

KfK 4776
August 1990

Zur Biokompatibilität von Implantatwerkstoffen

B. Ebel
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4776

Zur Biokompatibilität von Implantatwerkstoffen *

Bernhard Ebel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*** D 82 (Diss. TH Aachen)**

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1**

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt einige Aspekte der in der Implantologie verwendeten Werkstoffe aus werkstoffkundlicher Sicht. Nach einer Zusammenfassung der wesentlichen heute eingesetzten Biowerkstoffe und ihrer wichtigsten Einsatzgebiete werden verschiedene Probleme bezüglich der Biokompatibilität diskutiert. Es wird der Frage nachgegangen, ob eine Korrelation zwischen der Oberflächenenergie der Materialien und ihrer physiologischen Verträglichkeit besteht.

Hierzu werden in einem ersten Ansatz im experimentellen Teil Oberflächenenergien diverser Biowerkstoffe bestimmt. Unter methodischen Gesichtspunkten kommen verschiedene Verfahren zur Anwendung.

Es scheint auch hier das in anderen Bereichen der Natur zu beobachtende Prinzip zu gelten, wonach sich der jeweils stabilste Zustand eines Systems durch ein Energieminimum auszeichnet. Für den Bereich der Implantatwerkstoffe bedeutet das, daß Werkstoffe mit einer höheren Oberflächenenergie zu einem besseren Einwachsverhalten neigen.

The Biocompatibility of Implant Materials

Abstract

In this thesis biomaterials are characterized from a materials science point of view. The main applications in medicine are discussed. Besides their mechanical and corrosive properties the question of biocompatibility is of great importance.

The experimental part deals with the question whether there is a correlation between the surface energy of materials and their physiological compatibility. In a first step several methods were tested to determine the former property for a few implant materials.

There is a strong indication that there is a relation between biocompatibility and surface energy of implant materials. The phenomenon of minimum energy in the most stable condition of a system - which is often observed in nature - also seems to be valid for biomaterials, i.e. implant materials with a high surface energy tend to show a better tissue compatibility.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Implantatwerkstoffe	6
2.1 Metalle	10
2.1.1 Rostfreie Stähle	11
2.1.1.1 Zusammensetzung und Aufbau	12
2.1.1.2 Eigenschaften	15
2.1.1.3 Herstellung	17
2.1.2 Co - Basis Legierungen	17
2.1.2.1 Zusammensetzung und Aufbau	17
2.1.2.2 Eigenschaften	20
2.1.2.3 Herstellung	21
2.1.3 Titan und Ti - Basis Legierungen	22
2.1.3.1 Zusammensetzung und Aufbau	22
2.1.3.2 Mechanische Eigenschaften	24
2.1.3.3 Herstellung	25
2.1.4 Andere Metalle	25
2.1.4.1 Tantal	26
2.1.4.2 Niob	26
2.1.4.3 Memory Legierungen	27
2.1.4.4 Edelmetalle	29
2.1.5 Systemische und biologische Eigenschaften	30
2.1.6 Korrosionsverhalten	37
2.2 Keramische Werkstoffe	41
2.2.1 Aluminiumoxid	42
2.2.2 Kohlenstoff	44
2.2.3 Calcium Phosphat Keramik	47
2.2.4 Bioglas und Glaskeramik	53
2.2.4.1 Aufbau von Gläsern	54
2.2.4.2 Bioglas	58
2.2.4.3 Ceravital	60
2.2.5 Sonstige keramische Biowerkstoffe	62
2.3 Polymerwerkstoffe	63
2.3.1 Polyäthylen	64

2.3.2	Polymethylmethakrylat	65
2.3.3	Polytetrafluoräthylen	67
2.3.4	Polyurethan	67
2.3.5	Polyäthylenterephtalat	68
2.3.6	Polydimethylsiloxan	68
2.3.7	Polyoxymethylen	69
2.3.8	Nylon	70
2.3.9	Polypropylen	70
2.3.10	Hydrogel	71
2.3.11	Verträglichkeit von Polymeren	71
2.4	Composites	73
3.	Anwendungen von Biowerkstoffen in der Medizin	76
3.1	Chirurgie	76
3.1.1	Gelenk- und Knochenersatz	76
3.1.1.1	Hüftgelenkersatz	76
3.1.1.2	Kniegelenkersatz	83
3.1.1.3	Sonstige Gelenke	85
3.1.1.4	Marknägel	86
3.1.1.5	Osteosyntheseplatten und - klammern etc.	87
3.1.2	Bandersatz	89
3.1.3	Herz- und Gefäßchirurgie	89
3.1.3.1	Herzklappenersatz	90
3.1.3.2	Künstliches Herz	91
3.1.3.3	Herzschrittmacher	93
3.1.3.4	Gefäßersatz	93
3.2	Ophtalmologie	95
3.2.1	Intraokulare Linsen	96
3.2.2	Kontaktlinsen	96
3.2.3	Keratoprothesen	97
3.2.4	Implantate zur Behandlung von Netzhautablösungen und Glaukomen	98
3.2.5	Wiederherstellung von Tränenkanal und Orbita	99
3.3	Otolaryngologie	99
3.4	Sonstige Anwendungen	101
4.	Biokompatibilität	102
4.1	Blutverträglichkeit	103
4.1.1	Zusammensetzung des Blutes	103

1. Einleitung

Die Ingenieurwissenschaften und hier speziell die Werkstofftechnik sind schon seit einigen Jahrzehnten eng mit der Entwicklung in der Medizintechnik verbunden. Bekannte Aspekte hierbei sind die Verwendung von Endoprothesen und Implantaten zum Gewebe-, Knochen- oder Gelenkersatz oder beispielsweise Hämodialysegeräte und Herz-Lungen Maschinen. Wenn auch diese Geräte oft nur als letzter Ausweg zu betrachten sind, so ermöglichen sie doch eine mitunter beträchtliche Steigerung der Lebensqualität nach Krankheiten, Traumen oder auch bei angeborenen Defekten. Besonders bei den schon im frühen Alter auftretenden Fällen von organischen Schäden z.B. des Knochengerüsts werden bessere Überlebenschancen bzw. größere Bewegungsfreiheit geboten.

Nach der Biomaterial Consensus Conference on clinical applications of biomaterials (NIH, 1.-3.Nov. 1982) ist unter dem Begriff Biowerkstoff folgendes zu verstehen (Williams 1987b):

"Jede Substanz (mit Ausnahme von Drogen) oder eine Kombination von Substanzen, synthetischen oder natürlichen Ursprungs, die für beliebige Zeitdauern als Ganzes oder als Teil eines Systems zur Behandlung, Vergrößerung oder zum Ersatz von irgendwelchem Gewebe, Organen oder Körperfunktionen eingesetzt wird."

Es soll diese Definition hier insoweit eingeschränkt werden, daß nur alloplastische (körperfremde) Materialien behandelt werden. Auf das gesamte Gebiet der sogenannten Bioprothesen, d.h. auf die Verwendung von menschlichem oder tierischem Gewebe als Ersatzstoff, wird nicht näher eingegangen.

Nach Ondracek (1988) wird "Ein Material...zum Biowerkstoff, wenn es medizinisch verwertbare Eigenschaften besitzt und technologisch und wirtschaftlich machbar ist",

In anschaulicher Form ist in Abbildung 1.1 ein Überblick der möglichen Einsatzgebiete von Biowerkstoffen gegeben:

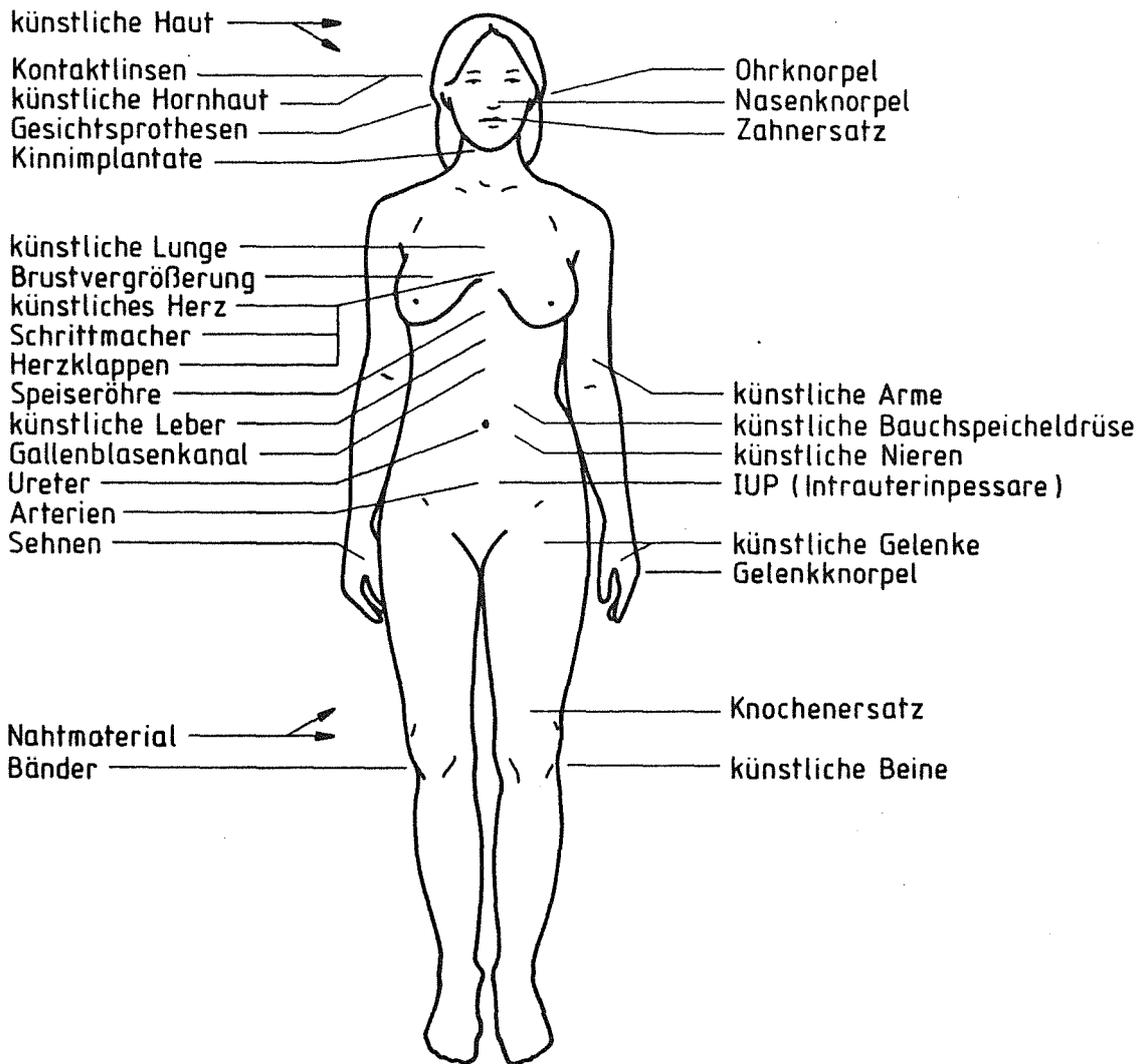


Abb. 1.1: Überblick über die möglichen Einsatzgebiete von Biowerkstoffen
(nach Southern Research Institute 1980)

In der Bundesrepublik werden momentan (Zichner und Starker 1985) jährlich etwa 55000 künstliche Hüftgelenke und 9000 Kniegelenke implantiert. Angesichts der demographischen Entwicklung prognostiziert man eine Bedarfssteigerung von 7 % per anno. Obige Zahlen entsprechen einem Marktvolumen von etwa 100 Mio. DM, für das Jahr 2000 rechnet man mit ungefähr 200 Mio. DM pro Jahr.

Für die USA macht Beall (1984) bezüglich der Einsatzhäufigkeit verschiedener Implantate die in Tabelle 1.1 zusammengestellten Angaben. Er stützt sich hierbei auf Angaben der FDA (Federal Drug Administration) und der PMA (Pharmaceutical Manufacturers Association).

Orthopädie	Hüftgelenke	90.000
	Kniegelenke	65.000
	sonstige Gelenke	50.000
Herzchirurgie	Herzklappen	30.000
	Herzschrittmacher	100.000
	Gefäßersatz	50.000
Ophtalmologie	Linse	250.000
	Implantate für Netz-	
	hautoperationen	25.000-
		50.000
	Prothesen nach	
	Enukleation	5.000
plastische Chirurgie	sonstige	2.000-3.000
	Brustprothesen	100.000
	(davon 22.000 nach Mastektomie)	
	Nase, Kinn etc.	10.000

Tab. 1.1: Einsatzhäufigkeit verschiedener Implantate (Jahresangaben bezogen auf die USA)

In ihrer neuesten Untersuchung gibt die Firma High-Tech Materials Alert (1988) bei Werkstoffen für den Gelenkersatz folgende Zahlen bzw. Schätzungen für den US-Markt (in Mio. US \$):

	1987	1992	1997	2002
Hüftgelenk				
- Metall/Kunststoff	275	250	200	115
- Keramik	< 1	25	50	60
- Composite	-	25	75	175
Σ	275	300	325	350

	1987	1992	1997	2002
Kniegelenk				
- Metall/Kunststoff	180	198	160	120
- Keramik	-	5	35	60
- Composite	-	2	40	80
Σ	180	205	235	260
andere Gelenke				
- Metall/Kunststoff	20	26	28	26
- Keramik	-	1	4	15
- Composite	-	1	10	25
Σ	20	28	42	66

Tab. 1.2: US-Markt der Bio-Gelenkwerkstoffe (Mio. US \$)

Nach dieser Übersicht über die Bedeutung von Biowerkstoffen in der Medizin wie auch ihre kommerzielle Relevanz werden im nächsten Kapitel die verschiedenen bislang als Biowerkstoffe verwendeten Materialien beschrieben. Wichtig in diesem Zusammenhang sind besonders kanzerogene oder teratologische Wirkungen dieser Stoffe auf das Körpergewebe. Auch systemische Effekte dieser Materialien werden dargelegt. Eng hiermit verbunden sind Fragen der Korrosion und Degradation von Biowerkstoffen. Im dritten Kapitel wird genauer auf die verschiedenen Anwendungsgebiete in der Medizin eingegangen.

Neben bekannten Problemen der Werkstoffkunde wie der Materialauswahl und Dimensionierung - beispielsweise für Einsätze mit dynamischen Belastungen, Korrosionsfragen etc. - liegt eine zusätzliche Problematik bei den Biowerkstoffen im Bereich der Biokompatibilität. Letztendlich zeigt sich erst in vivo, ob das Implantat seine vorgesehene Aufgabe erfüllen kann oder eventuell frühzeitig entfernt werden muß. Dabei versucht man zwar das in vivo Verhalten einer Endoprothese bzw. eines bestimmten Werkstoffes durch in vitro Versuche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorherzusagen, doch kann das in vivo Verhalten durch kein Testverfahren oder eine Kombination von Testverfahren nachgebildet werden. Man kann - ob es sich dabei um Tierversuche oder Tests mit Zellkulturen handelt - nur den Sicherheitsgrad zu erhöhen suchen.

