

Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines biokorrodierbaren Implantats

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines biokorrodierbaren Implantats mittels wechselnder kathodischer und anodischer Polarisierung sowie ein entsprechendes Implantat.

10 Implantate haben die Aufgabe, Körperfunktionen zu unterstützen oder zu ersetzen und haben in unterschiedlichsten Ausführungsformen Anwendung in der Medizintechnik gefunden. Neben Implantaten zur Befestigung von Geweben, endovaskulären Implantaten, Zahnersatzimplantaten, Gelenkersatzimplantaten finden auch Implantate zur Behandlung von Knochenschäden, wie Schrauben, Nägel, Platten, oder als Knochenersatz Anwendung.

15 Implantate, die am Knochen angewendet werden, werden heutzutage zumeist aus Titan gefertigt. Trotz der im Vergleich zu anderen Dauerimplantaten relativ guten Körperverträglichkeit (Biokompatibilität) von Titanimplantaten ist man bestrebt, diese weiter zu verbessern. Oftmals werden Beschichtungen an der Implantatoberfläche vorgenommen, um die Biokompatibilität zu verbessern.

20 Nachteilig beim Aufbringen von Schichten auf die Implantatoberfläche ist zum einen eine Geometrieänderung des Implantats, selbst bei geringen Schichtdicken. Zudem ist die Haftung der aufgetragenen Schichten zumeist nicht optimal.

25 Die DE 195 04 386 C2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer gradierten Beschichtung aus Calciumphosphatphasen und Metalloxidphasen auf metallischen Implantaten, vorzugsweise aus Titan. Bei dem elektrochemischen Verfahren mit einer vom Metallimplantat gebildeten Substratelektrode und einer Gegenelektrode wird eine wässrige Lösung mit Calcium- und Phosphationen im schwach sauren bis neutralen Bereich als Elektrolyt verwendet und die vom Implantat gebildete Substratelektrode wechselnd anodisch und kathodisch polarisiert. Durch den festen Einbau von Calciumphosphatphasen in die Implantat-

oberfläche wird ein gutes Heranwachsen des Knochens an das Implantat erzielt.

5 Die DE 100 29 520 A1 beschreibt eine Beschichtung für eine metallische Implantatoberfläche zur Verbesserung der Osteointegration. Das Implantat wird in einer Elektrolysezelle in einem calcium-, phosphat- und kollagenhaltigen Elektrolyten kathodisch polarisiert. Durch das Verfahren wird eine mineralisierte Kollagenschicht auf der Implantatoberfläche gebildet.

10 Oftmals ist nur ein zeitweiser Verbleib des Implantats im Körper notwendig, insbesondere bei kardiovaskulären und orthopädischen Implantaten. Implantate aus einem permanenten Werkstoff müssen dann durch eine weitere Operation entfernt werden. Aus diesem Grund finden biokorrodierbare Materialien für Implantate Anwendung. Unter Biokorrosion wird vorliegend der allmähliche Abbau
15 des Werkstoffs bedingt durch die körpereigenen Medien verstanden. Auch bei biokorrodierbaren Materialien ist eine Einflussnahme auf den Korrosionsvorgang vorteilhaft.

Jedoch soll bei biokorrodierbaren Implantaten zumeist keine vollständige Hemmung der Korrosion erreicht werden, da es letztendlich erwünscht ist, dass sich
20 das Implantat nach einer gewissen Zeit im Körper auflöst. Vielmehr soll lediglich eine Einflussnahme auf die Korrosionsgeschwindigkeit erzielt werden, die je nach Bedarf eine verzögerte Degradation des Implantats im Körper ermöglicht.

25 Ein Ansatz, um den Korrosionsschutz zu verbessern, ist, wie auch bei Dauerimplantaten, die Aufbringung einer korrosionshemmenden Schicht.

