

# Nutzung von Plasma-Ionen- Implantation zur Verbesserung der Biokompatibilität von Metalloberflächen

*Stephan Mändl*

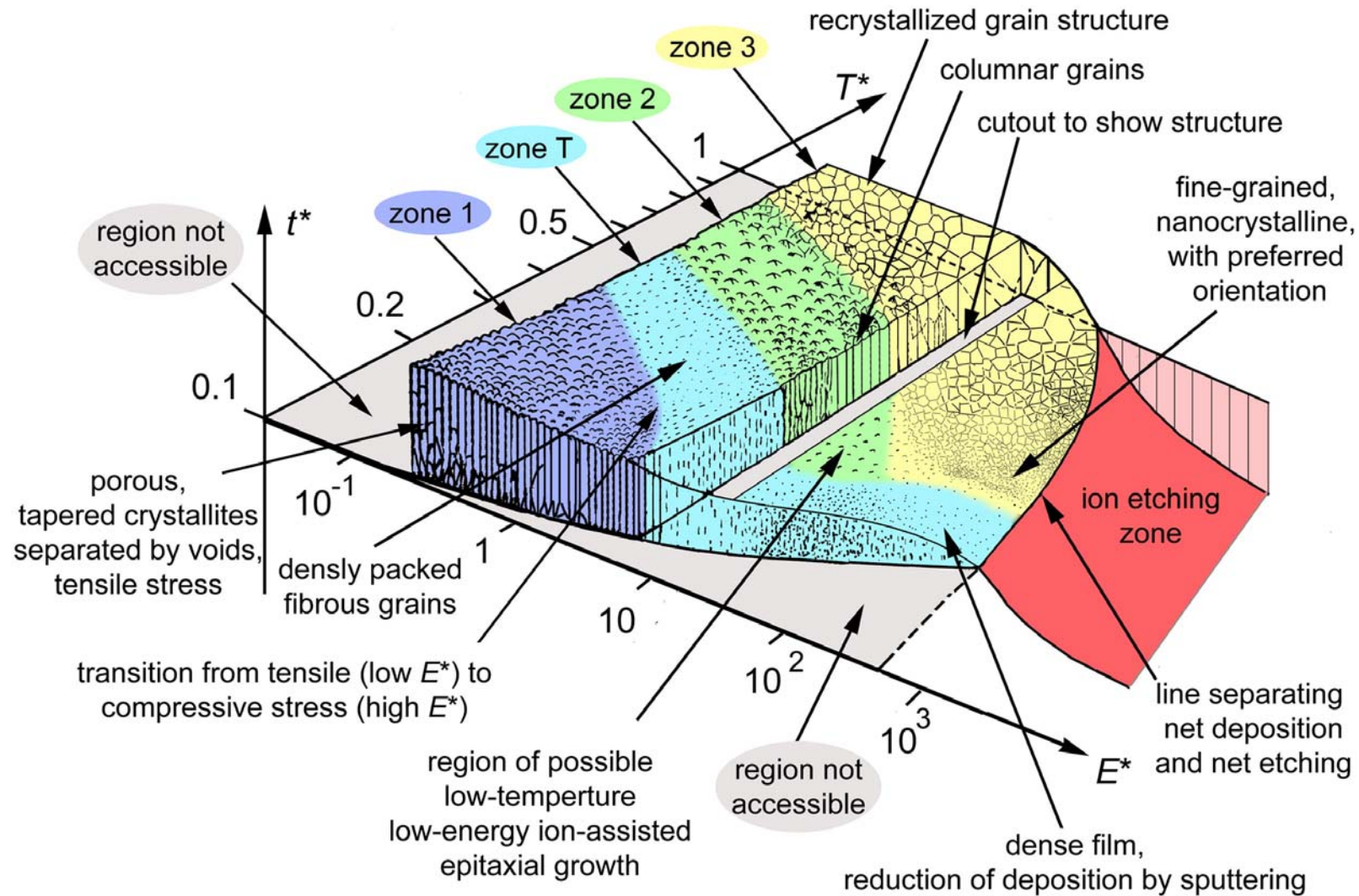
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung, Leipzig, Germany

# Inhalt

---

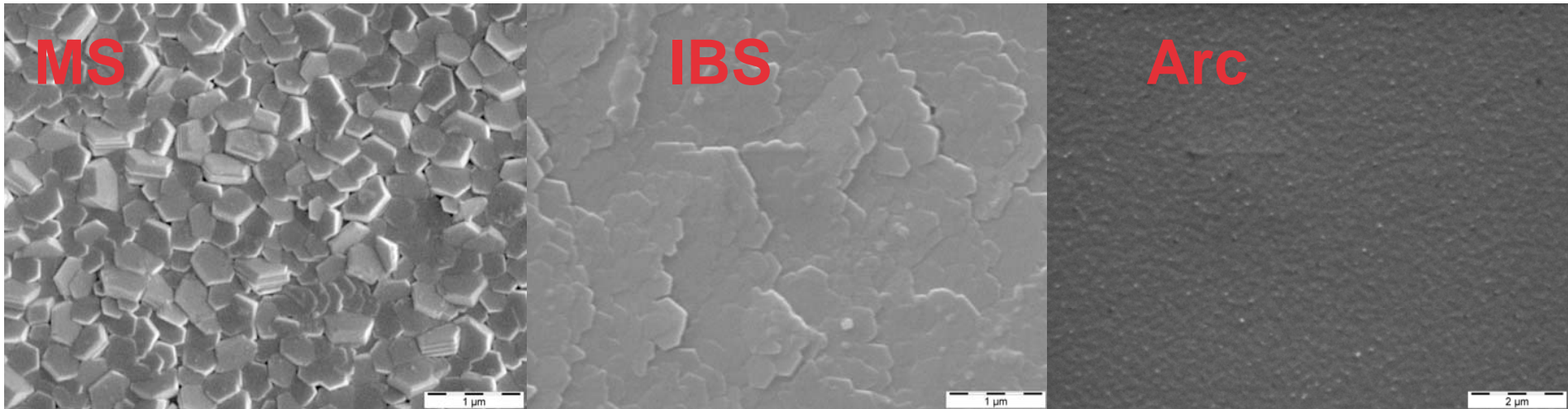
- Motivation
- **Oberflächenstrukturierung mit energetischen Ionen**
  - Oberflächenbeweglichkeit
  - Nukleation und Wachstum
  - Zerstäubung
- **Plasma-*Immersion*s-Ionenimplantation (PIII)**
- **Modifizierung von Metallen**
  - Ti + Ti6Al4V
  - CoCr
- **Zusammenfassung und Ausblick**

