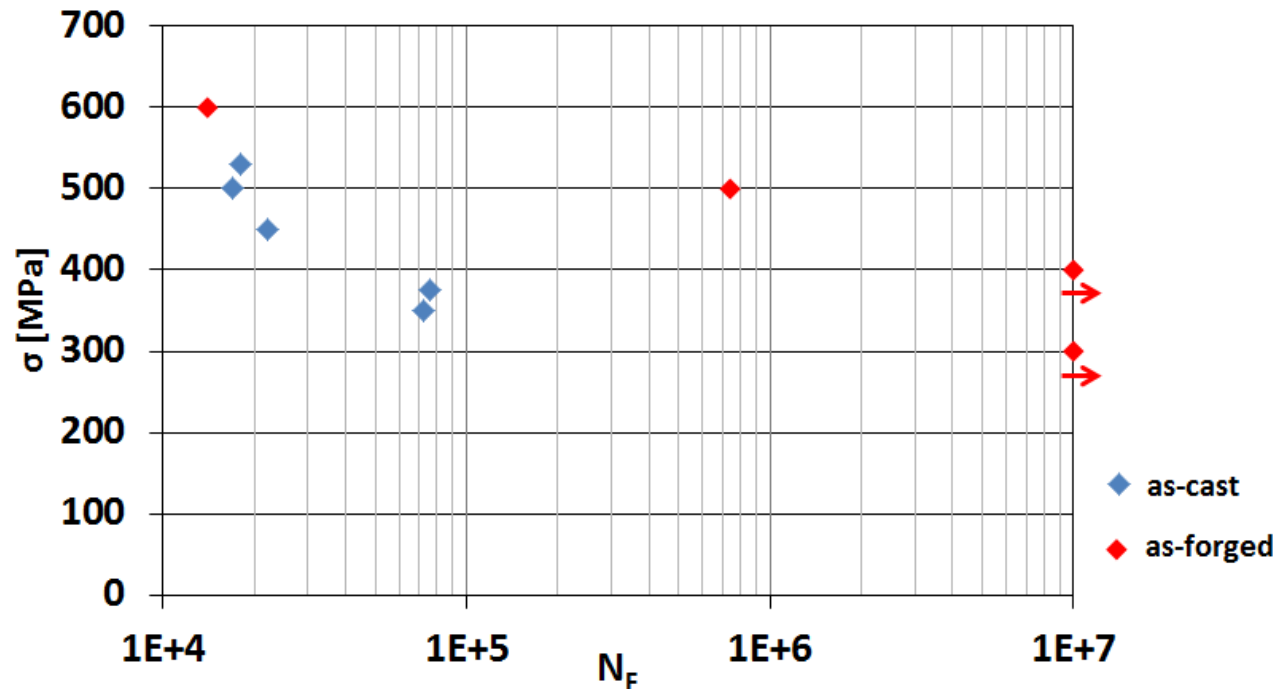


Zkoušky v tahu



	Litý stav	Kovaný stav
Yield stress (MPa)	920 ± 33	1123 ± 19
UTS (MPa)	1041 ± 26	1215 ± 18