Beispielhaft wird die DE 103 57 281 A1 angeführt, welche eine degradable Gefäßstütze aus einem Magnesiumwerkstoff offenbart, die mit einer die Degradation verzögernden Beschichtung versehen ist. Dazu wird die unbeschichtete
30 Implantatoberfläche, die eine natürliche Mischoxidschicht aufweist, in eine Mischfluoridschicht umgewandelt. Die Beschichtung kann durch Tauchen in fluoridhaltige Medien mit oder ohne elektrolytische Unterstützung erfolgen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein alternatives Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines biokorrodierbaren Implantats zur Verfügung zu stellen, wodurch die Degradationsgeschwindigkeit des Implantats nach Bedarf angepasst werden kann.

5

Gelöst wird die Aufgabe durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines biokorrodierbaren Implantats nach Anspruch 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines biokorrodierbaren Implantats mittels elektrochemischer Reaktionen umfasst die Schritte:

10 a) Bereitstellen eines Implantats aus einer biokorrodierbaren Magnesiumlegierung;

b) Einführen des Implantats in einen Elektrolyten mit einem pH Wert von pH 9 bis pH 13;

15 c) elektrochemische Behandlung der Implantatoberfläche, wobei das Implantat als Arbeitselektrode dient und weiterhin eine Gegenelektrode vorhanden ist, und

wobei die Arbeitselektrode wechselnd kathodisch und anodisch polarisiert wird, wobei die Stromdichte bei der kathodischen Polarisation auf -0,1 bis -75
20 mA/cm² und die Stromdichte bei der anodischen Polarisation auf 0,1 bis 25 mA/cm² eingestellt wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren entsteht eine Magnesiumhydridschicht, die von der Implantatoberfläche in das Implantat wächst. Wasserstoffionen
25 werden aus dem Elektrolyten kathodisch abgeschieden und in die Implantatoberfläche implantiert.

Es bildet sich eine Metallhydridschicht aus, die ausgehend von der Implantatoberfläche quasi in das Implantat einwächst. Somit hat das Verfahren den
30 Vorteil, dass keine Geometrieänderung auf dem Implantat erfolgt, da die Metallhydridschicht in das Implantat wächst.

Unter Implantat im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein im Körper eingepflanztes künstliches Material zu verstehen. Aufgrund der Verwendung einer

biokorroderbaren Legierung für den Implantatkörper wird der verwendete Werkstoffs allmählich durch die körpereigenen Medien abgebaut. Es ist vorgesehen, dass das Implantat im Ganzen oder in Teilen aus einer biokorroderbaren Legierung besteht. Die Implantate können je nach Bedarf unterschiedliche
5 Zwecke und Funktionen erfüllen, wie beispielsweise Interferenzschrauben, Schrauben und Platten zur Fixierung von Knochen, Implantate als Medikamentendepot, Gelenkprothesen, Gefäßstützen, Kiefer- und Zahnimplantate. Die Aufzählung ist lediglich beispielhaft und keineswegs abschließend zu verstehen.

10

Durch die Hydridschicht wird die Korrosion des Implantats verlangsamt. Die Korrosionsgeschwindigkeit der Hydridschicht ist geringer als die des eigentlichen Werkstoffs ohne Hydridschicht. Solange auf der Oberfläche des Implantats eine geschlossene Hydridschicht vorhanden ist, wird die Korrosionsgeschwindigkeit des Implantats somit von der Korrosionsreaktion des Magnesiumhydrids bestimmt. Sobald diese Hydridschicht durch Korrosion abgebaut ist, entspricht die Korrosionsgeschwindigkeit des Implantats der Korrosionsgeschwindigkeit der eigentlichen biokorroderbaren Magnesiumlegierung. Nach
15 Abbau der Hydridschicht durch Korrosion wird die Legierung durch Korrosion demnach so weiter abgebaut, wie es bei einem unbehandelten Implantat der Fall wäre. Durch die Ausbildung der Hydridschicht liegt ein zweistufiges Korrosionsverhalten vor.