# Oberflächenbeweglichkeit



A. Anders, Thin Solid Films 518, 4087 (2010).

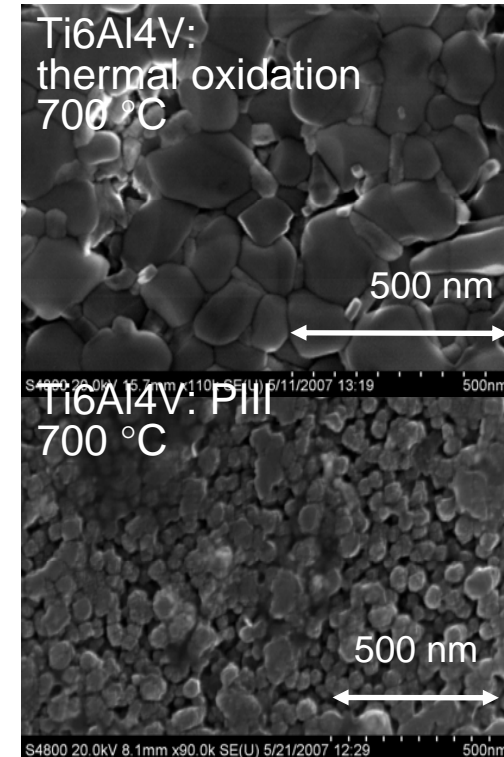
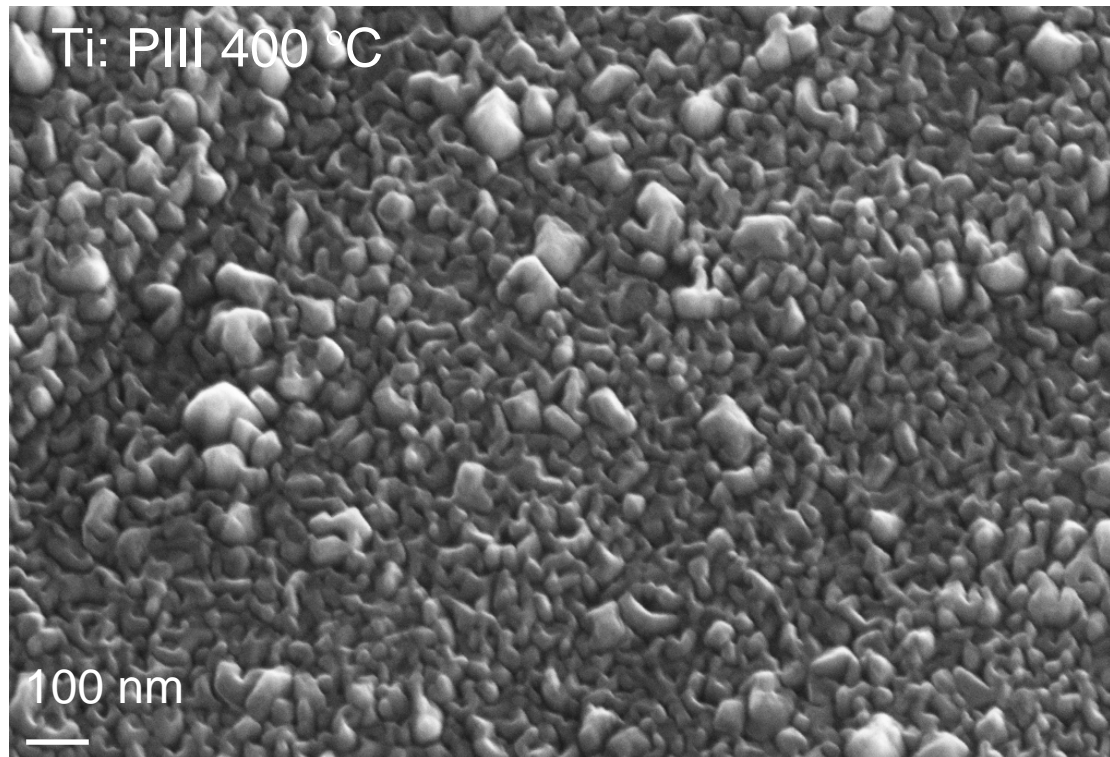
# Oberflächenbeweglichkeit



- Abscheidung von Magnesium-Dünnschichten bei Raumtemperatur, Rate 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ .
- MS: magnetron sputtering, mittlere Energie  $\sim 2 - 4$  eV.
- IBS: ion beam sputtering, mittlere Energie  $\sim 5 - 10$  eV.
- Arc: vacuum arc deposition, mittlere Energie  $\sim 10 - 30$  eV.
- Oberflächentopographie abhängig von Teilchenenergie und Abscheiderate.
- Glatte Oberflächen mit steigender Energie.
- Sehr raue Oberflächen bei Plasmaspritzen (HA-Schichten).

C. Blawert, D. Manova, M. Störmer, J.W. Gerlach, W. Dietzel, S. Mändl, Surf. Coat. Technol. 202, 2236 (2008).

# Nukleation und Wachstum

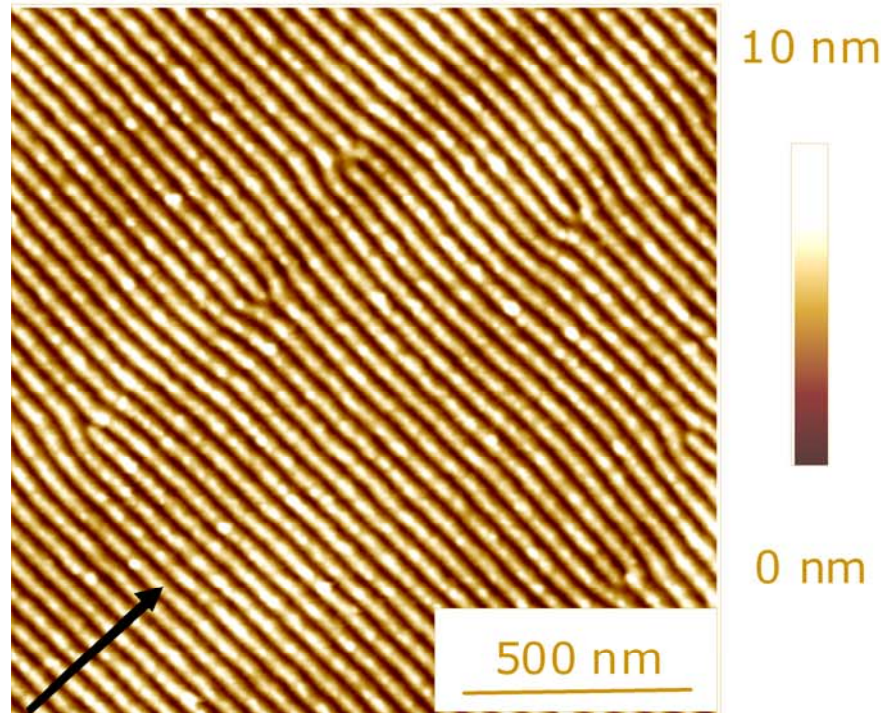


- Ausbildung von Topographie auf nm- und  $\mu\text{m}$ -Skala durch Ionenimplantation bei erhöhter Temperatur.
- Wachstum der Kristallite abhängig von Temperatur und Ionenfluss.

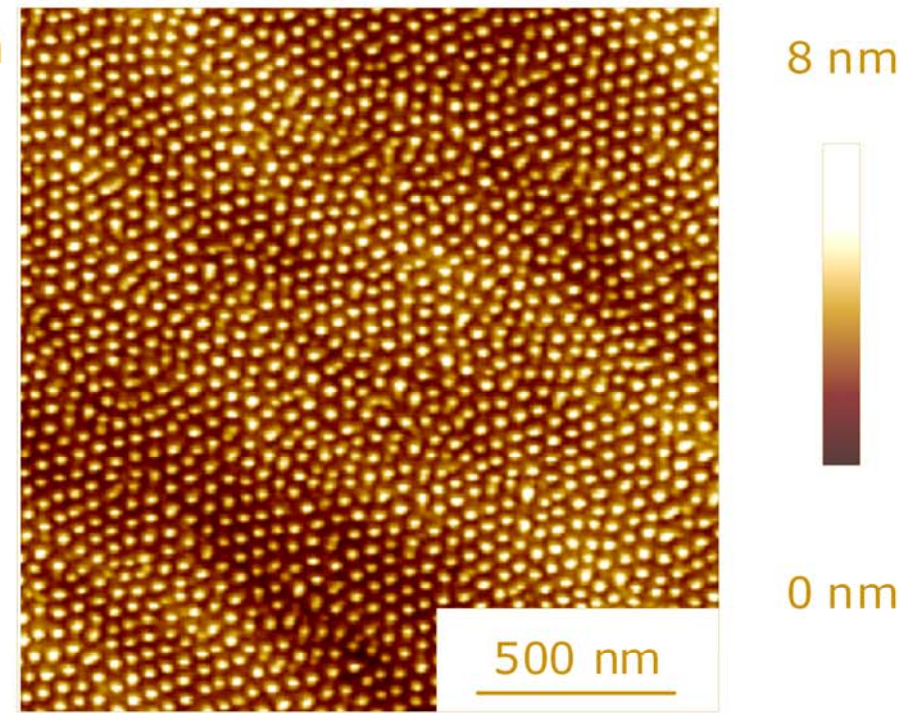
C. Diaz, J. Lutz, S. Mändl, J.A. García, R. Martínez, R.J. Rodríguez, J.J. de Damborenea, M.A. Arenas, A. Conde, *phys. stat. sol. (c)* 5, 947 (2008).  
S. Mändl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach, *Surf. Coat. Technol.* 125, 84 (2000).