Únavová odolnost



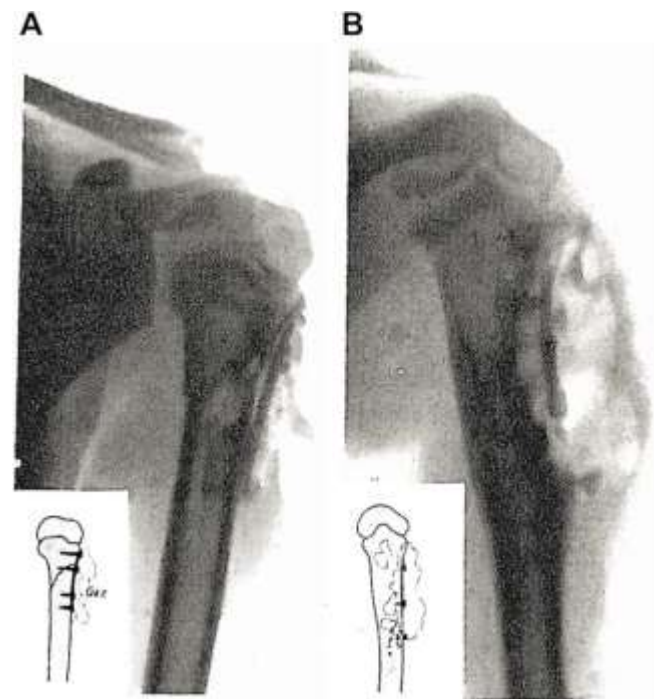
Titanový implantát



	Chceme	Máme
Biokompatibilita	Ne: V, Al Ano: Mo, Nb, Ta, Zr	Slitina Ti-Nb-Ta-Zr- O
Modul pružnosti	< 110 GPa (Ti-6Al-4V) Modul kosti je 10-30 GPa	Slitina Ti-Nb-Ta-Zr- O E ~ 80 GPa
Pevnost	800 MPa (jako slitina Ti-6Al-4V)	Mez kluzu > 1000 MPa
Únavová odolnost	Limit únavové odolnosti ~ 500 MPa při 10^7 cyklů	Limit únavové odolnosti > 400 MPa při 10^7 cyklů
Výroba	Průměr tyče ~ 35 mm Tloušťka plechu ~ 20 mm	Polotovár připravený zápustkovým kováním

Hořčíkové implantáty - historie

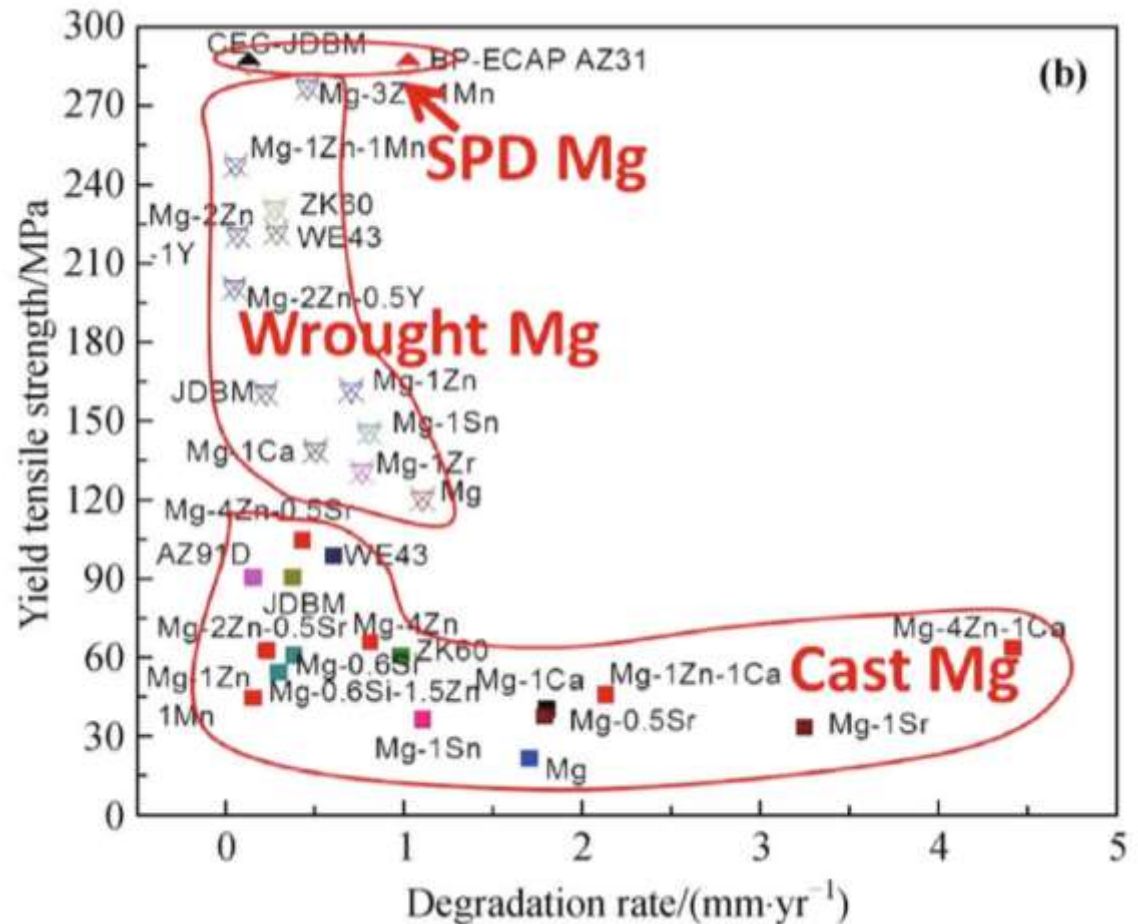
- Hořčík jako prvek objeven v roce 1808, Sir Humphrey Davy
- První pokusy s využitím hořčíku v medicíně 1898
- Problémy s korozní odolností
– preference korozně odolnější oceli
- Výjimečné užití hořčíku v medicíně ve 20. století