Neben der Materialfrage sind noch eine Reihe anderer wichtiger Faktoren wie z.B. Form und Größe oder Design, bedeutend für die Verträglichkeit eines Implantates. Wichtig sind auch die spezifischen Eigenschaften des Patienten wie Alter, Geschlecht, allgemeiner Gesundheitszustand, pharmakologischer Status etc.. Entscheidend ist außerdem die Ausführung der Implantation, die Qualität und die beim Eingriff angewandte chirurgische Technik.

Es werden deshalb im 4. Kapitel dieser Arbeit einige Aspekte der Körperverträglichkeit von Implantatwerkstoffen dargestellt. Dazu zählen die Beschreibung von Gewebereaktionen, Fragen der Blutverträglichkeit wie auch die Auswirkungen, die sich für die Auswahl und Herstellung der Werkstoffe ergeben. Insbesondere wird in diesem und dem 5. Abschnitt der Frage nachgegangen, ob und inwieweit einige Materialeigenschaften die Verträglichkeit der Werkstoffe durch das umliegende Körpergewebe maßgeblich beeinflussen. Der Schwerpunkt liegt in dieser Arbeit auf der Bestimmung von Oberflächenenergien ausgewählter Biowerkstoffe und der Frage, ob ein Zusammenhang zwischen diesen Daten und der aus klinischen Versuchen bekannten Körperverträglichkeit besteht.

2. Implantatwerkstoffe

Alle bis heute bekannten Implantatwerkstoffe stellen in der Summe ihrer Eigenschaften wohl oft eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem durch Krankheit oder Unfall geschädigten Gewebe dar. Verglichen mit unverletztem Körpergewebe bieten sie jedoch nur einen Kompromiß. Anforderungen an einen Implantatwerkstoff, wie sie z.B. von Wagner (1984) zusammengestellt worden sind, werden von den einzelnen Materialien nur teilweise erfüllt:

1. Unschädlichkeit
 - akarzinogen
 - atoxisch
 - antigenfrei
2. biologische Kompatibilität
 - keine Fremdkörperreaktion
 - Einbeziehung in den Lagerstoffwechsel
 - biologische Stabilität (Resorptionsstop)
3. mechanische Kompatibilität
 - ausreichende mechanische Festigkeit
 - elektrochemische Stabilität (Korrosionsfestigkeit)
 - isoelastische Beziehung zum Lagergewebe
4. Funktionalität
 - ästhetisch tolerabel
 - Reinigungsmöglichkeit (Mundhygiene)
 - röntgenologische Stabilität
5. Handhabung
 - Sterilisierbarkeit
 - Entfernbarekeit
 - Bearbeitbarkeit
6. Finanzierbarkeit

Tab. 2.1 : Anforderungen an Blowerkstoffe

Bei der Auswahl von Implantatmaterialien ist häufig abzuwägen zwischen der Verträglichkeit des Werkstoffs mit dem physiologischen Gewebe und den

mechanischen Eigenschaften der einzelnen Systeme. Diese beiden Komponenten weisen oft den in Abbildung 2.1 skizzierten Zusammenhang auf:

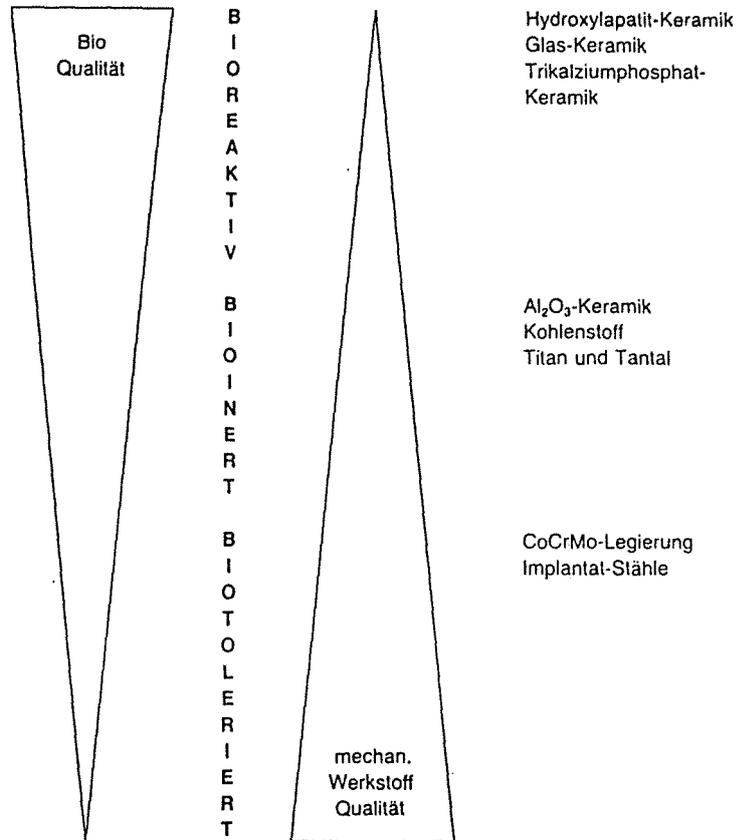


Abb. 2.1: Dualismus der biologischen und mechanischen Eigenschaften von Implantatmaterialien (Wagner 1984)

Besonders für Anwendungen in der Orthopädie sind mechanische Eigenschaften wie beispielsweise die Biegezugfestigkeit eines Werkstoffes oft von zentraler Bedeutung.

Werkstoffe wie Hydroxylapatitkeramik, Tricalciumphosphat oder Glaskeramik zeichnen sich durch eine sehr hohe Biokompatibilität im Sinne des Einwachsverhaltens aus, jedoch ist ihr Einsatzbereich wegen schlechter mechanischer Eigenschaften eingeschränkt. Das unterschiedliche Einwachsverhalten bzw. die Verankerungsmöglichkeiten diverser Materialien sind von V. Strunz et al. (1980) schematisch aufgezeichnet worden. Außerdem sind qualitativ die Festigkeiten an der Gewebe - Implantat

Grenzschicht angegeben. Der wesentliche Faktor, die Körperverträglichkeit, wird im vierten Kapitel ausführlich diskutiert. Sie beeinflusst natürlich die oben skizzierte Festigkeit der Grenzschicht. Wichtig ist in diesem Zusammenhang aber auch die Verweildauer des Implantates im menschlichen Körper.

MATERIAL	IMPLANTAT GEWEBE	TYP	FESTIGKEIT		
			DRUCKFESTIGKEIT	SCHERFESTIGKEIT	ZUGFESTIGKEIT
Stahl Acrylat u.a. Polymere		I Fibröse Narbe	0	0	0
Stahl Al ₂ O ₃ Keramik Acrylat		II Osteoidkontakt Chondroidkontakt	(+)	0	0
Stahl, Titan-Plasma Al ₂ O ₃ Keramik LTI - Carbon (inert)		III Knochenkontakt	+	(+)	0
gesinterter Apatit Biogläser Glaskeramiken (bioaktiv)		IV Knochenverbund	+	+	+

Abb. 2.2: Verschiedene Implantatmaterialien und die histomorphologische Zuordnung der Verankerungsmöglichkeiten im Knochen (V. Strunz et al. 1980)

Die Anforderungen an das Material variieren, je nachdem ob es sich um ein kurzfristig eingesetztes Hilfsmittel (z.B. Katheter) oder ein Langzeitimplantat, wie beispielsweise für den Gelenkersatz, handelt. Bei den Biowerkstoffen, die positiv bioaktiv sind (Abbildung 2.3), können resorbierbare, oberflächenreaktive und fast inerte Materialien unterschieden

werden. Negativ bioaktive Werkstoffe können vielfältige Wirkungen nach sich ziehen:

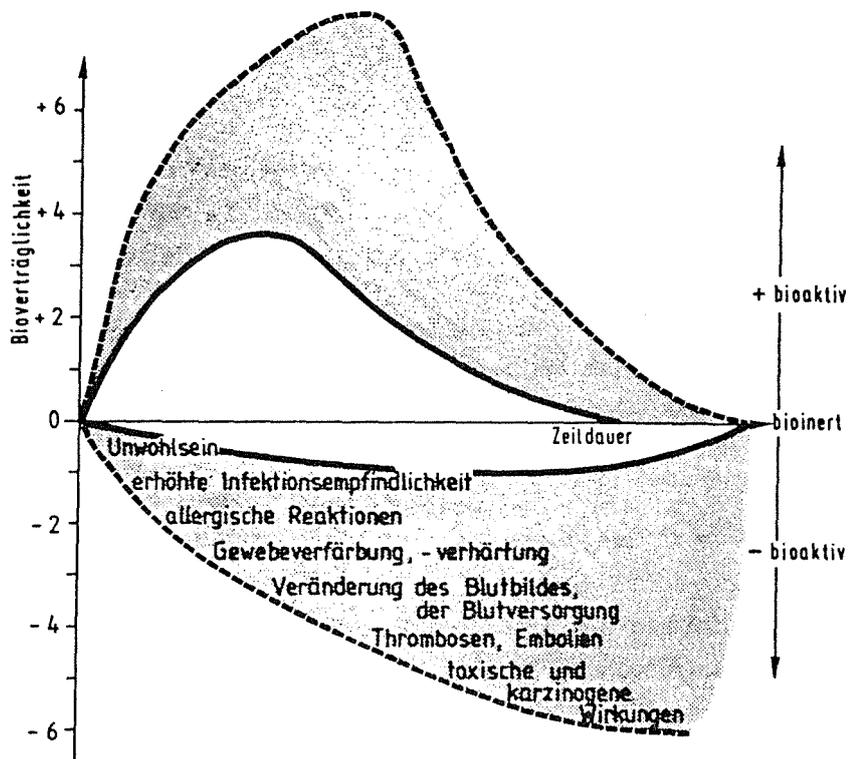


Abb. 2.3: relative Bioverträglichkeit von Implantatmaterialien
(Ondracek 1988)

Zu den ersten Versuchen mit alloplastischen Materialien für Implantatanwendungen zählte die Kniegelenksprothese von Gluck im Jahre 1890. Man verwendete Elfenbein zum Gelenkersatz in der Überzeugung, daß es als Naturstoff genügend für den Einsatz als Endoprothese qualifiziert ist (R. Thull 1978). Im Grunde scheiterten alle Versuche dieser Art, nicht zuletzt auch wegen fehlender aseptischer Operationsbedingungen.

Größere Bedeutung für die heutige Medizin bekamen die Biowerkstoffe als Ersatz für Knochen, Gelenke, Blutgefäße oder Herzklappen erst im Laufe dieses Jahrhunderts. Doch selbst heute werden, verglichen mit anderen Anwendungsgebieten, nur relativ geringe Mengen der entsprechenden Werkstoffe für Implantatzwecke eingesetzt. Aus diesem Grund sind die in der Medizin eingesetzten Materialien selten für diesen Bereich entwickelt worden. Vielmehr hat man auf Werkstoffe, die primär für andere

Einsatzbereiche (z.B. Luft- und Raumfahrttechnik) konzipiert worden sind, zurückgegriffen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die für Endoprothesen verwendeten reinen Metalle und Legierungen zusammengestellt. Es folgt danach eine Übersicht der wesentlichen keramischen und Polymerwerkstoffe.

2.1 Metalle - Legierungen

Anteilmäßig sind die Metalle die bedeutendsten Implantatwerkstoffe. Hauptkriterien für die Materialauswahl sind neben den mechanischen Eigenschaften das Korrosionsverhalten und die Verträglichkeit mit dem Körpergewebe, wobei letzteres stark durch die Korrosionseigenschaften beeinflusst wird. Im wesentlichen kommen zum Einsatz: rostfreie Stähle, Titan, Ti-Basis und Co-Basis Werkstoffe. Keine dieser Alternativen verfügt jedoch über eine als optimal anzusehende Eigenschaftskombination. Dies gilt besonders für die Anwendungen in der Orthopädie. Während z.B. Titan auf der einen Seite eine sehr gute Körperverträglichkeit aufweist, verfügt es auf der anderen Seite nur über eine sehr begrenzte Verschleißfestigkeit. Die rostfreien Stähle sind zwar relativ günstig herzustellen aber wiederum oft nicht ausreichend korrosionsfest.

Neben den oben erwähnten Werkstoffen bzw. Werkstoffgruppen werden in weit geringerem Maße auch Tantal, Niob, Platin bzw. Platin-Legierungen und Gold eingesetzt.

Semlitsch und Willert (1981) haben in einer Übersicht der metallischen Werkstoffe für orthopädische Implantate die verschiedenen Handelsnamen und Hersteller zusammengefaßt (Tabelle 2.2). Nach der Beschreibung der einzelnen Materialien wird in einem getrennten Abschnitt auf ihre biologischen und systemischen Eigenschaften wie auch das Korrosionsverhalten eingegangen.

Standard ISO	Gußlegierung	Schmiedelegierung	P/M-Legierung	Bezeichnung	Nr.
5832-1		FeCr18Ni14Mo		AISI-316 AISI-316L AISI-316LVM Ortron-90	1
5832-2		Ti100		IMI-150	2
5832-3		TiAl6V4		IMI-318 A	3
				Protasul-64 WF	4
				Tioxium	5
				Tivaloy	6
				Titanium	7
5832-4	CoCr28Mo6			Alivium	8
				Endocast	9
				Orthochrome	10
				Orthochrome plus	11
				Protasul	12
				Protasul-2	13
				Vitallium cast	14
				Zimaloy	15
		CoCr28Mo6		Endocast hot worked	16
				Protasul-21 WF	17
				Vitallium FHS	18
			CoCr28Mo6	Micro Grain	
				Zimaloy	19
5832-5		CoCr20W15Ni10		Vitallium wrought	20
5832-6		CoNi35Cr20Mo10		Biophase	21
				MP 35 N	22
				Protasul-10	23
	CoCr20Ni17Mo7			Phynox cast	24
		CoCr20Ni17Mo7		Phynox wrought	25
		CoNi20Cr20Fe5Mo4W4		Syntacohen wrought	26
		NiTi45		Nitinol	27
				Memory-Leg. Nickel-Titan	28
			Ta100	Tantal	29
			Nb100	Niob	30

Eingetragene Handelsnamen und Herstellungsländer:
 Ceraver – Frankreich (5), DePuy – USA (10, 11), Frankreich (24, 25), Fried. Krupp GmbH – BRD (9, 16, 28), Gebrüder Sulzer AG – Schweiz (4, 12, 13, 17, 23), Howmedica Inc. – USA (14, 18, 20), Imperial Metal Industries – GB (2, 3), Metallwerke Plansee AG – Österreich (29, 30), Naval Ordnance Lab – USA (27), OEC Orthopaedic Ltd (6, 8), Richards Manuf. Comp. – USA (21), SPS Technologies Inc. – USA (22), Straumann – Schweiz (26), Thackray Ltd – GB (1), Zimmer Inc. – USA (7, 15, 19)

Tab. 2.2: Metallische Werkstoffe für orthopädische Implantate (Semlitsch und Willert 1981)

2.1.1 Rostfreie Stähle

Der erste rostfreie Stahl – es handelte sich um eine 18Cr8Ni Legierung – wurde 1926 in der Orthopädie verwendet und brachte aufgrund seiner erhöhten Korrosionsresistenz gegenüber den vorher eingesetzten Stählen einen erheblichen Vorteil (Sutow und Pollack 1981).