# Zerstäubung

1200 eV Ar<sup>+</sup> → Si, 15°



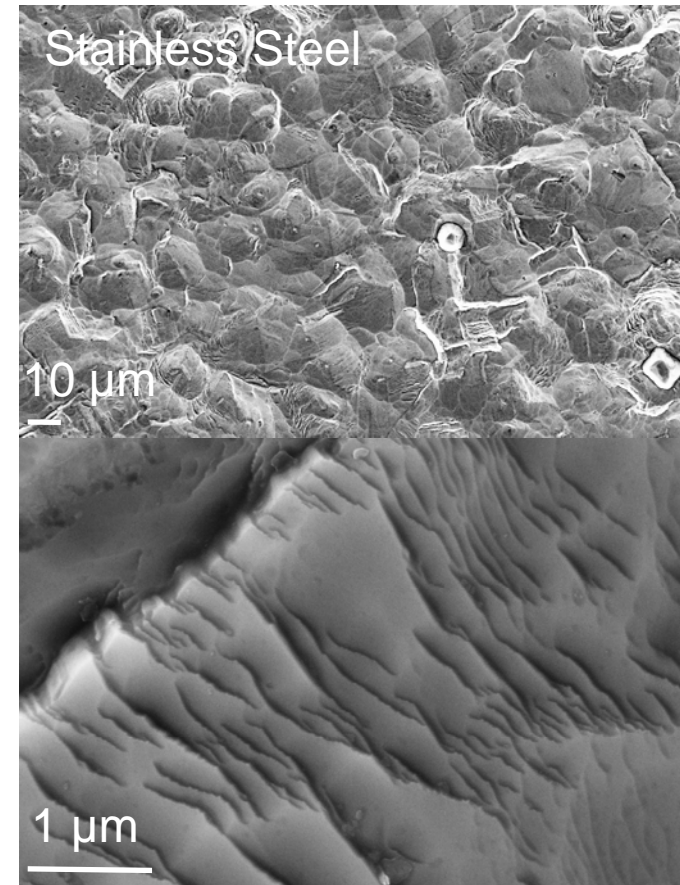
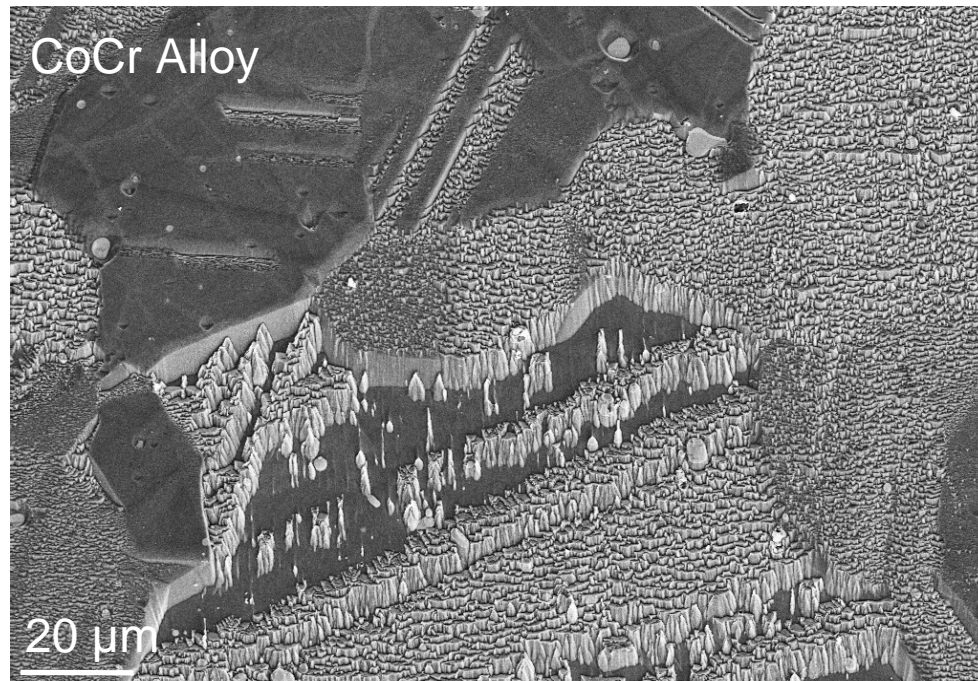
2000 eV Xe<sup>+</sup> → Ge, 20°



- Bildung organisierter Nanostrukturen auf Halbleitereinkristallen durch Selbstorganisationsprozesse bei Ionimplantation.
- Wechselwirkung von krümmungsabhängiger Zerstäubung und Oberflächenrelaxation.
- Strukturen abhängig von Ionspezies, Energie, Winkel, ...

B. Ziberi, M. Cornejo, F. Frost, B. Rauschenbach, J. Phys.: Condens. Matter 21, 224003 (2009).

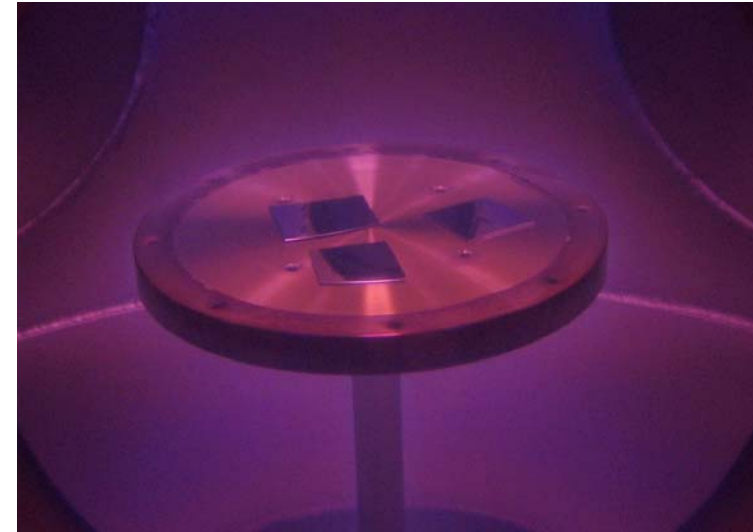
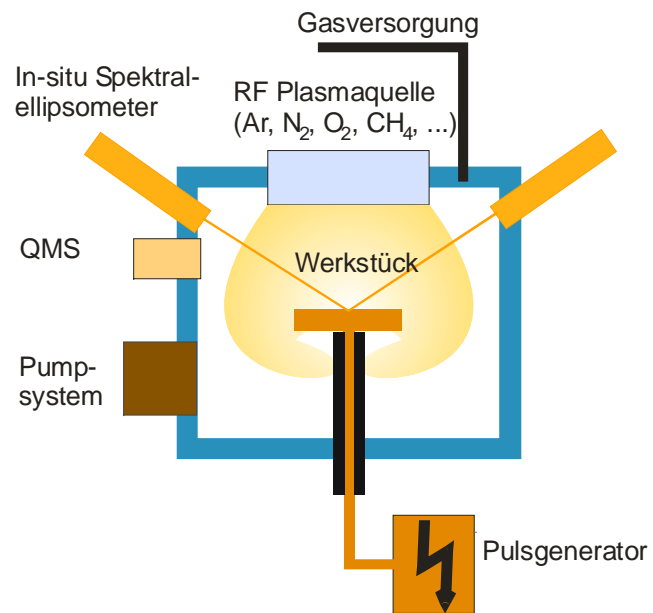
# Zerstäubung



- Zusätzliche Effekte für polykristalline Materialien.
- Orientierungsabhängige Zerstäubungsausbeute und Entwicklung der Rauheit.
- Zusätzliche Einflüsse von Korngrenzen und Zwillingsgrenzen.
- Unterschiedliche Effekte für verschiedene Phasen.

D. Manova, J. Lutz, S. Mändl, Surf. Coat. Technol. 204, 2875–2880 (2010).

# Plasma-Immersion-Ionenimplantation



## ➤ Plasma-Immersions-Ionenimplantation (PIII):

Implantation direkt aus dem umgebenden Plasma durch negative Spannungspulse

Spannung 5 – 50 kV, Strom im Puls 0.1 – 50 A

- **Implantation:** athermischer Energieeintrag, dadurch metastabile Phasen.
- **Erhöhte Temperatur:** thermische Diffusion und Gradientenschichten.
- **Kombination mit Schichtabscheidung:** mittlere Energie > 100 eV, ausgezeichnete Adhäsion selbst bei Raumtemperatur.