20

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt:

25

Ein Implantat, beispielsweise eine Kompressionsschraube, aus einer biokorroderbaren Metallegierung, vorzugsweise einer biokorroderbaren Magnesiumlegierung, wird auf einen Platindraht aufgefädelt. Anschließend wird die Oberfläche der Schraube durch ein Bad in wässriger Zitronensäurelösung, vorzugsweise eine 1-10%tige Lösung, für 1 bis 10 Sekunden aktiviert. Anschließend wird
30 der Probenkörper in deionisiertem Wasser gespült, vorzugsweise für ca. 5 bis 30 Sekunden.

Zur weiteren Behandlung wird die Schraube auf einem nicht metallischen Objektträger fixiert. Der Platindraht wird im Anschluss herausgezogen. Einkerbungen im Objektträger verhindern späteres Verrutschen der Schraube. Alternativ kann die Schraube durch eine Platte mit Loch gesteckt werden, wobei die Enden der Schraube dabei frei sind, um später den Kontakt z.B. mit Klemmen herzustellen.

Die Schraube wird mit Klemmen kontaktiert, um leitenden Kontakt herzustellen. Die Klemmen werden dazu vorzugsweise an den äußeren Enden der Schraube angebracht.

Sollen sehr kleine Implantate wie sehr kleine Schrauben bzw. Pins verwendet werden, werden keine Klemmen verwendet, da ein Kontakt durch Klemmen nicht realisierbar ist. Vielmehr wird vorzugsweise ein feines metallisches Gitter verwendet, auf welches die Schrauben bzw. Pins Gitter gelegt werden. Mithilfe des Gitters wird dann der leitende Kontakt zu dem Implantat hergestellt. Die Aktivierung in der Zitronensäurelösung sowie das Spülen mit Wasser werden ebenfalls bevorzugt mithilfe des Gitters durchgeführt.

Anschließend wird das Implantat in den Elektrolyten eingebracht. Der Elektrolyt weist einen basischen pH von pH 9 bis pH 13 auf, vorzugsweise von pH 9 bis pH 10. Weiterhin ist es bevorzugt, dass der Elektrolyt 0,01 M NaOH und 0,2 M Na₂SO₄ enthält.

Durch den basischen pH-Wert wird die Bildung der Magnesiumhydridschicht ermöglicht. Bei einem pH Wert unterhalb von pH 9 würde der Magnesiumwerkstoff aufgrund seines unedlen Charakters korrodieren.

Zunächst erfolgt eine Reinigung der Oberfläche des Implantats durch Einwirkung positiver Pulse. Dabei bildet das Implantat die Arbeitselektrode. Weiterhin ist in der Anordnung eine Gegenelektrode vorhanden. Die Gegenelektrode besteht vorzugsweise aus einem korrosionsbeständigen metallischen Werkstoff, beispielsweise aus Platin, Chromnickelstahl etc. Als Elektrolysezelle werden bevorzugt Glasgefäße eingesetzt.

Bevorzugt ist zur Reinigung der Oberfläche ein positiver Puls von 15 mA/cm² bis 35 mA/cm² bei einer Impulslänge (Pulsdauer) von 0,10 s bis 0,50 s (Sekunden) und einer Gesamtdauer der Impulse von insgesamt 5 min bis 40 min. Besonders bevorzugt ist dabei ein positiver Puls von 25 mA/cm² bei einer Impuls-
5 länge von 0,20 s und einer Gesamtdauer von 20 min.

Anschließend erfolgt die Hydrierung des Implantats durch mehrfach abwechselnde negative und positive Pulswechsel. Es ist für das erfindungsgemäße
10 Verfahren bevorzugt, dass die Arbeitselektrode mehrfach wechselnd kathodisch und anodisch polarisiert wird, wobei mit einer kathodischen Polarisation begonnen wird und die Abscheidung mit einer kathodischen Polarisation beendet wird.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Stromdichte bei der kathodischen Polarisation auf -35 bis -55 mA/cm² und die Stromdichte bei der anodischen Polarisation auf 5 bis 25 mA/cm² eingestellt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Stromdichte und die Gesamtdauer der Impulse bei einem anodischen Polarisationsschritt niedriger sind als bei einem
20 zuvor erfolgten anodischen Polarisationsschritt.