2.1.1.1 Zusammensetzung und Aufbau

Die Eisenlegierungen zählen zu den am meisten eingesetzten Werkstoffen, u.a. wegen ihrer großen Verfügbarkeit und relativ günstigen Herstellungsmöglichkeiten. Die Eigenschaften lassen sich durch gezielte Zugabe verschiedener Elemente wie auch durch entsprechende Wärmebehandlungen in einem weiten Bereich variieren.

Ohne Legierungszusätze liegt Eisen bis 1183 K als α -Eisen (krz) vor, zwischen 1184 K und 1665 K als γ -Eisen (kfz) und schließlich bis zu seinem Schmelzpunkt von 1812 K wieder krz als δ -Eisen. Die verschiedenen Legierungselemente lassen sich in Ferrit- und Austenitbildner einteilen:

1 Element	2 Kurzbez.	3 Atomdurchmes- ser nm	4 Gitteraufbau	5 Atomgewicht	6 maximale Löslichkeit in α -Eisen Gew.-%	7 maximale Löslichkeit in γ -Eisen Gew.-%	8 wo gelöst
Blei	Pb	0,350	krz	207,2	0	0	—
Titan	Ti	0,290	hd	47,9	6,3	0,75	S
Niob	Nb	0,289	krz	92,9	1,8	1,4	S
Aluminium	Al	0,287	krz	27,0	37,0	1,0	S
Wolfram	W	0,275	krz	183,9	33,0	3,2	S
Mangan	Mn	0,274	krz	54,9	3,5	100	S
Molybdän	Mo	0,273	krz	95,9	37,5	1,6	S
Vanadin	V	0,263	krz	50,9	100	1,5	S
Kupfer	Cu	0,256	krz	63,5	3,5	8,5	S
Kobalt	Co	0,250	krz	58,9	76,0	100	S
Nickel	Ni	0,249	krz	58,7	8,0	100	S
Chrom	Cr	0,249	krz	52,0	100	12,5	S
Eisen	Fe	0,248	krz	55,8			
Silizium	Si	0,235	D	28,1	14,4	2,2	S
Phosphor	P	0,218	rh	31,0	2,8	0,25	S
Schwefel	S	0,203	K	32,0	0,02	0,05	S
Bor	B	0,177	K	10,8	0,15	0,15	E/S
Kohlenstoff	C	0,154	D	12,0	0,02	2,06	E
Stickstoff	N			14,0	0,115	2,6	E
Wasserstoff	H			1,0	0,0005	0,001	E

Zu Spalte 4: kfz kubisch flächenzentriert hd hexagonal dichtest D Diamantgitter
krz kubisch raumzentriert rh rhombisch K komplexer Gitteraufbau
Zu Spalte 5: Es handelt sich um das relative Atomgewicht. Geteilt durch die Loschmidtsche Zahl $6,02 \cdot 10^{23}$ ergibt sich das Gewicht eines einzelnen Atoms in Gramm.
Zu Spalte 6 und 7: Gemeint ist die max. Löslichkeit bei erhöhter Temperatur.
Zu Spalte 8: S anstelle von Eisenatomen im Gitter eingebaut, substituiert; E auf Zwischengitterplätzen eingelagert.

Tab. 2.3: Überblick über die wichtigsten Eisenbegleiter und Legierungselemente (Scheer 1980, S.35)

Die rostfreien Stähle werden vom AISI (American Institute of Steel and Iron) in vier Gruppen unterteilt, von denen allerdings nur die martensitischen Cr-Stähle und die austenitischen Cr-Ni Stähle überhaupt für Implantatzwecke in Frage kommen. In Tabelle 2.4 sind die Zusammensetzungen einiger Stähle aufgeführt (alle Angaben in Gew.%):

AISI Typ	C [%]	Cr [%]	Ni [%]	andere Elem. [%]
martensitische Chromstähle				
410	max. 0,15	11,5-13,5	-	-
420	0,35-0,45	12-14	-	-
431	max. 0,2	15-17	1,25-2,5	-
440A	0,60-0,75	16-18	-	-
austenitische Cr-Ni-Stähle				
301	max. 0,15	16-18	6-8	max. 2 Mn
304	max. 0,08	18-20	8-12	max. 1 Si
304L	max. 0,03	18-20	8-12	max. 1 Si
310	max. 0,25	24-26	19-22	max. 1,5 Si
310X	max. 0,08	24-26	19-22	max. 1,5 Si
314	max. 0,25	23-26	19-22	1,5-3,0 Si
316	max. 0,10	16-18	10-14	2-3 Mo
316L	max. 0,03	16-18	10-14	2-3 Mo
317	max. 0,08	18-20	11-14	3-4 Mo
321	max. 0,08	17-19	8-11	Ti 4xC (min.)

Tab. 2.4: Zusammensetzungen rostfreier Stähle (Park 1984)

Aus der Gruppe der martensitischen Chromstähle wird der Typ 420 zur Herstellung chirurgischer Instrumente, in begrenztem Umfang auch für Implantate, eingesetzt. Allerdings handelt es sich hier nur um kurzzeitige Einsätze, da dieses Material nicht über eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit verfügt.

Bessere Korrosionseigenschaften weisen die ferritischen Stähle mit Chromkonzentrationen zwischen 14 und 27 % auf. Das Austenitgebiet ist hier stark eingeschnürt (Abb. 2.4), so daß diese Materialien nicht durch Wärmebehandlungen härtbar sind. Sie kommen nicht als Biowerkstoffe zum Einsatz.

Hauptsächlich werden für Implantatzwecke die austenitischen Cr - Ni Stähle verwendet. Sie zeichnen sich im allgemeinen durch ein noch besseres Korrosionsverhalten aus. Durch Nickel kann das Austenitgebiet bis zur Raumtemperatur aufgeweitet werden. Mit abnehmender Nickelkonzentration (<11%) steigt die Neigung zur Verfestigung durch Ausbildung eines martensitischen Gefüges (Sutow und Pollack 1981). Bei einer über 11 %igen

Nickelkonzentration geht die Neigung zur Martensitbildung und damit auch die Möglichkeit der Härtung zurück. Allerdings wird dabei auch das Korrosionsverhalten besser, so daß man abwägen muß zwischen Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit. In Abb. 2.4 sind die in diesem Zusammenhang wichtigen Fe-Cr und Fe-Ni Zustandsdiagramme gezeigt:

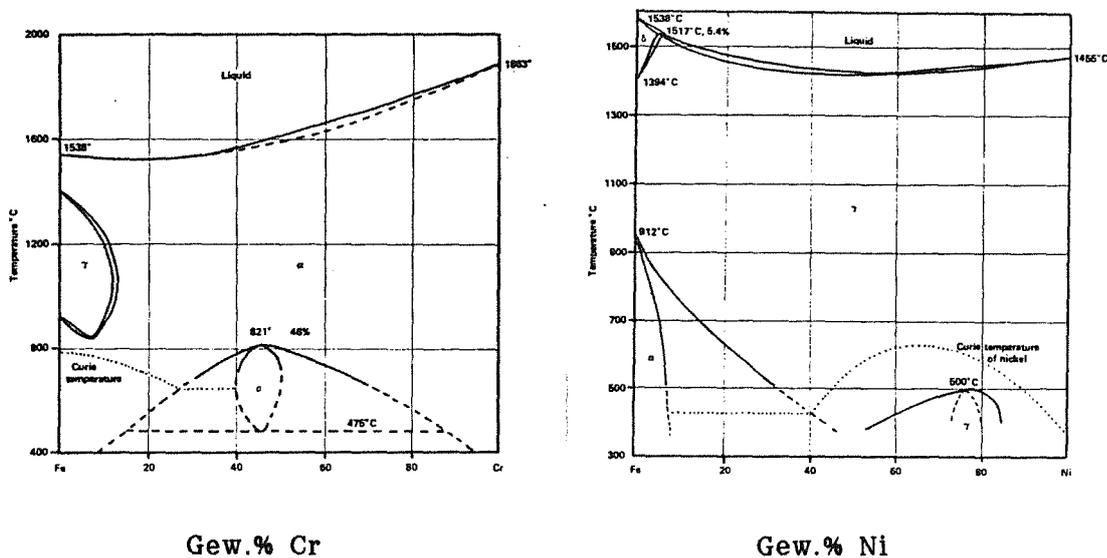


Abb. 2.4: Fe-Cr und Fe-Ni Zustandsdiagramme (Sutow und Pollack 1981)

Um Lochfraßkorrosion vorzubeugen, werden bei den Typen 316 und 317 geringe Mengen Molybdän zugegeben. Allerdings kann es bei zu hohen Konzentrationen zur Bildung der σ -Phase kommen, die dann zu einer erhöhten Korrosionsanfälligkeit und Versprödung des Materials führt. Der Typ 316 ist in der Implantologie einer der am häufigsten eingesetzten Stähle.

Durch eine Senkung des C-Gehaltes kann eine weitere Verbesserung der Korrosionseigenschaften erzielt werden, da die Bildung von Chromkarbidausscheidungen, die vorher zu interkristalliner Korrosion geführt hatte, vermieden wird. Obwohl der Kohlenstoff zur Festigkeitserhöhung beiträgt, strebte man aus diesem Grund eine niedrigere Konzentration an (Typ 316L).

Die Zusammensetzungen der Stähle für Anwendungen in der Medizin ist durch einige Normen, die schärfer als andere Industrienormen sind, standardisiert. DIN 17443 beispielsweise legt die Normen für Walzwerks- und Schmiedeerzeugnisse aus nichtrostenden Stählen für chirurgische

Implantate fest. In Tabelle 2.5 sind die empfohlenen Spezifikationen der ASTM (American Society for Testing and Materials) und des BSI (British Standards Institute) für den rostfreien Stahl Typ 316 bei Verwendung als Implantatmaterial aufgeführt.

	BSI	ASTM
Chrom	16,5-19,5	17,0-20,0
Nickel	10,0-15,0	10,0-14,0
Molybdän	2,25-4,0	2,0-4,0
Kohlenstoff	max. 0,07	max. 0,08
Silizium	max. 1,0	max. 0,75
Mangan	max. 2,0	max. 2,0
Schwefel	max. 0,03	max. 0,03
Phosphor	max. 0,04	max. 0,03
Eisen	Rest	Rest

Tab. 2.5: Spezifikation für den Implantatstahl Typ 316 (Williams und Roaf 1973/Angaben in Gew.%)

Die Entwicklung der letzten zwanzig Jahre war bestimmt von dem Streben nach Verbesserung hinsichtlich Herstellung, Verarbeitung und besonders der Qualitätskontrolle. Man ist damit bei fast allen Implantatstählen abgekommen von weniger korrosionsbeständigen Typen wie etwa dem Typ 304.

2.1.1.2 Eigenschaften

Das Korrosionsverhalten ist sicherlich eine wichtige Eigenschaft eines Werkstoffes, wird aber wegen seiner zentralen Bedeutung in der Endoprothetik gesondert behandelt (Kapitel 2.1.6). Wichtig für die Implantologie und hier besonders bei Einsätzen in der Orthopädie sind die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe. Ebenso bedeutend sind die

systemischen Auswirkungen, die Effekte der Biowerkstoffe auf den Metabolismus (Kapitel 2.1.5).

Oft müssen bei der Auswahl von geeigneten Materialien hier Kompromisse gesucht und eingegangen werden, da manche der die mechanischen Eigenschaften steigernden Legierungszusätze die Körperverträglichkeit des Implantats herabsetzen.

Die mechanischen Eigenschaften der wesentlichen rostfreien Stähle für Implantatzwecke sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt. Sie hängen natürlich stark vom jeweiligen Herstellungsprozeß, insbesondere dem Umformgrad ab.

Material	Fließgrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
18Cr-8Ni	200-230	540-700	50-65
Typ 316 geglüht	240-300	600-700	35-55
kaltverformt	700-800	1000	7-10
Typ 316L geglüht	min. 195	min. 505	min. 40
kaltverformt	min. 690	min. 860	min. 12

Tab. 2.6: mechanische Eigenschaften von rostfreien Implantatstählen (Park 1984)

Der Elastizitätsmodul liegt bei 200 GPa. Die Wechselfestigkeit beträgt bei der 18Cr-8Ni Legierung 230-250 MPa, beim Typ 316 zwischen 260 und 300 MPa.

Im Rahmen der Qualitätsüberwachung sind insbesondere die chemischen Zusammensetzungen genau zu überwachen, da Abweichungen schnell zur Ausbildung eines anderen Gefüges (z.B. Bildung von Chromkarbidausscheidungen) und zu stark veränderten Eigenschaften führen können.

2.1.1.3 Herstellung

Bei den meisten in der Endoprothetik eingesetzten Stählen handelt es sich um Schmiedelegerungen. Die gegossenen Implantate weisen gröberes Korn und eine nicht so homogene chemische Zusammensetzung und damit schlechtere mechanische und korrosive Eigenschaften auf.

Die weitere Bearbeitung des Materials wird unterhalb der Rekristallisationstemperatur, d.h. für einen Stahl vom Typ 316L im allgemeinen unterhalb 773 K vorgenommen. Wärmebehandlungen werden, um eine ausreichende Löslichkeit von Cr und C Atomen zu gewährleisten, oberhalb von 1123 K durchgeführt.

2.1.2 Co - Basis-Legierungen

Diese Legierungen wurden ursprünglich im Dentalbereich eingesetzt bis sie etwa ab 1940 auch in der Orthopädie angewandt wurden. Gegenüber den rostfreien Stählen zeichnen sie sich insgesamt bei gleichen oder günstigeren mechanischen Eigenschaften durch ein besseres Korrosionsverhalten aus. Prinzipiell lassen sich zwei verschiedene Gruppen unterscheiden: gegossene und geschmiedete Legierungen. Unter diesen sind die geschmiedeten Legierungen die jüngere Entwicklung.

2.1.2.1 Zusammensetzung und Aufbau

Cobalt hat eine Dichte von $8,85 \text{ Mg/m}^3$ und einen Elastizitätsmodul von 210 GPa. Bis zu einer Temperatur von 690 K weist es ein hexagonal dichtgepacktes Gitter auf (ϵ Phase), darüber bis zum Schmelzpunkt von 1768 K ist es kubisch flächenzentriert (α Phase). Doch vollzieht sich diese Umwandlung sehr langsam, so daß fast zu jeder Zeit beide Phasen vorhanden sein können (Williams 1981e).