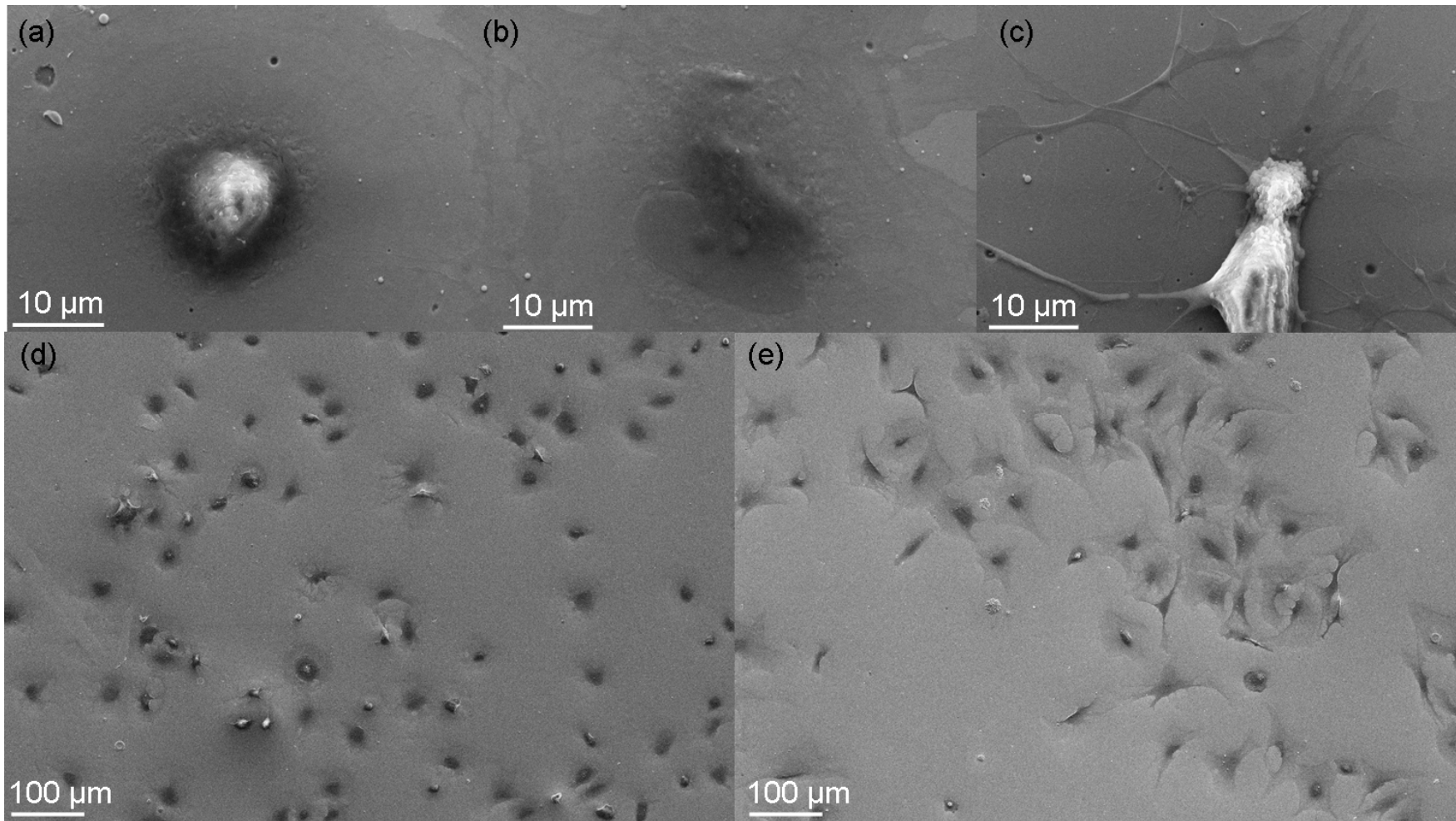


# Plasma-Immersion-Ionenimplantation

---

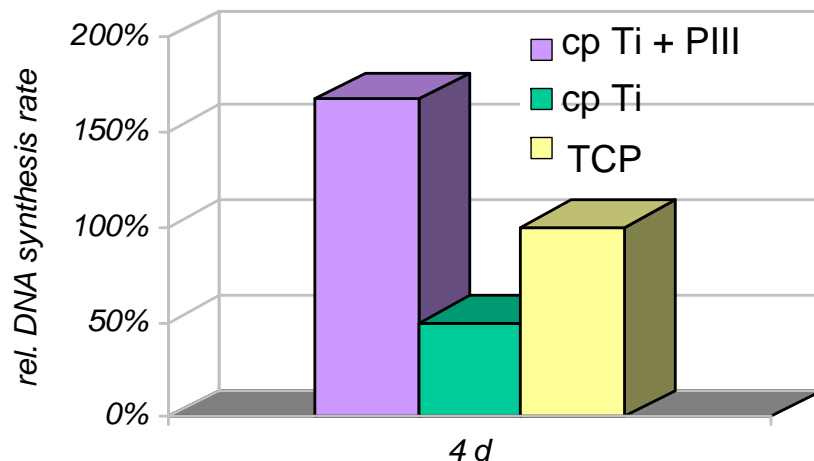
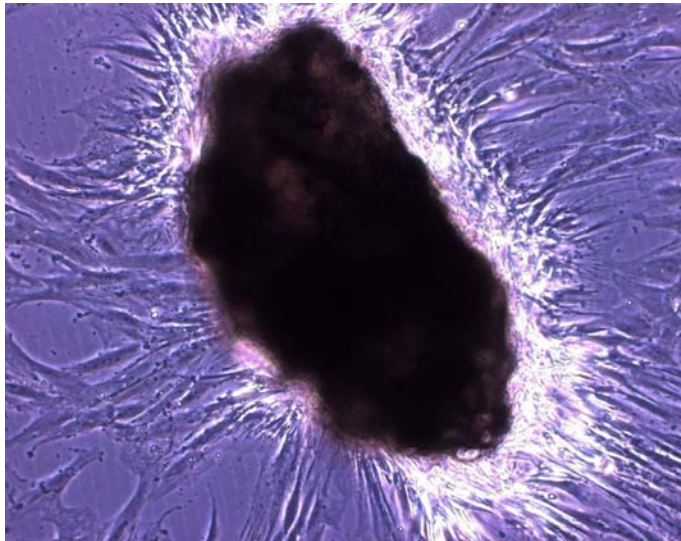
- Großflächige und gleichzeitige Bearbeitung von komplex geformten Oberflächen
- Zugriff auf unterschiedliche Strukturierungsprozesse im  $\mu\text{m}$ -nm-Bereich
- Keine Masken oder AFM-Tip-Arrays
- Keine perfekte Ordnung innerhalb der Nanostruktur
  
- Nahezu keine Beschränkung in Oberflächenchemie
- Anschließende, konformale Beschichtung der Nanostruktur möglich
  
- Synergieeffekte zwischen Topographie, Chemie und Tribologie

# Titan



- Adhäsion und Differenzierung von pHOB (primary human osteoblasts) auf (atomar) flachen Oxidschichten innerhalb von 24 Stunden.

# Titan



- Zellkulturmodell:  
pHOB (primary human osteoblasts);  
Zeit: 4, 7 & 14 Tage.
- Tests:
  - Proliferation: BrdU ELISA
  - Metabolische Aktivität: MTT
  - Differenzierung: ALP Aktivität
- Proben: Ti unbehandelt; Ti + PIII; TCP  
(tissue culture grade polystyrene)
- Ergebnisse für PIII:
  - Erhöhte Proliferation ( $p < 0.05$ )
  - Höhere Zellaktivität ( $p < 0.05$ )
  - Osteogene Differenzierung ähnlich unbehandelts Ti, aber mehr ausgeprägt als bei TCP ( $p < 0.05$ )

B. Saldamli, G. Thorwarth, S. Mändl, B. Rauschenbach, H.-F. Zeilhofer, R. Sader, P. Jürgens, Int. Workshop on Plasma Based Ion Implantation and Deposition, 2007.