Verbrugge J., 1937

Typické legující prvky

- Vápník
- Železo
- Lithium
- Mangan
- Vzácné zeminy
- Yttrium
- Zinek
- Zirkonium

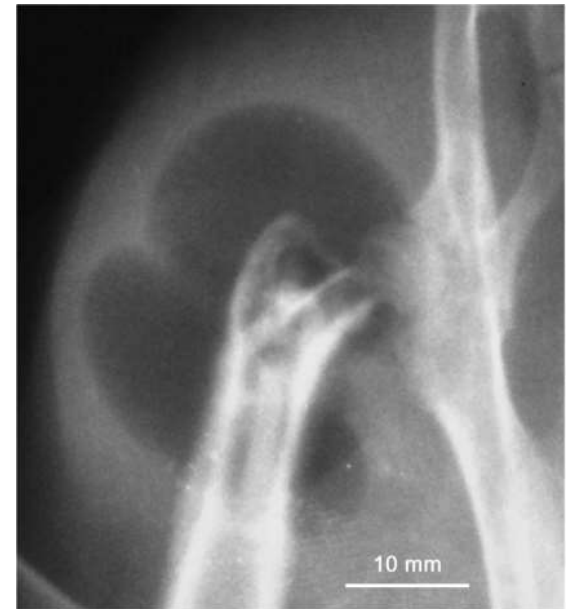


Potenciál pro využití hořčíku v medicíně

- Nízký modul pružnosti (45 GPa)
- Biokompatibilní, podporuje růst kostí
 - Na rozdíl od bioinertních materiálů
- Lidské tělo samoreguluje množství hořčíkových kationtů
 - Hořčík není toxický a lze jej použít pro degradabilní (odbouratelné, dočasné) implantáty

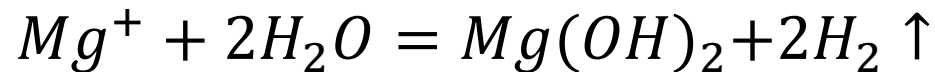
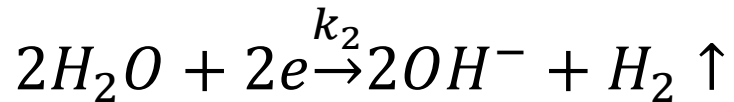
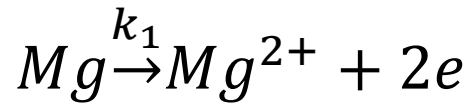
Nevýhody užití hořčíku jako biomateriálu

- Rychlá korozní degradace
 - Rychlá ztráta mechanických vlastností
- Vylučování legujících prvků
 - Podstatný je typ a množství legujících prvků
- Vznik vodíku
 - Při korozi je vyvíjen vodík, usazuje se v plyných kapsách v okolí implantátu