Unter Polarisationsschritt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Abfolge von positiven oder negativen Pulsen einer bestimmten Stromdichte und Impuls-
25 länge zu verstehen.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Impulslänge bei der kathodischen Polarisation 0,40 s bis 2,5 s und bei der anodischen Polarisation 0,10 s bis 0,50 s beträgt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Gesamtdauer der Impulse bei einem kathodischen Polarisationsschritt 5 min bis 90 min und die Gesamtdauer der Impulse bei einem anodischen Polarisationsschritt 1 min bis 20 min.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtdauer aller Impulse der kathodischen und anodischen Polarisationschritte 20 min bis 300 min, vorzugsweise 120 min bis 240 min, besonders bevorzugt 195 min.

- 5 In einer bevorzugten Ausgestaltung besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus einer wechselnden Abfolge von fünf Polarisationschritten:

1. Polarisationsschritt: kathodische Polarisation (negativer Puls)

Stromdichte: - 0,1 bis - 75 mA/cm²

- 10 Impulslänge: 0,50 bis 2,5 s

Insgesamt für 60 min (3,6 ks)

2. Polarisationsschritt: anodische Polarisation (positiver Puls)

Stromdichte: + 0,1 bis + 25 mA/cm²

Impulslänge: 0,20 bis 0,5 s

- 15 Insgesamt für 10 min (0,6 ks)

3. Polarisationsschritt: kathodische Polarisation (negativer Puls)

Stromdichte: - 0,1 bis - 75 mA/cm²

Impulslänge: 0,50 bis 2,5 s

Insgesamt für 60 min (3,6 ks)

- 20 4. Polarisationsschritt: anodische Polarisation (positiver Puls)

Stromdichte: + 0,1 bis + 15 mA/cm²

Impulslänge: 0,20 bis 0,5 s

Insgesamt für 5 min (0,3 ks)

5. Polarisationsschritt: kathodische Polarisation (negativer Puls)

- 25 Stromdichte: - 0,1 bis - 75 mA/cm²

Impulslänge: 0,50 bis 2,5 s

Insgesamt für 60 min (3,6 ks)

- 30 Es wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhafterweise eine Abscheiderate von 5 bis 8 nm/h erzielt.

Unter Abscheiderate im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Wachstum der Metallhydridschicht von der Implantatoberfläche in das Implantat hinein zu verstehen.

Nach der wechselnden kathodischen und anodischen Polarisierung wird das Implantat aus dem Elektrolyten entnommen und etwa 30 bis 60 Sekunden mit deionisiertem Wasser gespült. Zur Passivierung wird das Implantat in einen Heißluftstrom, vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C für 10 bis 100 Sekunden, eingebracht. Bis zur weiteren Verwendung wird das Implantat vorzugsweise luftdicht verpackt, um eine Oxidation zu verhindern.

Mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Magnesiumhydridschicht an der Implantatoberfläche gebildet, welche die Korrosionsbeständigkeit des Implantats erhöht. Höhere Stromstärken als die für das erfindungsgemäße Verfahren angegebenen können zwar zu einer schnelleren Bildung der Hydridschicht in einem definierten Zeitintervall führen. Jedoch kann das schnellere Wachsen der Hydridschicht, das mit einer unterschiedlichen Eindringtiefe der Hydridschicht einhergeht, zu einer inhomogenen Oberfläche und somit einer ungleichmäßigen Korrosion führen. Bei einer inhomogenen Schichtdicke der gebildeten Magnesiumhydridschicht werden dünnere Schichtbereiche schneller vollständig abgebaut als dickere Bereiche. Ist die Magnesiumhydridschicht an manchen Bereichen schon abgebaut, an anderen jedoch noch nicht, kann es zu einem sprunghaften Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit führen, da an diesen Stellen keine Hydridkorrosion mehr stattfindet, sondern die Korrosion des eigentlichen Werkstoffs. Das Implantat wird somit ungleichmäßig abgebaut und kann so seine Stabilität verlieren.

Die beschriebenen Parameter führen zu einer optimalen Oberfläche bei angemessenem Zeitaufwand.