Es gibt eine ganze Reihe von in der Endoprothetik eingesetzten Co-Basis Legierungen, die von einigen Herstellern unter verschiedenen Handelsnamen vertrieben werden (Tabelle 2.2). Eine ASTM Empfehlung für

chirurgische Implantate faßt sie in vier Gruppen zusammen. Diese Einteilung wie auch die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tab. 2.7 aufgeführt:

	CoCrMo (F76)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (F563)	
	gegossen		geschmiedet		geschmiedet		geschmiedet	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,0	22,0
Mo	5,0	7,0	-	-	9,0	10,5	3,0	4,0
Ni	-	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,0	25,0
Fe	-	0,75	-	3,0	-	1,0	4,0	6,0
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025	-	0,05
Si	-	1,0	-	1,0	-	0,15	-	0,50
Mn	-	1,0	-	2,0	-	0,15	-	1,0
W	-	-	14,0	16,0	-	-	3,0	4,0
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,010	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,0	0,50	3,5
Co	----- Rest -----							

Tab. 2.7: Zusammensetzung von Co-Basis-Legierungen (nach ASTM 1980)

Wie schon zuvor erwähnt, waren die ersten Co-Basis-Implantatwerkstoffe gegossene Co-Cr-Mo-Legierungen. Der Mo-Zusatz bewirkt eine kleinere Korngröße und damit eine Erhöhung der Festigkeit. Diese Legierungen verfestigen sehr schnell durch Kaltumformung, so daß derartige Implantate nur auf gießtechnischem Wege herzustellen sind.

Die gegossenen Co-Basis-Legierungen liegen, wie Abb. 2.5 beispielhaft zeigt, als zweiphasige Werkstoffe vor.

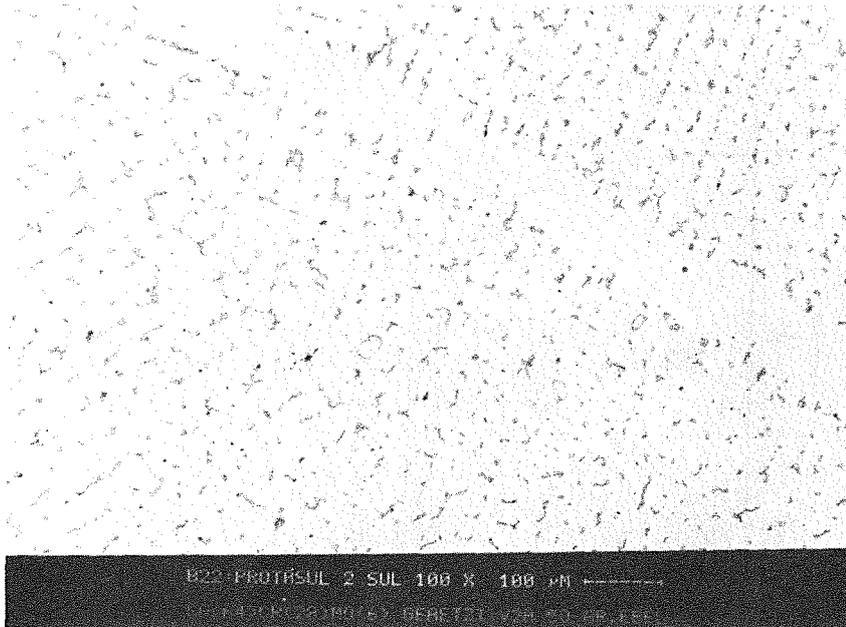


Abb. 2.5: Gefügebild CoCrMo Gußlegierung (Protasul 2)

Als zweite Phase liegen Karbidausscheidungen vor, da die Löslichkeit für Kohlenstoff in der α -Phase bei weniger als 0,25 % liegt. Die Karbidausscheidungen tragen nicht nur zur Festigkeitssteigerung bei, sondern sie führen auch zu einer Versprödung des Materials.

Die oben erwähnte Trägheit der α - ϵ Umwandlung bei reinem Cobalt gilt auch für Co-Cr-Mo Legierungen. Man kann davon ausgehen, daß wenn aufgrund der Zusammensetzung die α -Phase bei hoher Temperatur vorliegt, diese auch bei Raumtemperatur stabil ist (Williams 1981e).

Abbildung 2.6 zeigt das Co-Cr Zustandsschaubild. Es werden verschiedene intermetallische Verbindungen gebildet. Die maximale Löslichkeit des Cr liegt bei 41 At.% bei 1583 K.

Im Laufe der Zeit gelang es, die Neigung zur Kaltverfestigung durch weitere Legierungszusätze herabzusetzen, so daß diese Co-Basis Legierungen auch geschmiedet werden können. In Bezug auf das Korrosionsverhalten sowie die Verträglichkeit mit dem Körpergewebe liegen diese Werkstoffe auf dem Niveau der gegossenen Metalle.

Auch bei Schmiedelegierungen bleibt die α -Phase häufig bis zur Raumtemperatur stabil. Allerdings fördert die mechanische Umformung die Entstehung des hexagonalen Gitters.

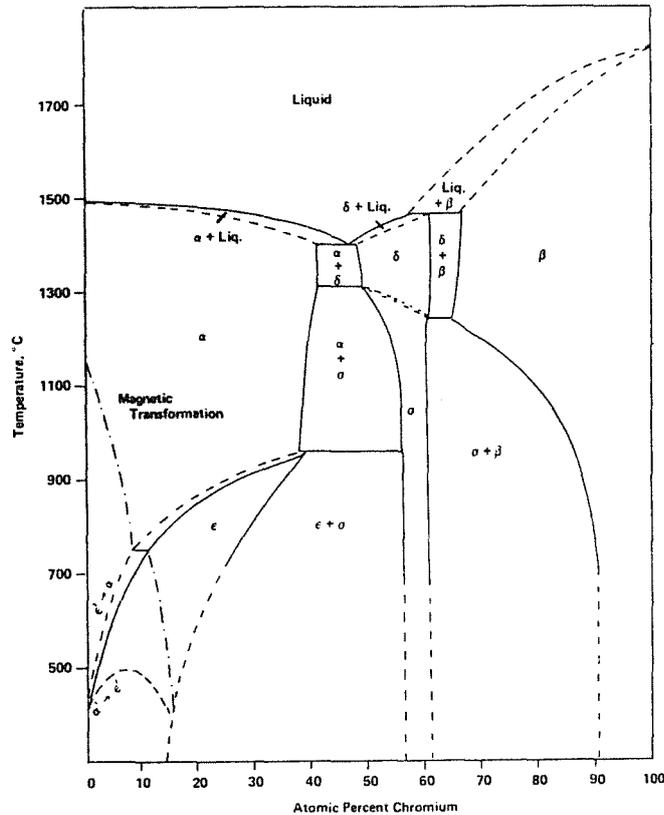


Abb. 2.6: Co-Cr Zustandsdiagramm (Williams 1981e)

2.1.2.2 Eigenschaften

Schon die gegossenen Co-Cr-Mo Legierungen verfügen über recht gute mechanische Eigenschaften. Die Streckgrenze liegt im Bereich von 400 – 500 MPa und die Zugfestigkeit beträgt ungefähr 600 – 800 MPa. Allerdings ist die Bruchdehnung nur sehr gering. Deutlich bessere mechanische Eigenschaften lassen sich bei den geschmiedeten Legierungen erzielen. Dies liegt an der Kaltverfestigung dieser Werkstoffe wie auch an dem niedrigeren Cobaltanteil. Der Unterschied läßt sich an den in Tabelle 2.8 zusammengefaßten mechanischen Eigenschaften ablesen.

Der Elastizitätsmodul schwankt je nach Zusammensetzung zwischen 185 und 248 GPa (Williams 1981e).

	Fließgrenze [MPa]	Zugfestigk. [MPa]	Bruchdehn. [%]	Wechselfestigk. [MPa]
CoCrMo (F76)	450	655	8	310
CoCrWNI (F90)	310	860	10	
CoNiCrMo (F562)				
geglüht	240-655	795-1000	50	
kaltverformt	min. 1585	min. 1790	8	
CoNiCrMoWFe (F563)				
geglüht	276	600	50	340
kaltverformt	1310	1586		400

Tab. 2.8: mechanische Eigenschaften einiger Co-Basis-Legierungen
(Park 1984)

2.1.2.3 Herstellung

Die CoCrMo-Legierungen werden bei einer Temperatur von 1623 bis 1723 K gegossen. Pilliar (1984) berichtet über Möglichkeiten der Wärmebehandlung zur Festigkeitssteigerung, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird. Doch wie schon oben ausgeführt, lassen sich weit bessere mechanische Eigenschaften bei den Schmiedelegierungen erreichen. Eine Legierung wie beispielsweise MP35N (35Gew.% Co, 35% Ni, 20%Cr, 10% Mo) wird bei bis zu 1400 K geschmiedet und gewalzt. Die höheren Festigkeiten werden bei niedrigeren Temperaturen erzielt.

Einige Implantate werden auch pulvertechnologisch hergestellt wie beispielsweise HS-21 (CoNiCrMo). Die Feinkörnigkeit des Gefüges führt hierbei zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei der Ermüdungsfestigkeit. Die Implantate werden bei einer Temperatur von 1373 K und einem Druck von 100 MPa während einer Stunde gesintert (Bardos 1979).

2.1.3 Titan und Ti - Basis-Legierungen

Bei Titan und den Titanbasislegierungen handelt es sich unter den metallischen Werkstoffen um die jüngste Entwicklung. Wegen der starken Reaktionsfreudigkeit des Materials gelang erst 1925 die Herstellung des reinen Metalles. Die erste Erwähnung von Titan in der Medizintechnik datiert von 1940 (Booth et al.). Kommerziell verfügbar war dieses Material in den USA ab 1948 (Williams 1981f).

Seither werden diese Legierungen in einem breiten Spektrum, das vom Gelenkersatz bis hin zum Gehäusematerial für Herzschrittmacher reicht, eingesetzt. Besonders in Bezug auf das Korrosionsverhalten ist Titan den Stählen und Co-Basis-Legierungen überlegen. Auch die allgemeine Körperversträglichkeit ist - wie oben erwähnt - sehr hoch. Diese Tatsache gilt auch für Ti - Legierungen. Aufgrund dieser Kombination aus guter Körperversträglichkeit, guten Korrosionseigenschaften, geringer Dichte und hoher Festigkeit hat die Verwendung von Ti und Ti-Legierungen stark zugenommen. Besonders wenn man die Festigkeitswerte auf die Dichte bezieht, sind die Ti-Basis Werkstoffe überlegen.

2.1.3.1 Zusammensetzung und Aufbau

Reines Titan kommt in zwei Modifikationen vor. Bis 1156 K liegt ein hexagonales Gitter (α -Ti) vor, die Hochtemperaturmodifikation ist kubisch raumzentriert (β -Ti). Unter den Legierungselementen stabilisieren O, N, C und Al das α -Titan, während Mo, Nb, Ta und V eine höhere Löslichkeit im β -Titan haben.

Wie die anderen Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems, zeigt auch Ti eine hohe Affinität für Sauerstoff und Stickstoff. Für Implantatwerkstoffe ist die Sauerstoffkonzentration auf 0,5 Gew.% begrenzt. Die genauen Zusammensetzungen der in der Implantologie eingesetzten Ti-Legierungen sind in den ISO-Normen 5832/2 und 5832/3 festgelegt.

Elemente	Reintitan				TiAlV Leg.
	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4	
Al					5,50-6,75
C	- 0,10	- 0,10	- 0,10	- 0,10	- 0,08
H	- 0,015	- 0,015	- 0,015	- 0,015	- 0,015
Fe	- 0,20	- 0,30	- 0,30	- 0,50	- 0,30
N	- 0,03	- 0,03	- 0,05	- 0,07	- 0,05
O	- 0,18	- 0,25	- 0,35	- 0,50	- 0,20
Ti		----- Rest -----			
V					3,50-4,50
übrige					- 0,40

Tab. 2.9.: Zusammensetzung (Gew.%) von geschmiedetem, unlegiertem Ti (ISO 5832/2) und TiAlV Schmiedelegerung (ISO 5832/3) für Implantate

Abbildung 5.13 zeigt das Gefüge des unlegierten Titans. Der Hauptnachteil des reinen Titans liegt in seinen für manche Anwendungen

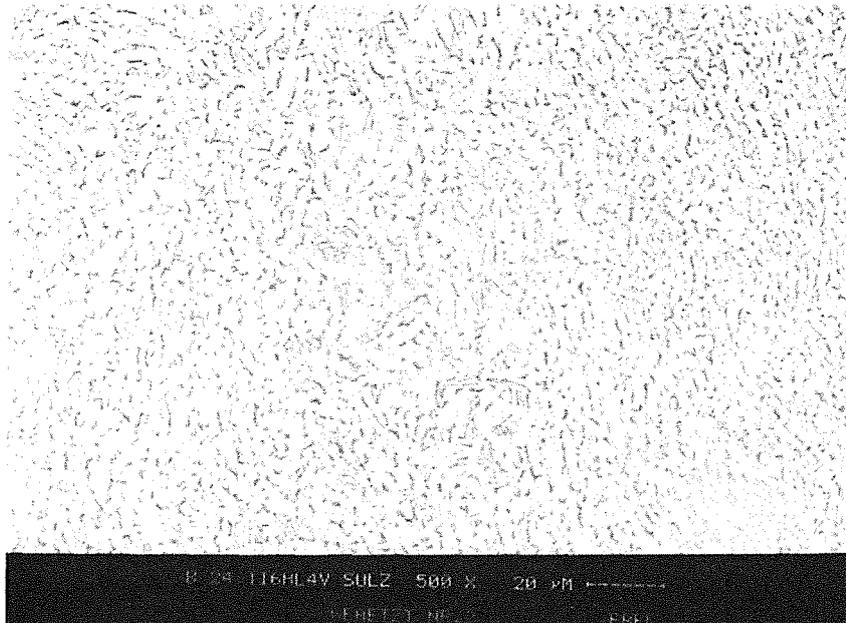


Abb. 2.7: Gefüge der Ti-6Al-4V Legierung (Protasul 64 WF)

unzureichenden mechanischen Eigenschaften. Dies führte schon zu einigen Brüchen bei Knochenschrauben, ist jedoch in der Zwischenzeit, insbesondere

durch den Einsatz von Titanlegierungen, kein Problem mehr. Unter diesen ist vor allem das oben schon aufgeführte zweiphasige Ti6Al4V (Tab. 2.9, Abb. 2.7) weit verbreitet. Bedenken zur Körperverträglichkeit des Legierungszusatzes Vanadium führten in jüngerer Zeit zu dessen Ersatz durch Fe, beispielsweise in Ti5Al2,5Fe (Merget und Aldinger 1985).

2.1.3.2 Mechanische Eigenschaften

Reines Titan hat einen Schmelzpunkt von etwa 1941 K und eine Dichte von 4,51 Mg/m³ (Zwicker 1974). Der Elastizitätsmodul beträgt etwa 110 GPa, die Poissonzahl 0,34.

Verunreinigungen, besonders der Sauerstoff, bestimmen - wie der Tabelle 2.10 zu entnehmen ist - entscheidend die mechanischen Eigenschaften. Sie erhöhen die Festigkeit, wobei dies allerdings auch die Zähigkeit des Materials herabsetzt. Für die Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung ergeben sich folgende Werte.

Material		Fließgrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
Ti, unlegiert,				
geglüht	1	170	240	24
	2	230	345	20
	3	300	450	18
	4	440	550	15
kaltverformt	4	520	680	10
TiAlV Schmiede-				
legierung, geglüht		780	860	10

Tab. 2.10: Mechanische Eigenschaften von Ti und Ti6Al4V (Willert und Semlitsch)

Für Dentalimplantate wird auch häufig unlegiertes Titan verwendet. Die niedrigeren Festigkeitswerte haben sich bislang nicht als Problem dargestellt.