# Titan



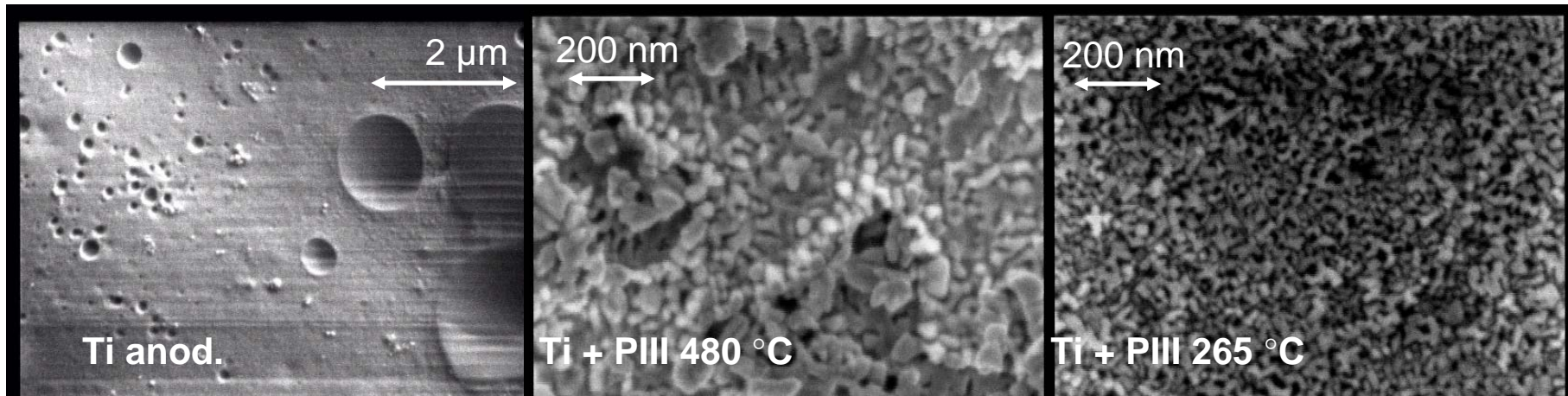
|        | Ausreisskräfte |          |        |        |
|--------|----------------|----------|--------|--------|
|        | Ti             | anod. Ti | SM495  | SE508  |
| unbeh. | 43.3 N         | ~ 0 N    | 42.3 N | 24.0 N |
| + PIII | 55.3 N         | ~ 0 N    | 42.2 N | 33.9 N |

- Histologische Untersuchung des Spaltbereichs zeigt verbesserte Osseointegration in Rattenoberschenkeln nach PIII.
- Ausreißkräfte für Implantate signifikant erhöht für Ti und SM495.



S. Mändl, R. Sader, D. Krause, G. Thorwarth, H.-F. Zeilhofer, H.H. Horch, B. Rauschenbach, Genet. Anal. Biomol. Eng. 19, 129 (2002).

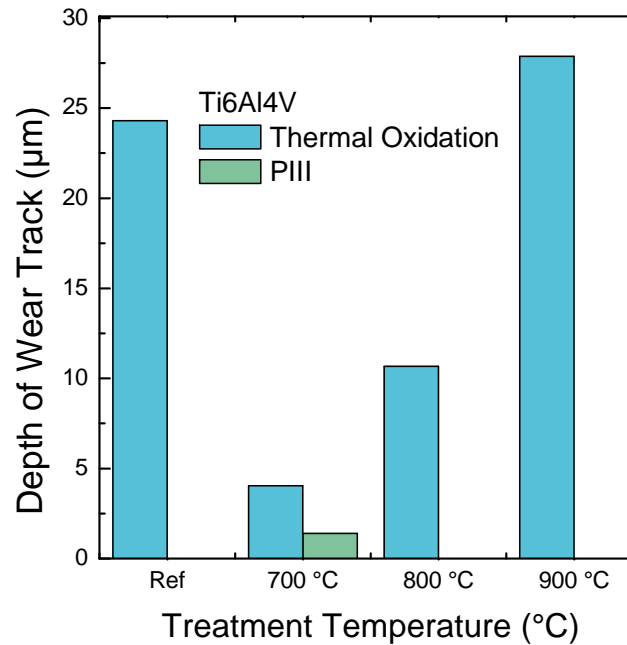
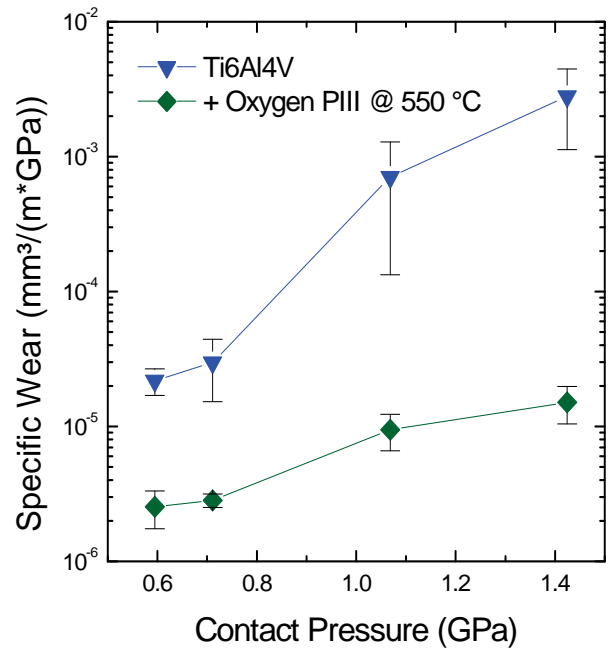
# Titan



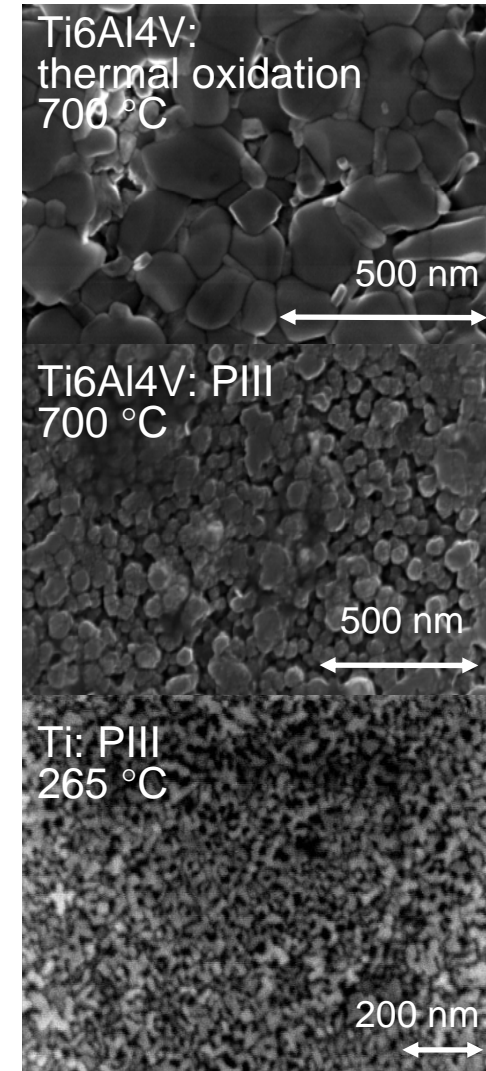
- Direkte Korrelation mit Nanostruktur.

S. Mändl, D. Krause, G. Thorwarth, R. Sader, F. Zeilhofer, H.H. Horch,  
B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol. 142/144, 1046-1050 (2001)

# Titan



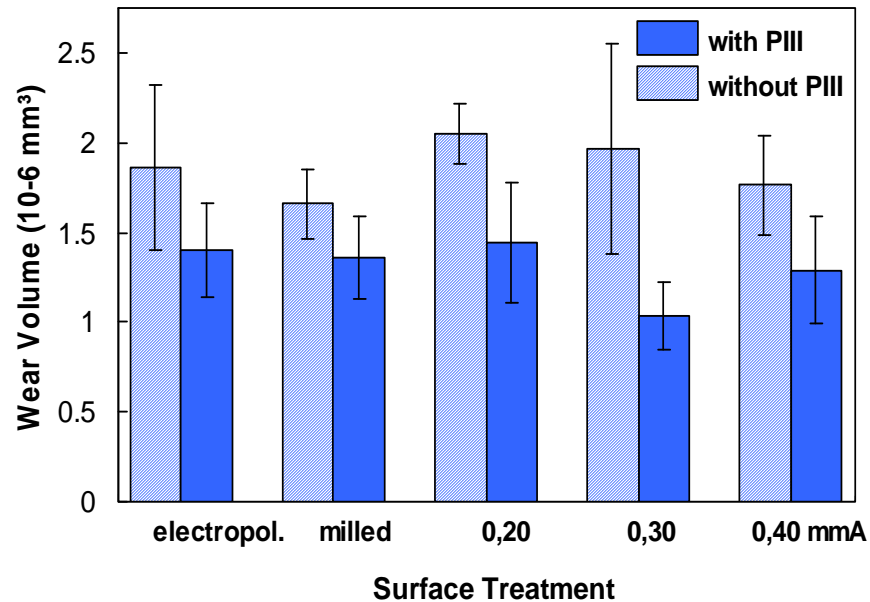
- Auswirkung der Nanostruktur auf Verschleiß.
- Oxidschicht reduziert spezifischen Verschleiß abhängig vom Prozess.
- Größere Kristallite können zu erhöhtem abrasivem Verschleiß führen.