Das Wachstum der Hydridschicht erfolgt während der kathodischen Polarisierungsschritte. Längere oder kürzere Impulslängen haben nur indirekten Einfluss auf das Wachstum der Hydridschicht. Neben der elektrochemischen Reaktion dient der Impuls vor allem dazu, dass der gebildete Wasserstoff (H_2) an der Arbeitselektrode gleichmäßig und in kurzen Intervallen freigesetzt wird. Anlagerungen von Wasserstoffbläschen können dazu führen, dass an dieser Stelle der Aufbau der Hydridschicht verlangsamt oder unterbrochen wird, da im Extremfall

kein Kontakt zwischen Werkstoff (Arbeitselektrode) und Elektrolyt mehr stattfindet.

5 Innerhalb eines Polarisierungsschritts liegt zwischen den einzelnen Impulsen eine kurze Ruhephase („break“) vor. Diese Ruhephase zwischen ‚Strom liegt an‘ und ‚Strom liegt nicht an‘ soll dabei vorzugsweise lang genug sein, damit die Wasserstoffblasen von der Arbeitselektrode aufsteigen können.

10 Besonders rechteckige Impulsströme sind vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren, da diese genug Zeit liefern, damit der Wasserstoff aufsteigen kann. Unter einem rechteckigen Impulsstrom im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Strom mit steilem Anstieg und Abfall und dazwischen gelegentlichem konstanten Plateau zu verstehen. Gleiches gilt für die Impulslänge. Bei kurzen und vielen Pulsen in einem Zeitintervall ist die Ruhephase zu kurz und es kommt zu
15 einer starken Wasserstoffgasanlagerung in Form von Blasen an der Arbeitselektrode.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt zwischen zwei Impulsen eine Ruhepause von mindestens 0,1 s vor.
20

Die Geometrie des Implantats (Arbeitselektrode) hat dabei auch einen Einfluss auf die optimale Impulslänge. Eine glatte bzw. gleichmäßige Oberfläche fördert das Abperlen der Wasserstoffbläschen. Hier kann die Impulslänge verkürzt werden. Proben mit ungleichmäßiger Oberfläche oder Gewinde, wie es bei
25 schraubenförmigen Implantaten der Fall ist, oder ein Auflagegitter als Elektrode, wie es bei kleinen Implantaten eingesetzt wird, führt dazu, dass die Wasserstoffbläschen mehr Zeit zum Abperlen benötigen.

Somit ist die Impulslänge je nach Geometrie des Implantats einstellbar. Lagern
30 sich zu viele Wasserstoffbläschen an der Arbeitselektrode an, wird die Impulslänge verlängert.

Auf diese Weise sind die einzelnen Verfahrensparameter an unterschiedliche Implantatgrößen und Geometrien anpassbar. Zudem kann die Degradationsge-

schwindigkeit des Implantats nach Bedarf angepasst werden. Ist eine schnelle Degradation erwünscht, wird die Gesamtdauer der Impulse, also die Dauer des jeweiligen kathodischen Polarisierungsschritts, verringert, um die Ausbildung der Hydridschicht auf eine geringe Eindringtiefe und somit eine geringe Schichtdicke zu beschränken. Bei einer längeren Gesamtdauer der Impulse hingegen wird die Eindringtiefe und somit die Schichtdicke erhöht.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass das bereitgestellte Implantat aus einer biokorrodierbaren Magnesiumlegierung besteht, die einen Magnesiumanteil von mindestens 50% aufweist. Besonders bevorzugt ist folgende Zusammensetzung:

ein Seltenerdmetallanteil von 2,5 bis 5 Gew.-%,
ein Yttriumanteil von 1,5 bis 5 Gew.-%,
ein Zirkoniumanteil von 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
ein Zinkanteil von 0,01 bis 0,8 Gew.-%,
sowie unvermeidbare Verunreinigungen, wobei der Gesamtgehalt an möglichen Verunreinigungen unterhalb von 1 Gew.-% liegt und der Aluminiumanteil kleiner als 0,5 Gew.-% ist, vorzugsweise kleiner 0,1 Gew.-%
und der Rest zu 100 Gew.-% Magnesium ist.