Naturgemäß ist die Legierung für den Einsatz im Hüft- oder

Kniegelenkbereich besser geeignet, da sie das Risiko der plastischen Verformung wie auch das Bruchrisiko der Prothese weitestgehend reduziert. Wichtig gerade in diesem Zusammenhang ist ferner die Wechselfestigkeit, da man beispielsweise im Hüftgelenksbereich mit bis zu $2 \cdot 10^6$ Lastwechseln pro Jahr rechnen muß. Sowohl beim reinen Titan wie auch bei der Legierung sinkt die Zugfestigkeit nach einer Lastspielzahl von 10^7 bis 10^8 um etwa 50 % (Van Noort 1987). Für die Ti6Al4V Legierung gibt Van Noort eine Dauerwechselfestigkeit von 620 MPa an.

Die erwähnten Festigkeitswerte können je nach Herstellungsprozeß und Umformgrad besonders bei der Legierung erheblich variieren. So sind bei der TiAlV Legierung Zugfestigkeiten von deutlich über 1000 MPa zu erreichen.

Als problematisch erweisen sich die tribologischen Eigenschaften des Titans. Das Metall wird durch eine Oxidschicht passiviert. Diese Schicht bleibt jedoch nur bei geringen Lasten und Geschwindigkeiten zwischen den Reibungspartnern stabil. Normalerweise zeigt sich unter Last eine starke Neigung zum Fressen und Verschweißen. Die Verschleißraten sind in der Regel so hoch, daß das Material nicht für tribologisch beanspruchte Oberflächen verwendet wird.

Man geht allerdings davon aus, daß die gute physiologische Verträglichkeit des Titans auf dieser Oxidschicht beruht.

2.1.3.3 Herstellung

Wie schon erwähnt handelt es sich beim Titan um ein sehr reaktives Material, was seine Herstellung erschwert. So muß das Gießen des Materials unter inerte oder Schutzgasatmosphäre erfolgen, bei der weiteren Verarbeitung sollte eine Temperatur von 1198 K nicht überschritten werden (Williams und Roaf 1973). Da das Material auch sehr zäh ist und zum Fressen neigt, muß die Bearbeitung bei niedrigen Schnittgeschwindigkeiten und guter Kühlung vorgenommen werden.

2.1.4 Andere Metalle

Neben den drei beschriebenen Werkstoffen bzw. Werkstoffgruppen kommen - allerdings in weit geringerem Maße - andere Metalle und Legierungen zum

Einsatz. Hierbei sind insbesondere Tantal, Niob und die Gruppe der Memory Legierungen zu nennen. Außerdem sind noch Kontaktwerkstoffe oder Elektrodenmaterial wie beispielsweise Pt-Ir erwähnenswert.

2.1.4.1 Tantal

Auch Tantal weist eine sehr gute Körperverträglichkeit auf. Wie Titan wird dieses Metall durch eine Oxidschicht passiviert und zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus.

Tantal hat einen hohen Schmelzpunkt (3303 K) und eine hohe Dichte von $16,6 \text{ Mg/m}^3$ (Schider et al. 1981). Der Elastizitätsmodul liegt bei etwa 190 GPa.

Obwohl schon seit fast 50 Jahren als Implantatwerkstoff im Einsatz (Abdeckplatten für Schädeldefekte, Clips etc.), hat es sich bis jetzt in anderen Bereichen, insbesondere beim Gelenkersatz nicht recht durchsetzen können. Dies liegt hauptsächlich an den vergleichsweise niedrigen mechanischen Eigenschaften. Reines Tantal ist ein weiches und zähes Material. Zur Festigkeitssteigerung kommen neben der Kaltumformung Dispersions- und Mischkristallhärtung zur Anwendung. So gibt beispielsweise Park 1984 abhängig von der Kaltverformung des Materials eine Streckgrenze von 140 bis 435 MPa an. Die Zugfestigkeit beträgt 205 bis 515 MPa bei einer Dehnung von 2 bis 30 %. Vorteilhaft ist allerdings, daß die Wechselfestigkeit des Materials kaum vom umgebenden Milieu beeinflusst wird. Schider et al. (1985) ermittelten in inerter Atmosphäre wie auch in einer modifizierten physiologischen Kochsalzlösung einen Festigkeitsabfall von 500 auf 340 MPa.

2.1.4.2 Niob

Viele der im vorigen Abschnitt angesprochenen Punkte gelten auch für Niob, doch befindet sich dieses Material für einige Anwendungen noch im Erprobungsstadium. Eine gute Körperverträglichkeit wurde "in ausgedehnten Tierversuchen .. an unbelasteten und belasteten Implantaten" (Schider et al. 1985) nachgewiesen. Niob wird momentan bei Schrauben und

Rückgratstützimplantaten verwendet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 2718 K, die Dichte beträgt 8,66 Mg/m³ und der Elastizitätsmodul 115 GPa. Bezüglich der Festigkeit machen Schider und Bildstein (1982) folgende Angaben:

	Fließgrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
Niob	316	390	17-20
kaltverformt	550	590	1,4
dispersionsgehärtet	837	920	7,9

Tab. 2.11: Festigkeit von Niobdraht (\varnothing 1-1,5 mm)

Bei der Wechselfestigkeit konnten Werte von über 350 MPa erreicht werden. Auch dieses Material verfügt über einen hohen Korrosionswiderstand.

2.1.4.3 Memory Legierungen

Die Memory - oder Formgedächtnislegierungen befinden sich seit 1968 in der Erprobung als Biomaterialien (Castleman und Motzkin 1981). Zu dieser Gruppe von Werkstoffen zählen u.a. Cu-Zn, Cu-Al, Ti-Nb und Ni-Ti Legierungen. Letztere werden für den Einsatz in der Implantologie favorisiert. Ihre Körperverträglichkeit kann als gut bezeichnet werden. Die Ni-Ti Legierungen weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Je nach Zusammensetzung läßt sich die für die Formänderung notwendige Martensit - Austenit Umwandlung zwischen etwa 223 K und 443 K einstellen (Bensmann et al. 1981). In der Regel wird in der Medizin eine Legierung mit etwa 55 Gew.% Ni und 45 Gew.% Ti eingesetzt.

Im Gegensatz zu anderen Werkstoffen verfügt eine Memory Legierung über einige interessante Eigenschaften. Wird sie „im martensitischen Zustand bleibend verformt und anschließend über eine bestimmte Temperatur erwärmt, so erfolgt eine Umwandlung in die Hochtemperaturphase, mit der eine Rückkehr zur ursprünglichen Probenform verbunden ist.“ (Tautzenberger und Stöckel 1985). Während dieser Vorgang beim Einwegeffekt nur einmal möglich ist, kann beim Zweiwegeffekt zwischen

einer Hochtemperaturform und einer Niedertemperaturform gewechselt werden. Die Formänderung wird allein durch die Temperaturänderung bewirkt. Es können hierbei sogar mehrere Millionen Zyklen erreicht werden. Am Beispiel eines Implantates wird die Funktionsweise der Memory-Legierung kurz erläutert. Für den Einsatz in der Implantologie wurde die Umwandlungstemperatur „..oberhalb der Körpertemperatur einschließlich evtl. auftretenden Fiebers..“ gewählt (Haasters et al. 1981). Abb. 2.8 zeigt das Deformationsverhalten eines Memory-Implantates im menschlichen Körper. Punkt 1 kennzeichnet den Deformationszustand, der dem Memory-Implantat eingeprägt worden ist. Dieser Zustand bleibt bei Raumtemperatur wie auch bei Körpertemperatur erhalten. Erst durch Erwärmung startet bei etwa 45 °C der Memory Effekt (A_s = Austenit-start-temperature / Punkt 2). Dieser ist bei etwa 55°C (A_f = Austenit-finish-temperature / Punkt 3) beendet, kann allerdings durch Unterbrechen der Wärmezufuhr gestoppt werden, so daß eine kontrollierte, stufenweise Änderung der Gestalt möglich ist.

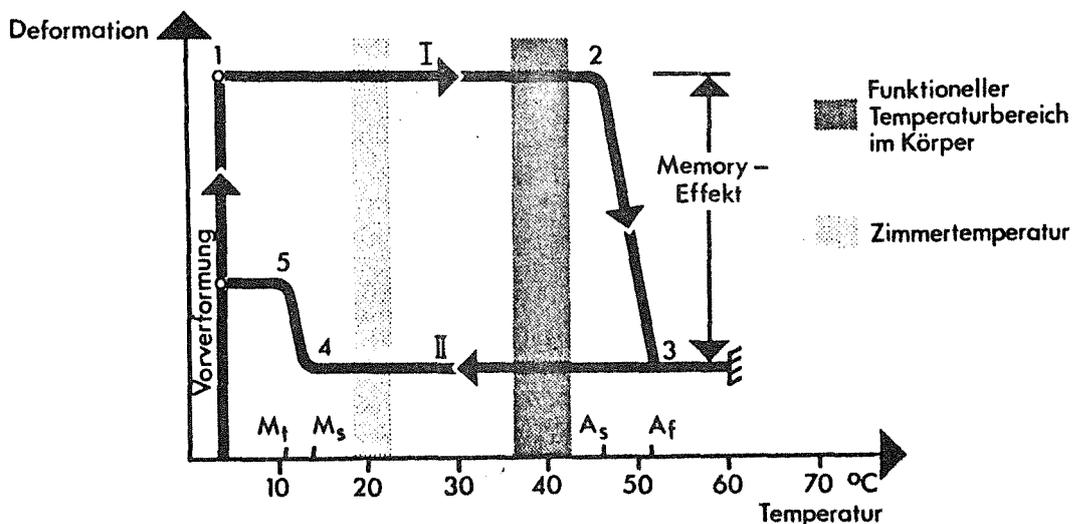


Abb. 2.8: Deformationsverhalten eines Memory-Implantates im menschlichen Körper (Bensmann et al. 1981)

Bei der Abkühlung des Materials bleibt dieser Hochtemperaturzustand erhalten, bis bei etwa 12 °C (Martensit-start-temperature / Punkt 4) die Rückverformung beginnt, die bei 10 °C (Martensit-finish-temperature / Punkt 5) beendet ist. Danach kann das Implantat, z.B. ein Marknagel, verhältnismäßig leicht wieder entfernt werden (siehe auch Kap. 3.1.1.4.).

Wie oben erwähnt wird in der Medizin häufig eine Legierung mit etwa 55 Gew.% Ni und etwa 45 Gew.% Ti (55-Nitinol) eingesetzt. Je nach Gefüge weist das Material erhebliche Eigenschaftsunterschiede auf.

	oberhalb des Transformationsbereichs	unterhalb
Dichte [Mg/m ³]	6,45	
Schmelztemperatur [K]	1583	
Elastizitätsmodul [GPa]	83-110	21-69
Streckgrenze [MPa]	621-793	34-138
Zugfestigkeit [MPa]	827-1172	103-862
Dehnung [%]	1-15	bis 60

Tab 2.12: Eigenschaften von 55-Nitinol (Civjan et al. 1975)

Die große Bandbreite bei den mechanischen Eigenschaften für dieselbe Modifikation beruht auf Änderungen der Zusammensetzung wie auch unterschiedlicher Herstellung und Wärmebehandlung.

2.1.4.4 Edelmetalle

Gold und Silber wie auch Platin, Palladium etc. zeichnen sich zwar durch eine gute Resistenz gegenüber Korrosion aus, verfügen jedoch für den hier diskutierten Einsatzzweck meist über unzureichende mechanische Eigenschaften. Zudem stehen Verfügbarkeit und Preis einer breiten Anwendung entgegen.

Sie werden u.a. als Elektrodenmaterial und Kontaktwerkstoffe beispielsweise für Herzschrittmacher eingesetzt. Hierzu werden im wesentlichen Platin-Iridium oder Platin-Rhodium Legierungen verwendet. Aufgrund der Oxidationsresistenz ergibt sich ein niedriger Kontaktwiderstand. Abbildung 2.9 zeigt eine derartige PtIr-Elektrode der Fa. Heraeus.

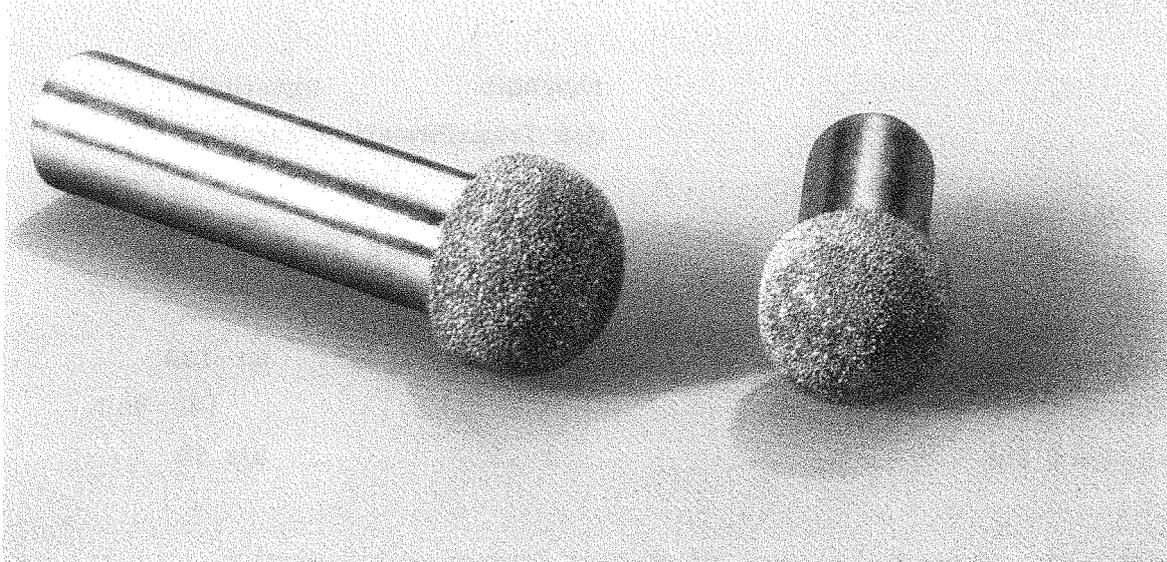


Abb. 2.9: PtIr-Elektrode mit Rundkopf der Fa. Heraeus

2.1.5 Systemische und biologische Eigenschaften

In diesem Kapitel sollen die möglichen toxikologischen und metabolischen Auswirkungen von Implantatmaterialien sowohl auf das direkt anliegende als auch auf das entferntere Körpergewebe aufgezeigt werden.

Prinzipiell kann man davon ausgehen, daß Metalle weniger inert sind als Polymere und vor allem als keramische Werkstoffe. Es gibt allerdings keine systematischen Untersuchungen über die systemischen Wirkungen von in der Implantologie eingesetzten Metallen. Die wesentlichen Informationsquellen stellen verschiedene klinische Fälle dar, bei denen Tumore oder Allergien mit dem Einsatz von Endoprothesen in Zusammenhang gebracht werden konnten. Auch Tier- oder andere Versuche zur Ermittlung der Wirkung von Spurenelementen oder industrielle Untersuchungen über die Auswirkungen von Stäuben auf den menschlichen Organismus werden herangezogen (z.B. Clarkson et al. 1988). Doch können aus den Ergebnissen solcher Studien nur begrenzt Rückschlüsse auf die Toxizität von Implantatwerkstoffen gezogen werden, da die Auswirkungen eines Metalls sehr stark davon abhängen, auf welchem Weg es in den Organismus gelangt ist. Dies kann über die Atemwege, Diffusion durch die Haut, durch Injektion oder Aufnahme über den Gastrointestinaltrakt erfolgt sein.