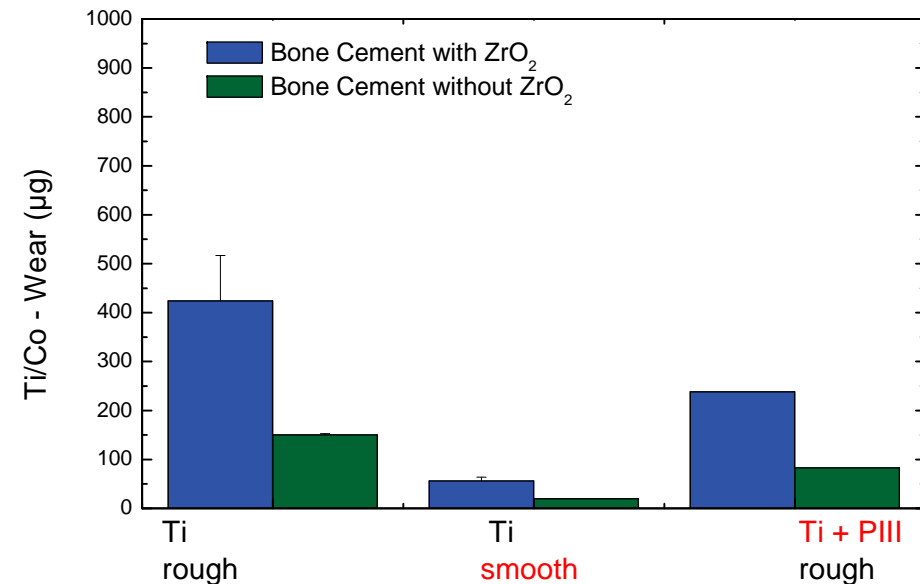
C. Diaz, J. Lutz, S. Mändl, J.A. García, R. Martínez, R.J. Rodríguez, J.J. de Damborenea, M.A. Arenas, A. Conde, *phys. stat. sol. c*, 947 (2008).  
 M. Ducherow, A. Fleischer, S. Mändl, *Plasma Proc. Polymers* 4, S602 (2007).

# Titan

## Modular Implants



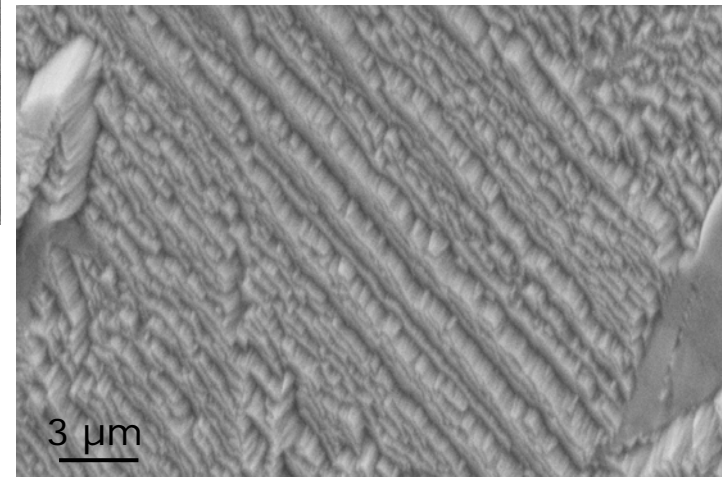
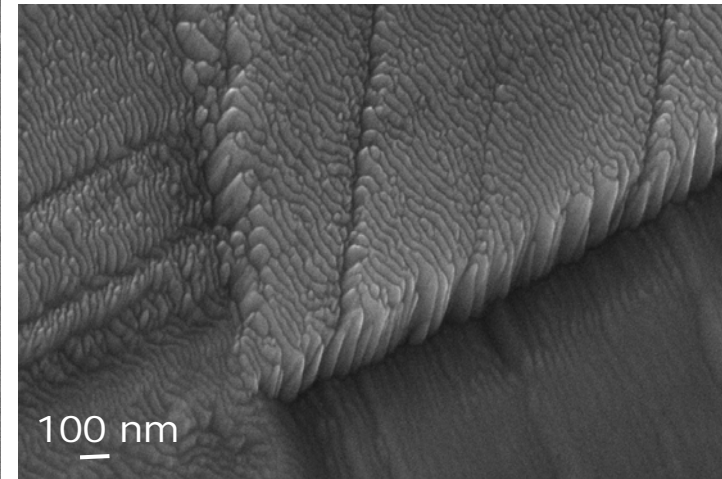
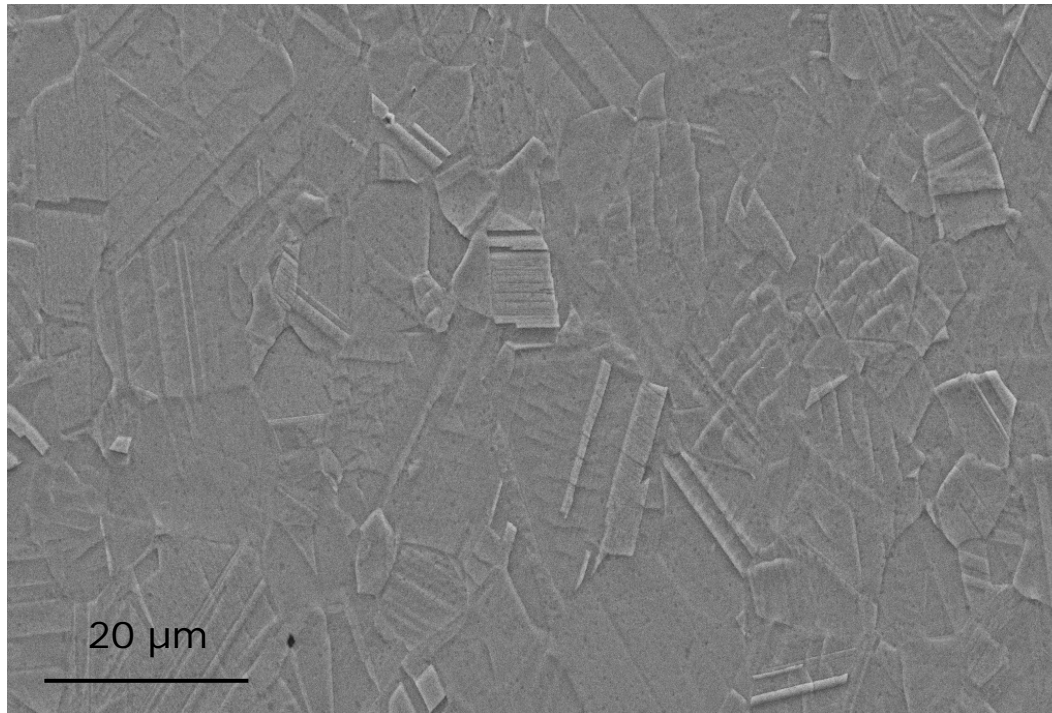
## Influence: Bone Cement



- Verschleißreduktion für THR bei Factor 2-3.
- Ergebnisse begrenzt durch Schichtdicke im Langzeittest.
- Deutlicher Einfluss der Partikelbeimischung im Knochenzement.

M. Ababneh, S. Mändl, B. Rauschenbach, J.K. Gregory, Int. Conf. on Plasma and Surface Eng., 2002.  
 S. Guder, P. Choungthong, S. Mändl, R. Bader, D. Winkelmaier, E. Werner, Int. Biomechanik- und Biomaterialtage, München, 2005.