20

Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Implantat im Ganzen oder in Teilen aus einer biokorrodierbaren Magnesiumlegierung besteht.

Weitere Vorteile ergeben sich aus einem Implantat mit einer korrosionshemmenden Beschichtung, erhalten oder erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Oberfläche des Implantats weist nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine hydrierte Außenschicht auf, welche die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Es ist dabei bevorzugt, dass die korrosionshemmende Hydridschicht eine Schichtdicke von mindestens 10 nm, vorzugsweise mindestens 15 nm, besonders bevorzugt 20 nm aufweist.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung weist das bereitgestellte Implantat aus einer biokorrodierbaren Magnesiumlegierung einen Magnesiumanteil von mindestens 50 % auf. Vorzugsweise enthält die biokorrodierbare Magnesiumlegierung, aus der das Implantat gefertigt ist, folgende Zusammensetzung:

- 5 ein Seltenerdmetallanteil von 2,5 bis 5 Gew.-%,
- ein Yttriumanteil von 1,5 bis 5 Gew.-%,
- ein Zirkoniumanteil von 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
- ein Zinkanteil von 0,01 bis 0,8 Gew.-%,
- sowie unvermeidbare Verunreinigungen, wobei der Gesamtgehalt an möglichen
- 10 Verunreinigungen unterhalb von 1 Gew.-% liegt und der Aluminiumanteil kleiner als 0,5 Gew.-% ist, vorzugsweise kleiner 0,1 Gew.-%
- und der Rest zu 100 Gew.-% Magnesium ist.

- Durch den geringen, quasi zu vernachlässigenden Gehalt an Aluminium ist die
- 15 biokorrodierbare Magnesiumlegierung für den Einsatz von Implantaten in der Humanmedizin geeignet, da Aluminium putativ gesundheitsschädliche Eigenschaften zugewiesen werden, wie die Begünstigung von Alzheimer oder Krebs.

- Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Implantat im Ganzen oder in Teilen aus
- 20 einer biokorrodierbaren Magnesiumlegierung besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

25

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird ein Rundmaterial aus der Magnesiumlegierung ZfW 102 PM F.

- Die Magnesiumlegierung ZfW 102 PM F besteht dabei aus einem Seltenerdmetallanteil (inkl. Neodym) von 4,05 Gew.-%, der Neodymanteil entspricht dabei
- 30 2,35 Gew.-%, einem Yttriumanteil von 1,56 Gew.-%, einem Zirkoniumanteil von 0,78 Gew.-%, einem Zinkanteil von 0,4 Gew.-%, einem Aluminiumanteil von 0,0032 Gew.-%. Der Rest zu 100 Gew.-% ist Magnesium.

Das Rundmaterial ist ein Vollzylinder mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 3 cm. Dieser Vollzylinder fungiert als Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode wird eine Platinelektrode mit Titankern mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 7 cm eingesetzt.

5

Als Elektrolysezelle wird ein 500 ml Becherglas verwendet. Der Elektrolyt besteht aus 0,01 M NaOH und 0,2 M Na₂SO₄ und weist einen pH-Wert von 9,4 auf. Das Verfahren wird bei 24 °C durchgeführt.

- 10 Zur Reinigung der Oberfläche wird ein positiver Puls von 25 mA/cm² bei einer Impulslänge von 0,20 s und einer Gesamtdauer von 20 min verwendet.