Die systemischen Wirkungen von Metallen ergeben sich aus den Reaktionen auf die Korrosionsprodukte dieser Metalle. Man kann hierbei metabolische, kanzerogene und immunologische Effekte unterscheiden (Smith 1981). Unter diesen lassen sich die metabolischen Wirkungen klinisch am schwierigsten feststellen.

Neben anderen Elementen kommen auch die meisten für Implantate verwendeten Metalle in unterschiedlichen Konzentrationen im menschlichen Organismus vor. Je nach Konzentration unterscheidet man die Hauptelemente wie beispielsweise Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Calcium, Magnesium oder Spurenelemente wie Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadium etc.. Die Spurenelemente haben eine katalytische Wirkung für diverse biochemische Vorgänge und kommen in Konzentrationen von 10^{-6} - 10^{-12} g/g Gewebe vor.

Als wichtig für die Aufrechterhaltung der biologischen Funktionen werden die Spurenelemente Eisen, Kupfer, Zink, Mangan, Kobalt, Molybdän, Chrom, Nickel, Zinn, Silizium und Vanadium angesehen. Wenn diese Elemente nicht in ausreichender Konzentration vorliegen, kann es zu Mangelercheinungen und Erkrankungen kommen. Man nimmt an, daß die übrigen für den Organismus nicht notwendigen Spurenelemente wie Aluminium, Cadmium, Quecksilber oder Titan, die in unterschiedlichsten Konzentrationen im Körper zu finden sind, Umgebungseinflüsse widerspiegeln.

Der Körper verfügt über ein gut ausgebildetes Regelsystem, das versucht, die Konzentration der notwendigen Elemente in jeweils einer bestimmten Toleranzgrenze zu halten (Williams 1981c, S. 53). Eine Erhöhung der Konzentration bestimmter Spurenelemente kann bisweilen auch einen fördernden Effekt haben: z.B. karieshemmende Wirkung von Fluorid.

Letztendlich, d.h. bei entsprechend hoher Konzentration oder auch genügend langen Zeitdauern wirken alle Spurenelemente toxisch. Einen großen Einfluß auf diese Problematik haben die Aufnahme- und Ausscheidungsraten der einzelnen Elemente in den verschiedenen Organen. Allerdings ist leicht einzusehen, daß bei den erwähnten geringen Konzentrationen, mit der diese Elemente im Körper vertreten sind, ein Fremdkörper etwa in der Größe eines Hüftgelenkimplantates den Regelkreis empfindlich stören oder auch überfordern kann.

Die nicht notwendigen Elemente üben keine positive Wirkung auf den Organismus aus. Hier ist eher zu differenzieren zwischen Metallen, die schon in geringster Konzentration toxisch sind (Cadmium, Beryllium, Quecksilber, Blei) und Metallen, die auch in hohen Konzentrationen noch

nicht toxisch wirken wie Titan und vielleicht Aluminium. Das günstige Verhalten der letztgenannten Gruppe kann auf eine schlechte Absorption, eine gute Passivierung oder darauf zurückgeführt werden, daß diese Elemente die biochemischen Prozesse nicht stören.

Wie schon zuvor erwähnt, sind die meisten Angaben über die biologischen Wirkungen von Metallen durch Versuche - oft Tierversuche - gewonnen worden, bei denen die Substanzen auf oralem Wege in den Körper gelangten. Es gibt nur sehr wenige Arbeiten wie beispielsweise die von McNamara und Williams (1981, 1982, 1984), in denen die Auswirkungen von implantierten Metallen auf das umliegende Gewebe untersucht wurden. Prinzipiell kann nach diesen beiden Autoren die Reaktion des umliegenden Gewebes auf das Implantat wie folgt dargestellt werden:

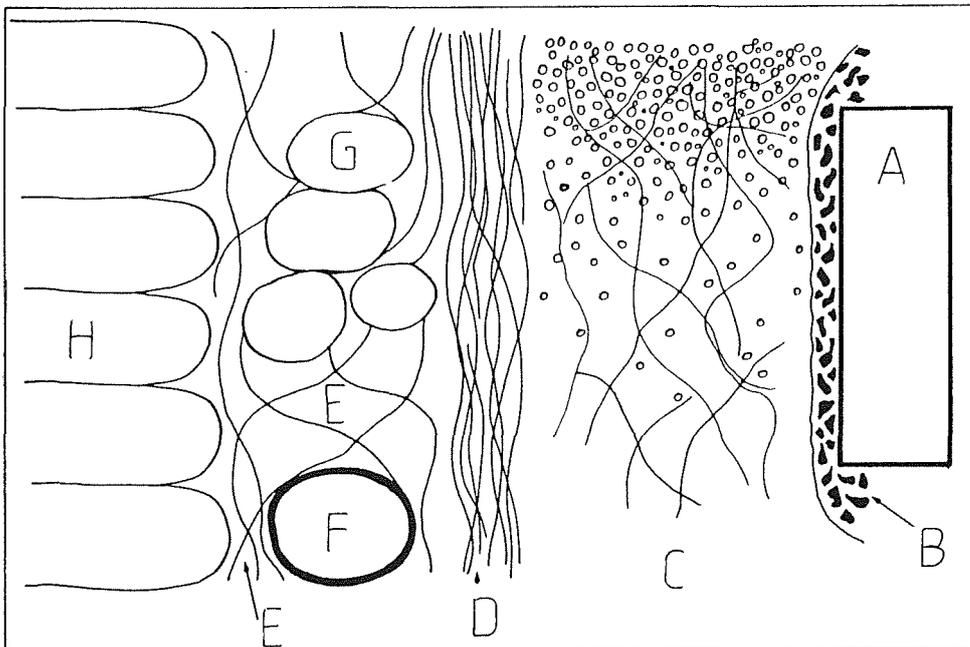


Abb. 2.10: Allgemeine Reaktion des Gewebes auf intramuskulär implantiertes Metall (Williams 1987)

Struktur der Kapsel um ein metallisches Implantat:

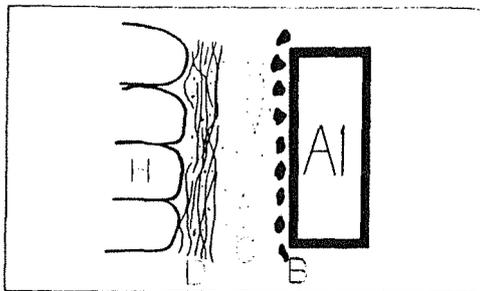
A: Implantat, B: nekrotisches Gewebe, C: zelluläre Infiltration unterschiedlicher Intensität, D: orientierte Kollagenfasern, E: Kollagen, F: Blutgefäße, G: einzelne Muskelfasern, H: normales Muskelgewebe

McNamara und Williams haben diese Reaktionen für einige reine Metalle

untersucht, die bei Ratten intramuskulär implantiert wurden. Ihre Ergebnisse wie auch andere wesentliche Merkmale von in Biowerkstoffen vorkommenden Metallen oder Legierungselementen sind im folgenden zusammengestellt. Einen guten Überblick der zu diesem Komplex veröffentlichten Arbeiten vermittelt auch Williams (1981).

- Aluminium

Die Absorptionsraten sind bei oraler Einnahme so gering, daß kaum Fälle von Al-Toxizität bekannt sind und diesem Metall eine gute Körperverträglichkeit bescheinigt werden kann (z.B. Bradley 1981). Demgegenüber zeigt die von McNamara und Williams an Ratten durchgeführte Untersuchung die schematisch in Abbildung 2.11 dargestellten Gewebereaktionen:



- B: nekrotisches Gewebe
- C: zelluläre Infiltration
unterschiedlicher Intensität
- D: Kollagenfasern
- H: Muskelgewebe

Abb. 2.11: Gewebereaktion auf ein Aluminiumimplantat (McNamara und Williams 1981)

Es bildete sich deutlich und reproduzierbar eine Kapsel aus nekrotischem Gewebe um das Implantat aus. Zwar war diese Schicht nicht besonders dick, dennoch war ein solches Ergebnis aufgrund klassischer toxikologischer Untersuchungen nicht erwartet worden und zeigt deutlich die starke biologische Aktivität dieses Metalls bei direktem Kontakt mit dem Gewebe. Dieses Ergebnis scheint auch von Bradley bestätigt zu werden. Er berichtet von einigen Todesfällen bei Dialysepatienten, die wahrscheinlich auf einen zu hohen Al-Gehalt des Wassers, das zur Aufbereitung der Dialyseflüssigkeit verwandt wurde, zurückzuführen sind.

Insgesamt jedoch beschränkt sich die potentiell toxische Wirkung von Aluminium auf sehr wenige Fälle.

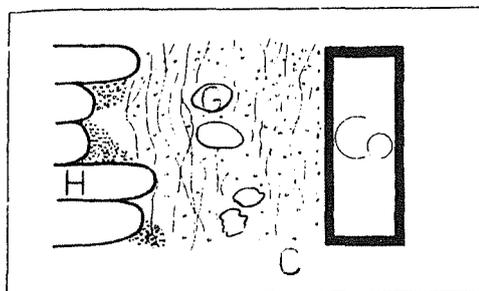
- Chrom

Chrom zeichnet sich ebenfalls durch eine niedrige Toxizität aus. Jedoch treten manchmal allergische Reaktionen auf, die bis zur Lockerung und Versagen von Gelenkprothesen führen können. Allerdings ist diese interne Allergie ein umstrittenes Thema (Langard et al. 1981). Im übrigen läßt sich der Einfluß des Chromes isoliert schlecht ermitteln, weil es hauptsächlich in Kombination mit anderen Metallen eingesetzt wird.

Nach sehr langen Implantationszeiten (25 Jahre) wurden auch schon Tumore in unmittelbarer Umgebung der Implantate beobachtet. Es kann jedoch nicht auf einen kausalen Zusammenhang geschlossen werden, da die berichteten Fälle statistisch nicht signifikant sind. Hierbei ist außerdem zu beachten, daß die meisten Implantate kaum einen derartigen Zeitraum überdauern.

- Cobalt

Im allgemeinen weist Cobalt eine geringe Toxizität auf. Es sind Fälle bekannt, in denen es bei oraler Einnahme zu Lungenreizungen oder histologischen Veränderungen der Bauchspeicheldrüse kam (Williams und Roaf 1973). Wenn Cobalt in hohen Konzentrationen im Gewebe vorkommt, wie dies bei Korrosions- oder Verschleißprodukten von Implantaten möglich ist, kann es toxische Reaktionen auslösen. Die oben erwähnte Studie über Gewebe - Implantat Grenzflächen bei Ratten zeigt folgendes:



- C: zelluläre Infiltration
unterschiedlicher Intensität
- G: Muskelfasern
- H: Muskelgewebe

Abb. 2.12: Histologische Veränderungen des Gewebes als Reaktion auf Cobalt Implantate (McNamara und Williams 1981)

Es erscheint keine Kapsel um das Implantat, sondern es zeigt sich vielmehr ein allmähliches Auslaufen des Muskelgewebes zum Implantat hin.

- Molybdän

Es gibt nur wenig Angaben über die Verträglichkeit von Molybdän. Im Gegensatz zu einigen Tierarten, bei denen es aufgrund hoher Absorptionsraten zu Mo-Vergiftungen kommen kann, liegen keine Anhaltspunkte dafür vor, daß dieses Element beim Menschen toxisch wirkt (Williams 1981c, 1981d).

- Titan

Nahezu alle Untersuchungen zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit dem umliegenden Gewebe. Dies gilt selbst dann, wenn sich eine größere Zahl von Ti-Partikeln im Gewebe angesammelt hat (Williams 1981a,c).

- Vanadium

Die Toxizität bzw. metabolischen Wirkungen von Vanadium werden kontrovers beurteilt (Williams 1981c), wobei man in den letzten Jahren mehr davon überzeugt ist, daß es sich um ein toxisch wirkendes Element handelt. Aus diesem Grund wird Vanadium - selbst wenn es nur als Legierungszusatz verwendet wird - durch andere Bestandteile wie etwa Eisen ersetzt.

- Nickel

Dieses Metall weist wegen seiner geringen Absorptionsrate nur eine geringe Toxizität auf. Kritisch sind allerdings allergische Reaktionen (Nickeldermatitis), die nicht nur auf Hautkontakt mit Nickel zurückzuführen sind, sondern auch auf Implantate. Falls bei einem Patienten eine solche Überempfindlichkeit besteht, darf ein nickelhaltiges Implantat nicht verwendet werden bzw. wenn sich dies erst nach der Implantation herausstellen sollte, wird eine Reoperation nicht zu umgehen sein. Wie bei den meisten übrigen Metallen hängt die Empfindlichkeit natürlich von den Verschleißraten der Metalle ab. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Hypersensibilität gegenüber Nickel bei Frauen häufiger als bei Männern auftritt.

Die von McNamara und Williams untersuchten Gewebe - Implantat Grenzflächen sehen wie folgt aus:

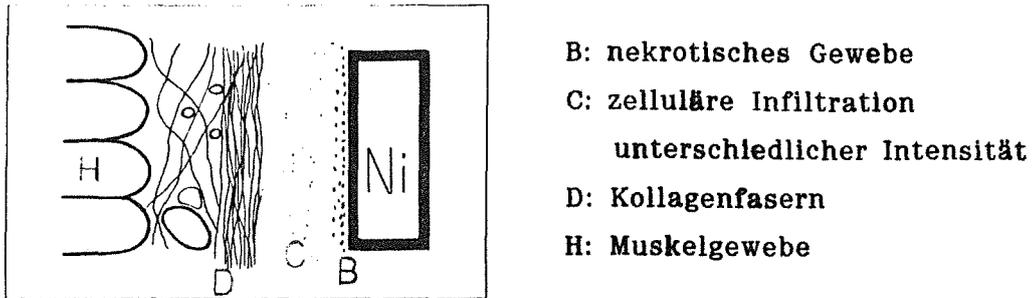


Abb. 2.13: Grenzfläche zwischen Ni- Implantat und Muskelgewebe (McNamara und Williams 1981)

Es handelt sich um eine starke Gewebereaktion. Auffallend sind die zahlreichen Blutgefäße, die die Gewebekapsel durchziehen.

In welchem Maße das in Implantaten enthaltene Nickel Krebs erzeugt, konnte bisher nicht - statistisch gesichert - festgestellt werden. Sicher ist, daß Ni- Stäube bei entsprechend langen Einwirkzeiten Krebserkrankungen der Atemwegorgane auslösen können. Aus diesem Grund sind beispielsweise Zahntechniker, die nickelhaltige Legierungen bearbeiten, einem erhöhten Risiko ausgesetzt.

- Tantal

Es scheint über eine ähnlich gute Körperverträglichkeit wie Titan zu verfügen.