# CoCr

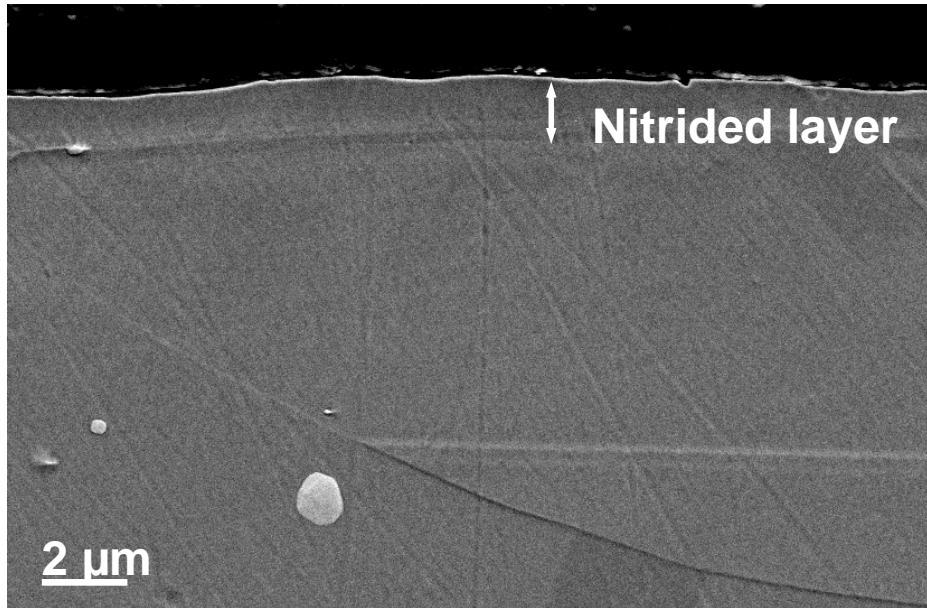


- Oberflächenstrukturierung von CoCr-Legierungen mit Stickstoff-PIII.
- Kontinuierliche Strukturierung über viele Größenordnungen

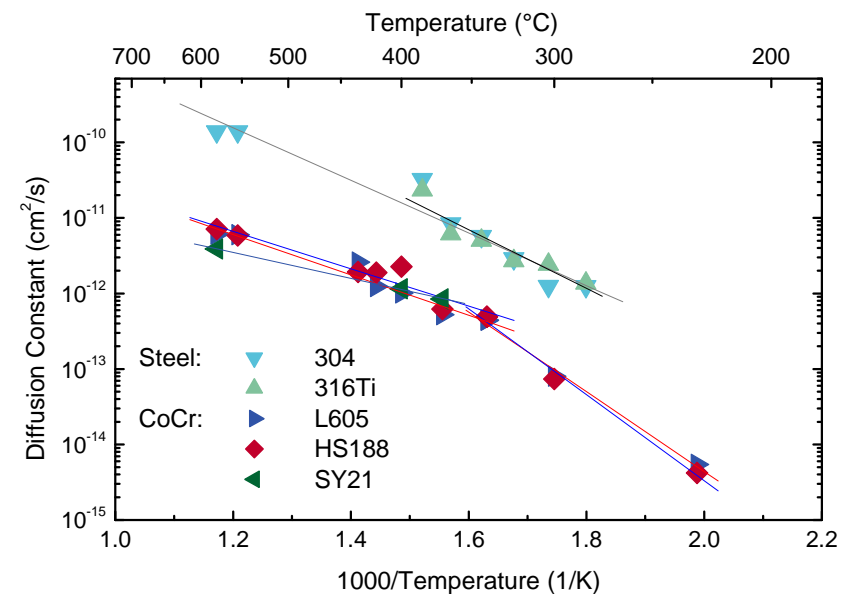
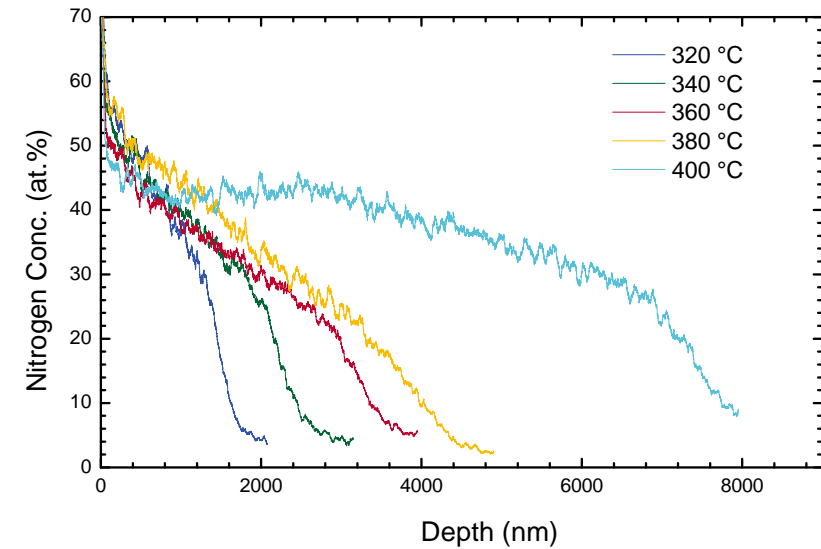
J. Lutz, C. Díaz, J.A. García, C. Blawert, S. Mändl, Surf. Coat. Technol. 205, 3043–3049 (2011).



# CoCr

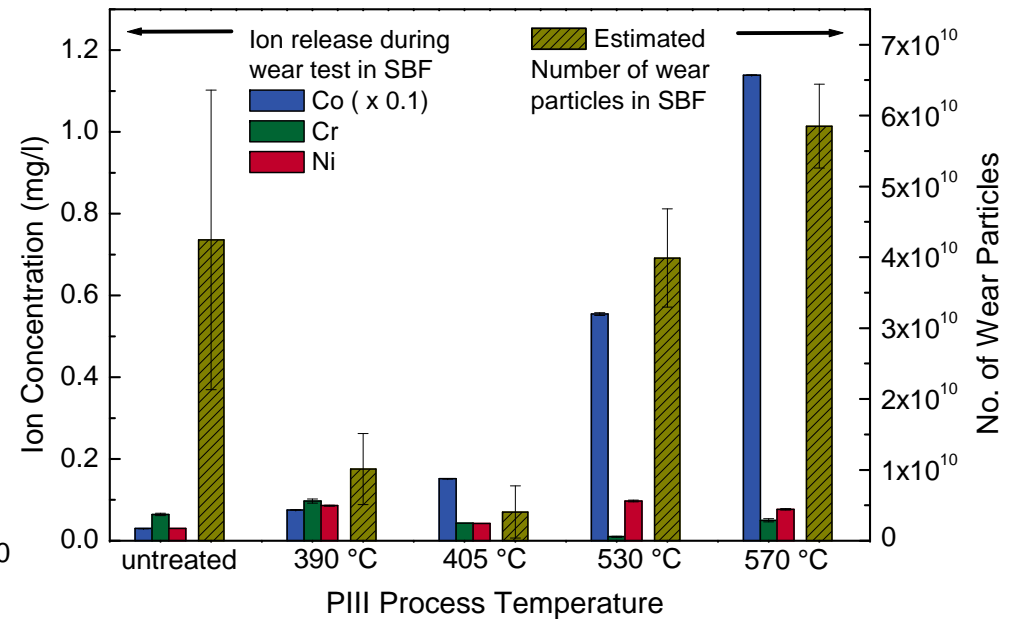
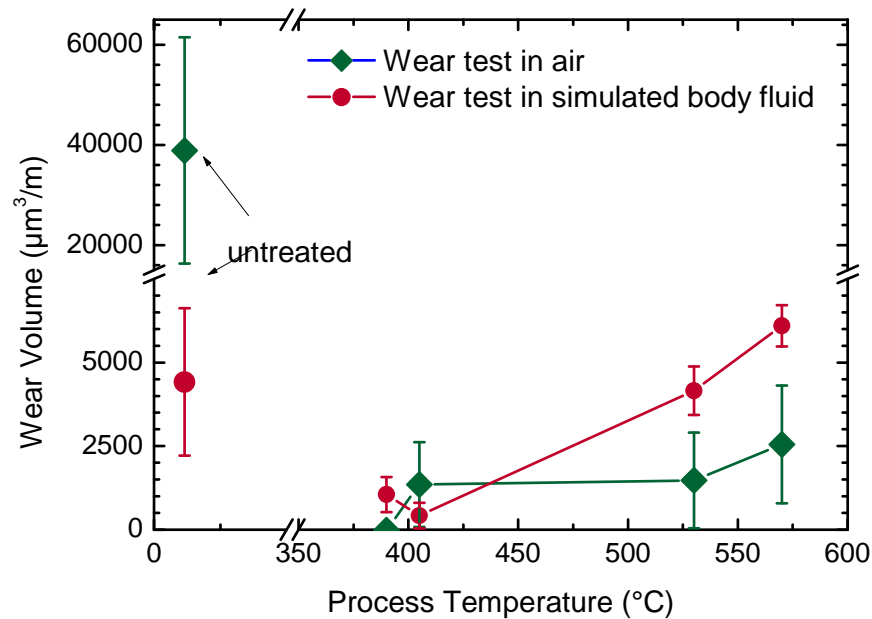


- Schnelle Diffusion von Stickstoff.
- Beibehaltung des ursprünglichen fcc-Gitters.
- Gitteraufweitung von 5%.
- Übergang zu CrN-Ausscheidungen bei Temperaturen über 400 °C.