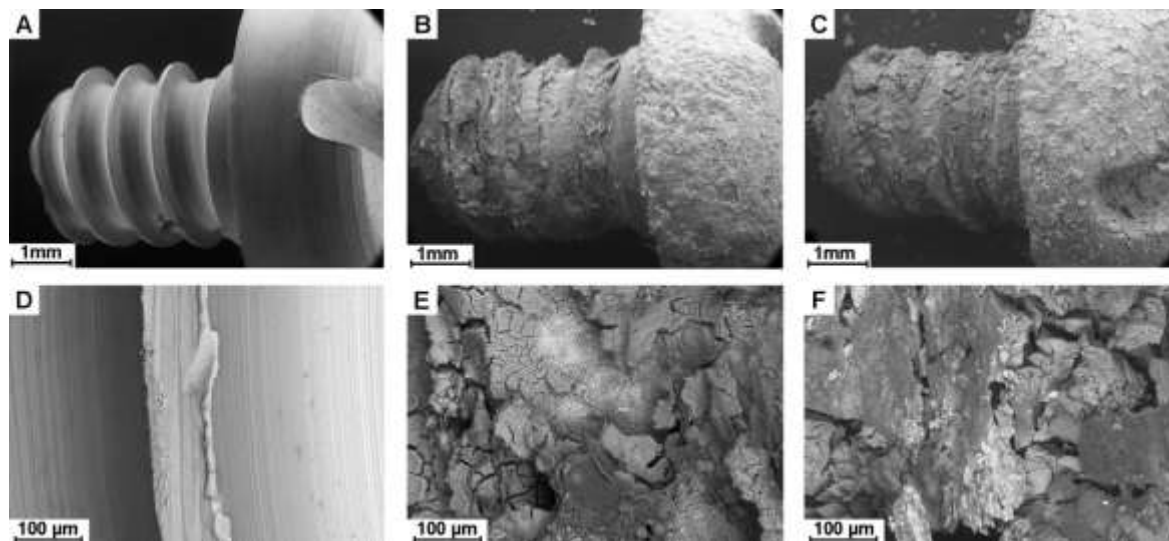
Korozní odolnost hořčíku

- Nízká korozní odolnost je nutná pro výrobu odbouratelných implantátů
- Korozní odolnost hořčíku je ale příliš nízká



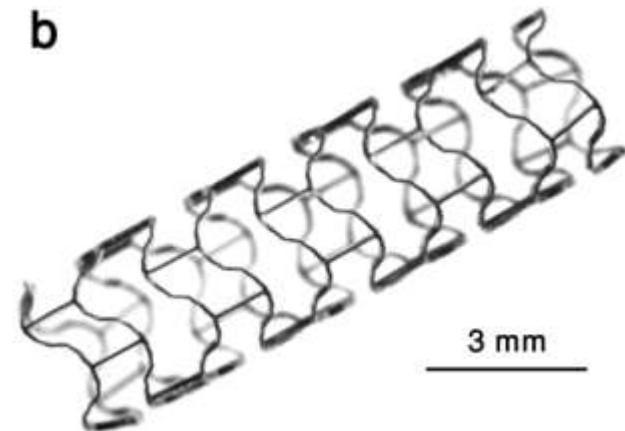
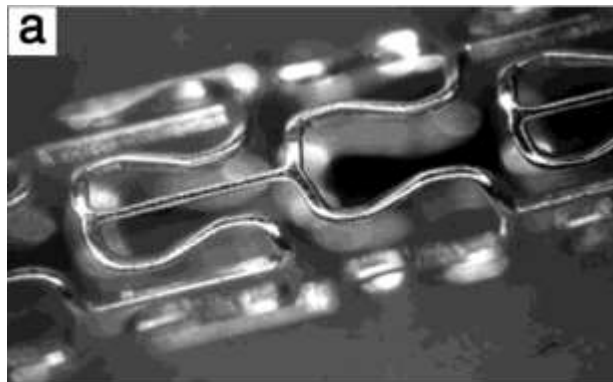
- Hlavní motivací výzkumu je snížení rychlosti koroze

Degradace hořčíkových implantátů



Hořčíkový stent

- První komerční implantát – 2005 (Biotronik)
- 95% degradace během 1 roku (rychlejší než u polymerů)
- Studie kombinovaných stentů: polymer – hořčík
- „Drug delivery“



Implantáty na bázi hořčíku

- Vývoj hořčíkových šroubů – fixace
- Není třeba reoperace (vyndání šroubu) na rozdíl od titanového šroubu



Shrnutí

- Slitiny titanu jsou vhodné pro výrobu trvalých endoprotéz (zejména velkých kloubů)
- Nízkým modul pružnosti implantátu je podstatný kvůli zabránění řídnutí kostí v okolí implantátu
- Pro využitelnost materiálu v ortopedii je rozhodující jeho pevnost a únavová odolnost
- Jako zubní implantát lze využít ultra-jemnozrnný titan se zvýšenou pevností
- Slitiny hořčíku patří mezi nové materiály pro výrobu vstřebatelných ortopedických implantátů
- První aplikací odbouratelného hořčíku jsou koronární stenty



Děkuji za pozornost.