- Wolfram

Bisher konnten nur sehr wenige systemisch toxische Reaktionen auf Wolfram gefunden werden.

- Eisen

Dieses Metall ist im Hämoglobin, als Ferritin im Gewebe, in einigen Enzymen etc. enthalten. Die Speichermöglichkeiten für Eisen im menschlichen Körper scheinen so groß zu sein, daß selbst die von Implantaten abgesonderten Mengen nicht problematisch sind (Williams und Roaf 1973).

Prinzipiell lassen sich bei allen Metallimplantaten erhöhte Metall-

konzentrationen im umliegenden Gewebe feststellen, wobei einige Organe oder Gewebearten bestimmte Metalle bevorzugt speichern (z.B. Wolfram in den Knochen oder Chrom in den Lungen). Informationen darüber, in welchem Maße Partikel von Implantaten im umliegenden Gewebe gespeichert werden, wurden von verschiedenen Gruppen an Tierversuchen gesammelt (z.B. Ferguson et al. 1960, 1962a, 1962b).

2.1.6 Korrosionsverhalten

Bei den Biowerkstoffen ist das Korrosionsverhalten von herausragender Bedeutung. Hierdurch wird nicht nur wie bei anderen Anwendungen die Lebensdauer und Funktionsfähigkeit des Bauteils beeinflusst, sondern zusätzlich treten die Korrosionsprodukte in Wechselwirkung mit dem Körpergewebe. Dies ist in der überwiegenden Zahl der Anwendungen unerwünscht.

Die wesentlichen aus anderen Bereichen bekannten Korrosionsmechanismen sind auch im Bereich der Implantologie anzutreffen. Hierbei ist das aggressive Körpermilieu zu berücksichtigen.

Je nach Anwendung dominieren einzelne Korrosionsarten. Als häufigste ist die galvanische Korrosion zu nennen. Bei Kontakt von zwei Metallen und einem Elektrolyten bildet sich ein Potential aus, wie es aus Tab. 2.13 für den Standardfall abgeleitet werden kann.

Metall		E_0 (Volt)
K	Kalium	K/K^+ -2,92
Ca	Kalzium	Ca/Ca^{2+} -2,76
Na	Natrium	Na/Na^+ -2,71
Mg	Magnesium	Mg/Mg^{2+} -2,40
Al	Aluminium	Al/Al^{3+} -1,69
Mn	Mangan	Mn/Mn^{2+} -1,10
Zn	Zink	Zn/Zn^{2+} -0,76
Cr	Chrom	Cr/Cr^{2+} -0,51
Fe	Eisen	Fe/Fe^{2+} -0,44
Cd	Cadmium	Cd/Cd^{2+} -0,40
Co	Kobalt	Co/Co^{2+} -0,29
Ni	Nickel	Ni/Ni^{2+} -0,25
Sn	Zinn	Sn/Sn^{2+} -0,16
Pb	Blei	Pb/Pb^{2+} -0,13
H ₂	Wasserstoff	H_2/H_3O^+ -0,00
Cu	Kupfer	Cu/Cu^{2+} +0,35
Ag	Silber	Ag/Ag^+ +0,81
Hg	Quecksilber	Hg/Hg^{2+} +0,86
Au	Gold	Au/Au^{3+} +1,38
Pt	Platin	Pt/Pt^{2+} +1,60

Tab. 2.13: Spannungsreihe für Metalle (Ondracek 1986)

Mit der Potentialdifferenz steigt auch die Tendenz zur Korrosion des unedleren Metalles. Diese Tatsache ist insbesondere für mehrkomponentige Implantate wie beispielsweise Knochenplatten und Schrauben von Bedeutung. Hier besteht beim Einsatz von unterschiedlichen Metallen die Gefahr von galvanischer Korrosion.

Leider ist die Gefahr nicht nur auf diese relativ leicht vermeidbare Möglichkeit beschränkt. So kann es auch zur Bildung von Lokalelementen zwischen dem Implantatwerkstoff und Verschleißpartikeln der Operationsinstrumente kommen. Deshalb sollten Instrumente und Implantate aus demselben Material hergestellt sein. Eine weitere Möglichkeit der Bildung von Lokalelementen besteht zwischen unterschiedlich stark kaltverformten Bereichen eines Implantates.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß besonders Titan und Ti-Legierungen aufgrund der passivierenden Oxidschicht sehr gut gegen Korrosion geschützt sind. Auch Co-Cr Legierungen weisen hier ein gutes Verhalten auf. Bei den rostfreien Stählen kommt es allerdings wesentlich leichter zu einer Zerstörung dieser Schicht mit anschließender Lochfraßkorrosion (Williams und Roaf 1973). Dies kann an äußeren Schädigungen wie z.B. Kratzern, Inhomogenitäten usw. liegen. In jedem Fall resultiert daraus flächenmäßig ein großer Unterschied zwischen Anode und Kathode, der zu einer starken Schädigung und Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften führen kann. Aus diesem Grund führte auch der Versuch, Prothesen aus rostfreiem Stahl durch eine Au-Schicht zu schützen zu katastrophalem Korrosionsverhalten. Eine Unversehrtheit der Schutzschicht war während der Produktion, der späteren Handhabung und im Einsatz kaum zu gewährleisten.

Dies könnte natürlich unterbunden werden, wenn als Deckschicht ein unedleres Metall gewählt würde wie etwa beim Verzinken von Profilen oder Automobilkarosserien. Doch wären hier die Korrosionsprodukte unter dem Gesichtspunkt der Toleranz durch das Körpergewebe problematisch.

Neben diesen sind bei Implantaten andere Korrosionsformen wie Korngrenzenkorrosion oder Spannungsrißkorrosion zu beobachten. Ferner ist bei den Festigkeitsangaben insbesondere bei der Wechselfestigkeit der Einfluß des korrosiven Umgebungsmediums zu berücksichtigen. So ist letztere in einer Salzlösung meist deutlich herabgesetzt. Abbildung 2.14 zeigt diesen Einfluß am Beispiel eines kaltverformten rostfreien Stahls und einer gegossenen Co-Cr-Mo Legierung.

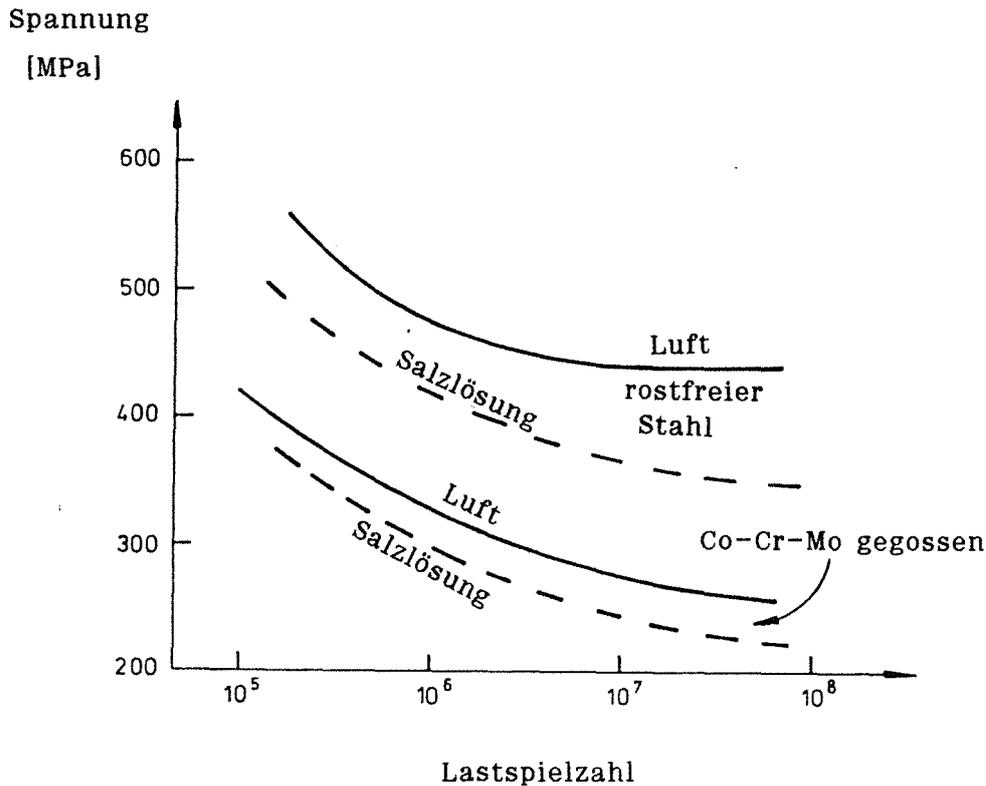


Abb. 2.14: Einfluß einer Salzlösung auf die Ermüdungsfestigkeit eines kaltverformten rostfreien Stahls und einer gegossenen Co-Cr-Mo Legierung (Lycett und Hughes 1984)

Während man im allgemeinen versucht, die Korrosion von Metallen zu vermeiden, gibt es jedoch Anwendungen, bei denen die Korrosionsprodukte für das Funktionieren des Implantates notwendig sind. Die kontrazeptive Wirkung von Spiralen oder Intrauterinpressaren aus Cu beruht beispielsweise auf der Freisetzung von Cu-Ionen (Black 1981).

Zur Vermeidung von Korrosionsschäden und damit vielfach einhergehenden Reoperationen weisen Williams und Roaf (1973) auf die Notwendigkeit einer guten Qualitätskontrolle hin. In ihren Untersuchungen zeigten sich bei den ohnehin korrosionsanfälligeren rostfreien Stählen verschiedene Fälle falscher chemischer Zusammensetzung. Dies reichte bis zum vollständigen Fehlen einzelner Legierungselemente.

Auch ein geändertes Implantatdesign kann zu einem verbesserten Korrosionsverhalten beitragen. Abb. 2.15 zeigt, wie durch eine

entsprechende Modifikation von Schraube und Platte die Gefahr der Spaltkorrosion gesenkt werden kann. Der sich bei nicht ganz korrektem Einbringen der Schraube ergebende Spalt sollte minimal gehalten werden.

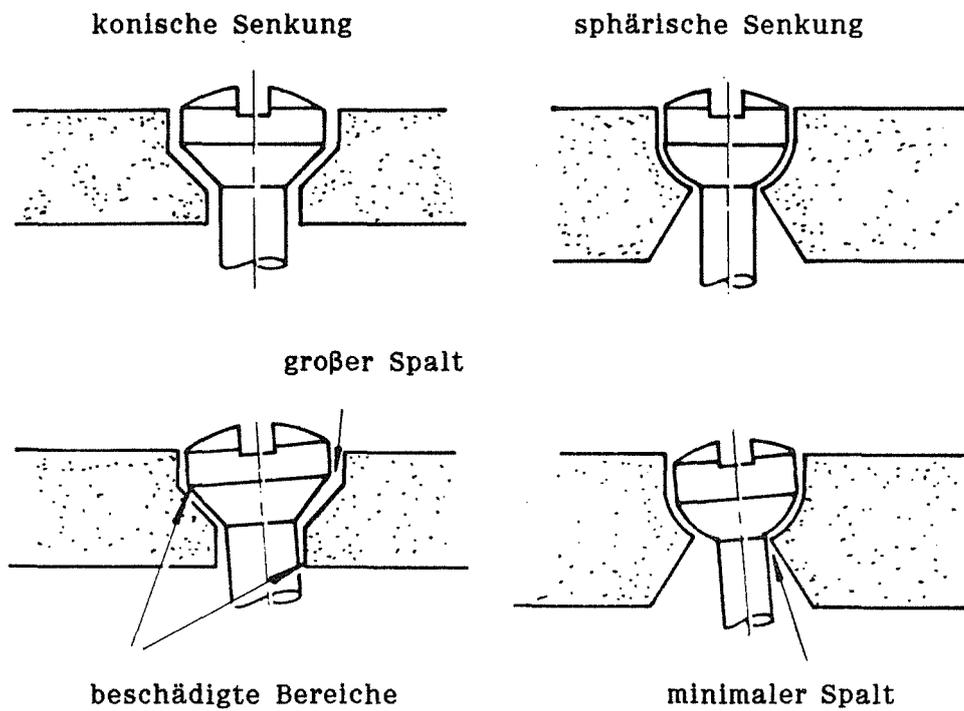


Abb. 2.15: Beispiel für Spaltkorrosion bei einer schlecht eingesetzten Schraube und die Möglichkeit zur Vermeidung durch sphärische Senkung (Lycett et al. 1984)

Die sphärische Senkung und der sphärische Kopf erlauben eine Abweichung von 15–20° gegenüber der Senkrechten.

2.2 Keramische Werkstoffe

Die Verwendung von keramischen Werkstoffen als Biomaterial begann 1892 durch Dreesman mit dem Einsatz von Gips zum Knochenersatz (Hulbert et al. 1972a). Über Jahrzehnte beschäftigten sich verschiedene Gruppen mit diesem Werkstoff, doch sind prinzipiell die hohe, unkontrollierte Degradationsrate und die damit einhergehende sinkende mechanische Festigkeit von Nachteil. 1963 berichtete Smith von einem Al_2O_3 Verbundwerkstoff mit einer Epoxy Harz Einlagerung, dessen physikalische Eigenschaften denen des menschlichen Knochens sehr nahe kam. Seitdem gibt es auf dem Gebiet der Biokeramik eine sehr dynamische und vielfältige Entwicklung. Das Spektrum der heute eingesetzten Werkstoffe reicht von der Oxidkeramik, den Calcium-Phosphatkeramiken über die Gläser und Glaskeramiken bis hin zum Kohlenstoff. Der Vorteil der Keramik als Biowerkstoff liegt in ihrer im allgemein sehr guten Körperverträglichkeit. Dies wiederum beruht auf der Tatsache, daß sie 'maßgeschneidert' werden kann durch den Einsatz von Ionen, die auch in der physiologischen Umgebung vorhanden sind oder zumindest nicht oder nur begrenzt toxisch auf sie wirken.

In der Literatur werden die Biokeramiken je nach Wechselwirkung mit dem Körpergewebe unterteilt in fast inerte, oberflächenaktive und resorbierbare Werkstoffe (Hulbert et al. 1983).

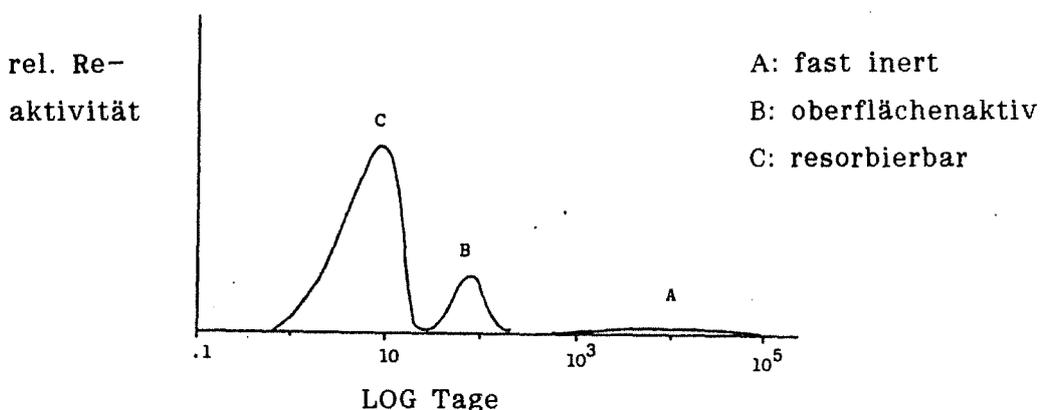


Abb. 2.16: Relative Reaktivität keramischer Biowerkstoffe (Hulbert et al. 1983)

Als bioinert wird ein Werkstoff bezeichnet, wenn sichergestellt ist, daß er

das Gewebe nicht biochemisch beeinflusst. Es gibt allerdings kein vollkommen inertes Material, das ohne jegliche Auswirkungen auf die physiologische Umgebung wäre.