Anschließend erfolgt die Hydrierung des Rundstücks durch mehrfach abwechselnde negative und positive Pulswechsel. Das erfindungsgemäße Verfahren

- 15 wird in einer wechselnden Abfolge von fünf Polarisationschritten durchgeführt:

1. Polarisationschritt: kathodische Polarisation (negativer Puls)

Stromdichte: -50 mA/cm²

Impulslänge: 0,50 s

- 20 Insgesamt für 60 min (3,6 ks)

2. Polarisationschritt: anodische Polarisation (positiver Puls)

Stromdichte: +20 mA/cm²

Impulslänge: 0,20 s

Insgesamt für 10 min (0,6 ks)

- 25 3. Polarisationschritt: kathodische Polarisation (negativer Puls)

Stromdichte: -50 mA/cm²

Impulslänge: 0,50 s

Insgesamt für 60 min (3,6 ks)

4. Polarisationschritt: anodische Polarisation (positiver Puls)

- 30 Stromdichte: + 10 mA/cm²

Impulslänge: 0,20 s

Insgesamt für 5 min (0,3 ks)

5. Polarisationschritt: kathodische Polarisation (negativer Puls)

Stromdichte: -50 mA/cm²

Impulslänge: 0,50 s

Insgesamt für 60 min (3,6 ks)

Nach insgesamt 195 min wird eine Schichtdicke von 18 nm erreicht.

5

Der Behandlungserfolg wird mittels Röntgendiffraktometrie (RDA), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) sowie Bestimmung des freien Korrosionspotentials bestimmt. Als Vergleich dient ein identisches Rundmaterial aus der Magnesiumlegierung ZfW 102 PM F, welches nicht mit dem erfindungsgemä-

10 Ben Verfahren behandelt wurde.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis Fig. 4 dargestellt.

Fig. 1 zeigt den Hydridnachweis mittels Röntgendiffraktometrie (RDA).

15 Fig. 2 zeigt den Hydridnachweis mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS).

Fig. 3 zeigt die Bestimmung des freien Korrosionspotentials.

Fig. 4 zeigt die Korrosionsrate in einer Ringer-Lactat-Lösung.

20 Ein Rundstück, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelt wurde, wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In Fig. 1 sind die sich im Werkstoff befindlichen Phasen dargestellt. Das Auftreten von Magnesiumhydridphasen (MgH_2) ist ein Nachweis für die durch das erfindungsgemäße Verfahren ausgebildete Hydridschicht.

25

Ein Rundstück, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelt wurde, wurde zudem mittels SIMS untersucht. Fig. 2 zeigt den Hydridnachweis in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Wasserstoffionen in das Werkstück.

30

Zudem wurde von einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelten Rundstück sowie einem unbehandelten Rundstück das freie Korrosionspotential bestimmt. Fig. 3 zeigt, dass das behandelte

Rundstück (H-EIR, H electrochemical induced reaction) dabei mit 1680 mV ein positiveres Korrosionspotential aufweist als das unbehandelte Rundstück.

Fig. 4 zeigt die Korrosionsrate von einem unbehandelten Rundstück und einem
5 Rundstück, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelt wurde. Bestimmt wurde die Korrosionsrate unter körperähnlichen Bedingungen jeweils bei 37 °C in einer Ringer-Lactat-Lösung (125–134 mmol/l Na^+ , 4,0–5,4 mmol/l K^+ , 0,9–2,0 mmol/l Ca^{2+} , 106–117 mmol/l Cl^- , 25–31 mmol/l Lactat $^-$). Eine Ringerlösung hat eine vergleichbare
10 Zusammensetzung wie das Blutplasma und die extrazelluläre Flüssigkeit. Es zeigt sich, dass das behandelte Rundstück eine geringere Korrosionsrate aufweist als das unbehandelte Rundstück. So weist beispielsweise das unbehandelte Rundstück nach 432 h eine Korrosionsrate von 0,415 mm/Jahr und nach 624 h eine Korrosionsrate von 0,339 mm/Jahr auf, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelte Rundstück hin-
15 gegen nach 432 h eine Korrosionsrate von 0,224 mm/Jahr und nach 624 h eine Korrosionsrate von 0,153 mm/Jahr (vgl. Fig. 4).