I.-M. Eichtopf, A. Lehmann, J. Lutz, J.W. Gerlach, S. Mändl, Plasma Proc. Polymers 4, S44 (2007).

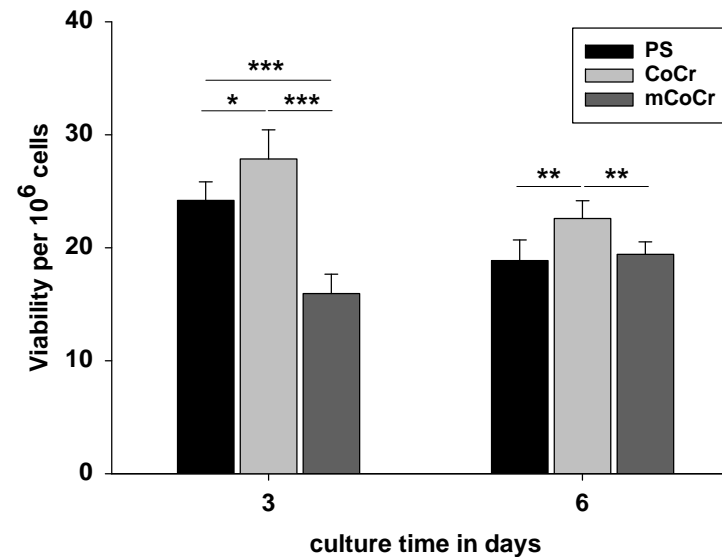
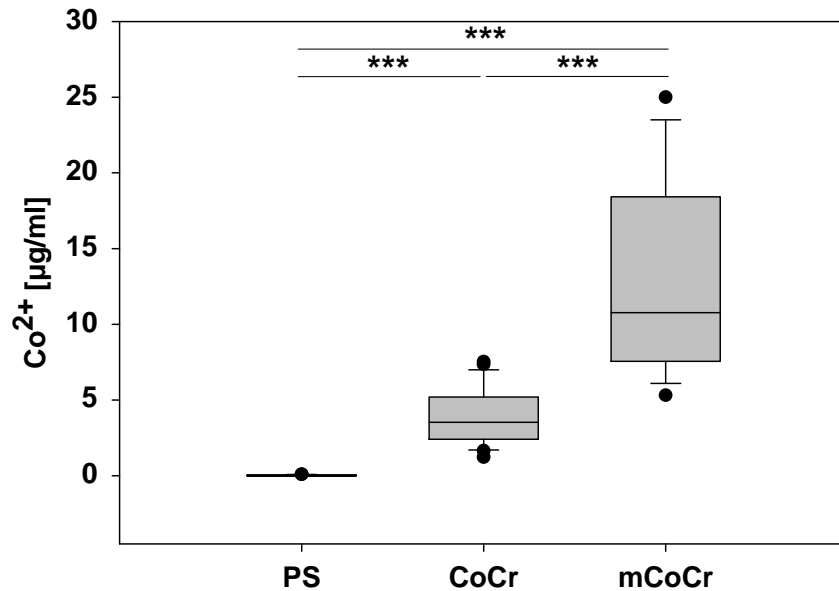
# CoCr



- Verschleißreduktion um 1 Größenordnung ohne Schmierung.
- Kleinerer Effekt in simulierter Körperflüssigkeit.
- Änderung von abrasivem Verschleiß zu Reibkorrosion mit steigender PIII-Prozesstemperatur.
- Selektiver, linearer Anstieg der Co-Freisetzung.
- Simultane Optimierung von Partikelfreisetzung und Korrosion prinzipiell möglich.

J. Lutz, I.-M. Eichtopf, A. Lehmann, S. Mändl, 3<sup>rd</sup> World Congress Regenerative Medicine, Leipzig, 2007.

# CoCr



- Negative Effekte von Co-Freisetzung auf Zellviabilität und –proliferation (SAOS-2 Zelllinie).
- Zusätzlich erhöhte Zytokinfreisetzung von Lymphozyten.
- Absenkung der Prozesstemperatur von 390 auf 330 °C reduziert negative Effekte.
- Zusätzlich wird positiver Einfluss von Nanostruktur sichtbar.

H. Schneider, K. Schröck, J. Lutz, S. Mändl, M. Schulz-Siegmund, M. Kamprad, 23rd European Conference on Biomaterials, 11. – 15. September 2010, Tampere, Finland.

# Zusammenfassung und Ausblick

---

- Plasma-Immersions-Ionenimplantation ist ein vielseitige Methode zur Strukturierung von Biomaterialien im nm-Bereich
  - Steuerung über verschiedene Prozessparameter
  - Perfekte Ordnung nicht realisierbar
- Synergieeffekte bei Oberflächenfunktionalisierung
  - Gleichzeitige Anpassung von Struktur, Chemie und Tribologie
- Qualitatives Verständnis der Prozesse vorhanden
  - Starke Unterschiede zwischen verschiedenen Materialklassen
  - Optimierungsmöglichkeiten immer noch vorhanden
- Kombination von Nanotopographie und Resorbierbarer Oberflächenschicht (?)

# Danksagung

---

➤ **PIII Gruppe**

**Wissenschaftler**

Yvonne Bohne, Susann Heinrich, Darina Manova

**Doktoranden**

Altin Gjevori, Johanna Lutz

**Studenten**

U Leipzig, Physik

Inga-Maria Eichentopf, Melanie Kitzing,  
Hendrik Zachmann

FH Anhalt, Biomed. Technik

Marlen Ducherow, Alexander Fleischer


FH Osnabrück, Dentaltechnologie

Frank Haberkorn, Antje Lehmann, Sabine Schirmer


➤ **IOM**

H. Neumann + System Development Group,  
J.W. Gerlach, D. Hirsch, T. Höche

# Acknowledgments

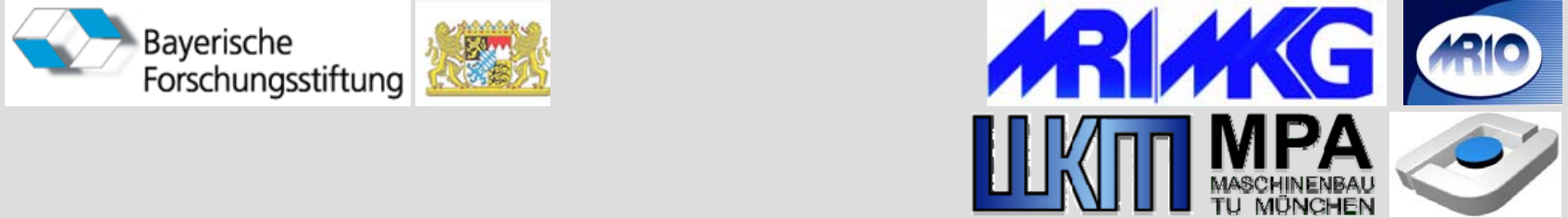


UNIVERSITÄT LEIPZIG



Universitätsklinikum  
Leipzig  
Anstalt öffentlichen Rechts

LEHRSTUHL FÜR PHARMAZEUTISCHE TECHNOLOGIE  
INSTITUT FÜR PHARMAZIE



Bayerische  
Forschungsstiftung

ARMG

ARIO

WKM MPA  
MASCHINENBAU  
TU MÜNCHEN



FZ

SIGILLUM  
UNIVERSITATIS  
AUGUSTURBURGENSIS

MLL

$\mu\Phi$

GKSS  
FORSCHUNGSZENTRUM  
in der HELMHOLTZ GEMEINSCHAFT e.V.



JOHANN WOLFGANG GOETHE  
UNIVERSITÄT  
FRANKFURT AM MAIN

HFZ  
HIGHTECH  
FORSCHUNGS  
ZENTRUM  
BASEL

ain  
Asociación de la Industria Navarra