Ein biokorrodierbares Implantat, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
20 behandelt wird, hat somit nach Implantation in den menschlichen Körper aufgrund verzögerter Degradationsgeschwindigkeit eine längere Lebensdauer als ein baugleiches unbehandeltes Implantat. Mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann somit die Degradationsgeschwindigkeit an den jeweiligen Zweck und die notwendige Verweildauer des Implantats im Körper angepasst
25 werden. Ist eine längere Verweildauer im Körper notwendig, als es der eigentliche Werkstoff zuließe, kann durch die Behandlung eines Implantats mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden. Eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit verleiht dem Implantat zudem eine gesteigerte Stabilität, da Korrosion mit Masseverlust des Implantats einhergeht. Baut sich
30 das Implantat zu schnell im Körper ab, hat unter Umständen der Knochen nicht genügend Zeit, in das Implantat einzuwachsen und den Werkstoff durch Knochenmaterial zu ersetzen. Die Wahl der Korrosionsbeständigkeit ist somit von der Position des Implantats im Körper oder auch vom Patienten abhängig. So kann bei älteren Menschen, die ein langsames Knochenwachstum haben, ein

biokorroderbares Implantat mit einer stark verzögerten Degradationsgeschwindigkeit verwendet werden. Wird hingegen lediglich ein kleines Implantat in den Knochen eingesetzt, welches keinen starken mechanischen Belastungen unterliegt, kann ein Implantat mit einer geringeren Hydridschichtdicke verwendet werden.

5

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines biokorroderbaren Implantats mittels elektrochemischer Reaktionen, umfassend die Schritte:
- a) Bereitstellen eines Implantats aus einer biokorroderbaren Magnesiumlegierung;
- b) Einführen des Implantats in einen Elektrolyten mit einem pH Wert von pH 9
10 bis pH 13;
- c) elektrochemische Behandlung der Implantatoberfläche, wobei das Implantat als Arbeitselektrode dient und weiterhin eine Gegenelektrode vorhanden ist, und wobei die Arbeitselektrode wechselnd kathodisch und anodisch polarisiert wird, wobei die Stromdichte bei der kathodischen Polarisation auf -0,1 bis -75
15 mA/cm² und die Stromdichte bei der anodischen Polarisation auf 0,1 bis 25 mA/cm² eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Arbeitselektrode mehrfach wechselnd kathodisch und anodisch polarisiert wird, wobei
20 mit einer kathodischen Polarisation begonnen wird und die Abscheidung mit einer kathodischen Polarisation beendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass
25 die Stromdichte und die Gesamtdauer der Impulse bei einem anodischen Polarisationsschritt niedriger sind als bei einem zuvor erfolgten anodischen Polarisationsschritt.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
30 dass die Impulslänge bei der kathodischen Polarisation 0,40 s bis 2,5 s und bei der anodischen Polarisation 0,10 s bis 0,50 s beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesamtdauer der Impulse bei einem kathodischen Polarisationsschritt

5 min bis 90 min beträgt und die Gesamtdauer der Impulse bei einem anodischen Polarisierungsschritt 1 min bis 20 min.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
5 dass die Gesamtdauer aller Impulse 20 min bis 300 min beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
dass eine Hydridschicht von mindestens 10 nm, vorzugsweise mindestens 15
nm auf der Implantatoberfläche erzielt wird.

10

8. Nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 erhaltenes Implantat mit einer korrosionshemmenden Beschichtung.

9. Implantat nach Anspruch 8, bei dem die korrosionshemmende Hydridschicht
15 eine Schichtdicke von mindestens 10 nm, vorzugsweise mindestens 15 nm aufweist.

10. Implantat nach den Ansprüchen 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass
die biokorrodierbare Magnesiumlegierung
20 einen Seltenerdmetallanteil von 2,5 bis 5 Gew.-%,
einen Yttriumanteil von 1,5 bis 5 Gew.-%,
einen Zirkoniumanteil von 0,1 bis 2,5 Gew.-%,
einen Zinkanteil von 0,01 bis 0,8 Gew.-%,
sowie unvermeidbaren Verunreinigungen enthält, wobei der Gesamtgehalt an
25 möglichen Verunreinigungen unterhalb von 1 Gew.-% liegt und der Aluminiumanteil kleiner als 0,5 Gew.-% ist,
und der Rest zu 100 Gew.-% Magnesium ist.

30