Zu den bioinerten Keramiken zählen momentan Al_2O_3 und einige Kohlenstoffmodifikationen (LTI, ULTI und glasartiger Kohlenstoff). Die bioinerten Keramiken werden im Körper von einer dünnen faserigen Bindegewebsschicht umgeben. Eine Verankerung findet hauptsächlich auf mechanischem Wege statt.

Im Gegensatz dazu wird bei den oberflächenaktiven Werkstoffen eine chemische Verbindung zwischen dem Implantat und dem Körpergewebe aufgebaut, bei der unter anderem diese Verbindung den Werkstoff vor weiterem Abbau schützt. Zu diesen Materialien gehören Hydroxylapatit (HA) und verschiedene oberflächenaktive Gläser und Glaskeramiken.

Die resorbierbaren Keramiken dagegen zeichnen sich durch die Möglichkeit des Abbaus im Rahmen normaler metabolischer Vorgänge aus. Sie dienen vornehmlich als Stützgerüst und auch als Platzhalter für späteren Ersatz durch körpereigenes Gewebe. Als bedeutendster Vertreter dieser Gruppe ist Tricalciumphosphat (TCP) zu nennen.

2.2.1 Aluminiumoxid

Die bei weitem am häufigsten eingesetzte Keramik ist Al_2O_3 . Hulbert et al. (1987) haben die Geschichte von Al_2O_3 -Implantaten zusammengestellt:

1932	Vorschlag für Anwendung von Al_2O_3 Keramiken (Rock)
1963	Einsatz als Knochenersatz (Smith)
1964	Dentalimplantat (Sandhaus)
1968	Gewebe-Einwachsstudien an porösem Al_2O_3 (Hulbert et al. 1970)
1970	Hüftgelenksgugel (Boutin 1971)
1970	Studien zum zementlosen Hüftgelenkersatz (Boutin 1972)
1974	Implantation zementfreier Pfanne (Griss et al. 1975, Mittelmeier 1974 a,b)
1981	Kniegelenksprothese (Oonishi et al. 1981)
1981	Al_2O_3 -Einkristall Knochenschrauben (Kawahara, McKinney)

Tab. 2.14: Entwicklung von Al_2O_3 Implantatmaterial

Von den verschiedenen Modifikationen, in denen dieser Werkstoff auftreten kann, wird für medizinische Zwecke α - Al_2O_3 (Korund) eingesetzt. Korund hat ein rhomboedrisches Kristallsystem und ist die einzige bis zum Schmelzpunkt (2323 K) thermodynamisch stabile Phase (Salmang et al. 1982). Al_2O_3 gehört wie schon erwähnt zu den bioinerten Materialien. Es wird nach Einbringung in die physiologische Umgebung sehr schnell von körpereigenen Molekülen überzogen, die das Implantat 'tarnen', so daß es nicht als Fremdkörper erkannt wird (Heimke 1983). Diese ausgezeichnete Verträglichkeit wurde durch verschiedene Untersuchungen bestätigt, insbesondere konnten keine Fremdkörpersarkome nachgewiesen werden (Heimke 1983). Zum Einsatz als Biokeramik gelangen nur hochdichte Werkstoffe höchster Reinheit. Neben diesen beiden Faktoren sind auch die mittlere Korngröße wie die Korngrößenverteilung bestimmend für die mechanischen Eigenschaften. Diesbezügliche Forderungen an Al_2O_3 sind in der ISO-Norm 6474 und der DIN 58835 über keramische Werkstoffe/Aluminiumoxidkeramik quantifiziert. So wird beispielsweise gefordert (DIN):

Rohdichte [Mg/m^3]	$\geq 3,90$
Al_2O_3 Konzentration [Gew. %]	$\geq 99,5$
Mikrostruktur, mittlerer Korndurchmesser [μm]	≤ 7
Mikrohärte [HV]	≈ 2300
Druckfestigkeit [MPa]	≈ 4000
Biegefestigkeit [MPa]	≥ 400
Elastizitätsmodul [GPa]	≈ 380
Verschleißfestigkeit (ring-on-Disk) [mm^3/h]	max. 0,01
Korrosionsbeständigkeit [$\text{mg}/\text{m}^2/24\text{h}$]	max. 0,1

Tab. 2.15: Al_2O_3 für den Einsatz in der Medizintechnik (DIN 58835)

Die Korngröße wird durch MgO, dessen Konzentration ungefähr 0,25-0,4 % beträgt, kontrolliert. Bei vielen heute eingesetzten Al_2O_3 Implantaten liegt die Korngröße wesentlich unter der oben angegebenen Grenze, bei Frialit Hüftendoprothesen beispielsweise unterhalb von 2,5 μm .

Auch die Oberflächenbeschaffenheit ist mitentscheidend für einige mechanische Eigenschaften. Es wird jedoch unter dem Gesichtspunkt einer möglichst hohen Implantat-Gewebe Haftung bei manchen Anwendungen eine

poröse Oberfläche angestrebt. Hierdurch wird ein besseres Einwachsen des Gewebes ermöglicht. Ab einer Porengröße von etwa 100 μm werden Bindegewebsinfiltration und Knochenwachstum beobachtet.

Als Vorteil erweist sich die geringe Verschleißrate des Al_2O_3 , wodurch es sich besonders für den Einsatz an tribologisch beanspruchten Flächen wie beispielsweise dem Gelenkersatz empfiehlt. So konnte die Verschleißrate (gemessen nach DIN 58835) im Laufe der Zeit von 0,01 mm^3/h auf 0,0008 mm^3/h reduziert werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß diese Verschleißraten auch in vivo erzielt werden können. Die geringe Korngröße des Materials erleichtert die Beseitigung der Verschleißprodukte durch Phagozytose.

Problematisch kann es allerdings beim Gelenkersatz werden, wenn sowohl die Gelenkkugel als auch die Pfanne aus Al_2O_3 bestehen. Kommt es hierbei infolge schlechter Fertigungsqualität und Paßgenauigkeit oder durch Anschlagen der Femurkomponente an den Pfannenrand zu hohen Flächenpressungen und Trockenreibung, so kann der Verschleiß stark ansteigen.

Weitere Angaben zu den in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffen wie auch Schliffbilder sind im fünften Kapitel aufgeführt.

2.2.2 Kohlenstoff

Implantate aus Kohlenstoff haben eine wesentlich kürzere Geschichte (Hulbert et al. 1987) als diejenigen aus Aluminiumoxid:

- 1967 erstes Patent auf LTI Kohlenstoff als Implantatmaterial (Bokros)
- 1969 erste Verwendung von Kohlenstoff im menschlichen Körper als Herzklappenersatz durch Dr. M. DeBakey
- 1970 erstes Patent auf Glaskohlenstoff als Implantatmaterial (Brainin)
- 1979 erster Einsatz von LTI Kohlenstoff als Implantat in der Orthopädie

Tab. 2.16: Entwicklung von Implantaten aus Kohlenstoff

Großen Anteil an der Entwicklung von Kohlenstoff als Biomaterial hat Bokros (1973,1977). Für den Einsatz in der Implantologie kommen

verschiedene Kohlenstofftypen in Betracht:

- pyrolytischer Kohlenstoff oder LTI-Kohlenstoff (low temperature isotropic)
- Glaskohlenstoff
- ULTI-Kohlenstoff (ultra low temperature isotropic)
- verschiedene kohlenstoffaserverstärkte Werkstoffe.

Von diesen wird der pyrolytische Kohlenstoff sehr häufig eingesetzt. Mittlerweile dürften weit über eine Million Herzklappen implantiert worden sein (Hüttner 1984). Diese bestehen aus mit pyrolytischem Kohlenstoff beschichteten Graphitsubstraten. Die Abscheidung (CVD) des Pyrokohlenstoffs aus Hydrogencarbonat kann bei 1273 bis 2673 K erfolgen (Haubold et al. 1981). Durch Variation der Prozeßparameter (Temperatur, Trägergas etc.) lassen sich die Struktur und die Eigenschaften des Materials beeinflussen. Bei Temperaturen unterhalb 1773 K ergibt sich ein Kohlenstoff hoher Festigkeit (LTI). Die Festigkeit und Verschleißfestigkeit können durch Zugabe von Silizium weiter erhöht werden. So wird in der Implantologie ein mit 10 Gew.% Si legierter pyrolytischer Kohlenstoff favorisiert. Die Schichtdicke beträgt im allgemeinen bis zu 1 mm. Pyrolytischer Kohlenstoff wird z.B. unter dem Handelsnamen Pyrolite vertrieben.

Glaskohlenstoff wird durch kontrollierte Pyrolyse einiger Polymere hergestellt. Es handelt sich um ein isotropes Material mit einer Dichte von etwa 1,5 Mg/m³ und niedrigerer Festigkeit als der LTI Kohlenstoff. Die Dicke des Materials ist auf 4 mm begrenzt. Hierdurch sind auch die Einsatzmöglichkeiten des Materials beschränkt. Aufgrund der schlechteren tribologischen Eigenschaften ist es als Herzklappenersatz dem LTI Kohlenstoff unterlegen. Verwendung findet der Glaskohlenstoff bislang als transkutane Permanentdurchführung und Elektrodenmaterial für Herzschrittmacher.

ULTI Kohlenstoff kann in sehr dünnen Schichten (< 1µm) auf eine breite Palette von Substraten (Metalle, Polymere, Keramik) aufgebracht werden. Es wird bei niedrigen Temperaturen und niedrigem Druck aus der Gasphase abgeschieden (PVD). Durch die geringe Schichtdicke findet keine Veränderung der Oberflächentopographie oder der mechanischen Eigenschaften des Substrates statt (Haubold et al. 1981). Dieses Material wird u.a. mit dem Handelsnamen Biolite vertrieben.

Die Eigenschaften einiger Kohlenstoffmodifikationen sind in Tabelle 2.17

zusammengefaßt:

	Graphit	Glaskohlenst.	LTI/C	Si-LTI/C
Dichte [Mg/m ³]	1,5-1,9	1,4-1,6	1,7-2,2	2,04-2,13
E-Modul [GPa]	24	24-31	17-28	28-31
Biegefestigkeit [MPa]	-	69-207	276-550	550-620
Druckfestigk. [MPa]	138	172	517	576
Bruchdehnung [%]	-	0,8-1,3	1,6-2,1	2,0

Tab. 2.17: Eigenschaften von verschiedenen Kohlenstoffarten (Park 1984, Bokros 1977)

Bei dem Si-LTI Kohlenstoff beträgt die Si-Konzentration zwischen 5 und 12 Gew.%. Der Elastizitätsmodul dieser Werkstoffe liegt damit ungefähr im Bereich des E-Moduls von Knochen.

Im Gegensatz zu den anderen Implantatwerkstoffen versagen LTI und Glaskohlenstoffe kaum durch Ermüdung. Hierdurch sind sie für Einsätze mit einer großen Zahl zyklischer Belastungen prädestiniert. Herzklappen beispielsweise sind etwa 40 Millionen Schließvorgängen pro Jahr ausgesetzt. Besonders in diesem Anwendungsfall ist die schon oben erwähnte Verträglichkeit von großer Bedeutung. Die Kohlenstoffe verursachen keine Thrombosen oder Embolien und eignen sich deshalb für den Einsatz in der Herz- und Gefäßchirurgie. Bei diesen Anwendungen stellen auch die oben genannten maximalen Dimensionen keine Probleme dar. Ganz anders ist die Situation im Bereich des Knochen- und Gelenkersatzes. Hier können größere Implantate auf Kohlenstoffbasis nur in Form von faserverstärkten Werkstoffen realisiert werden.

Die ersten Anwendungen von Kohlenstoffasern in der Medizin bestanden im Bereich des Sehnen- und Bandersatzes (Hastings 1985). Für die Fasern werden Kohlenstoffe mit den höchsten Festigkeiten und Steifigkeiten verwendet. Ihr Durchmesser beträgt etwa 6-8 µm und bis zu 12000 und mehr derartiger Einzelfilamente werden zum Bandersatz zusammengeflochten (Hüttner 1984).

Bei den kohlenstoffaserverstärkten Werkstoffen gibt es mehrere Kombinationen. Je nach Matrixwerkstoff können kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoff (CFC) und kohlenstoffaserverstärkte Polymere (CFK)

unterschieden werden. Hauptanwendungsgebiete dieser Werkstoffe sind Hüftgelenkschäfte und Knochenplatten. Die mechanischen Eigenschaften hängen sehr stark von der Faserorientierung ab (uni- oder multi-direktional). In Tabelle 2.18 sind die Eigenschaften von CFC in Abhängigkeit von der Faserorientierung zusammengestellt. Adams et al. (1978) machen diese Angaben für ein Material mit einer Dichte von 1,4-1,45 Mg/m³.

Faserorientierung	unidirektional	0-90°
Elastizitätsmodul [GPa]		
longitudinal	140	60
transversal	7	60
Biegefestigkeit [MPa]		
longitudinal	1200	500
transversal	15	500

Tab. 2.18: mechanische Eigenschaften von kohlenstoffaserverstärktem Kohlenstoff (Adams et al. 1978)

Auch bei den faserverstärkten Polymeren sind die Haupteinsatzgebiete der Hüftgelenkersatz und Osteosyntheseplatten. Als Matrixwerkstoffe kommen ultrahochmolekulares Polyäthylen und Epoxidharze zur Anwendung. Von der Fa. Zimmer/USA beispielsweise wird ein kohlenstoffaserverstärktes UHMWPE unter dem Namen Poly Two angeboten. Auch diese Werkstoffe zeichnen sich durch eine hohe Wechselfestigkeit aus; ihre Langzeiteignung wie auch die Kompatibilität zwischen Fasern und Matrix bedürfen weiterer Untersuchung (Hastings 1985, Hüttner 1984). Nach Eyerer (1986) liegt ein eindeutiger Schwachpunkt des UHMWPE/CF Verbundwerkstoffs "in der schlechten Haftung zwischen Polyäthylen Matrix und C-Faser".

2.2.3 Calcium Phosphat Keramik

Zu dieser Gruppe zählen sowohl oberflächenaktive Materialien (Hydroxylapatit) wie auch resorbierbare Werkstoffe (Tricalciumphosphat).

Hydroxylapatit (HA) wurde als Biowerkstoff erst 1971 von Monroe et al.

vorgeschlagen. 1976 gelangen Jarcho et al. die Herstellung dichter HA-Keramik, ein Jahr später wiesen sie einen Knochen-Implantat Verbund nach. Nach diversen Anwendungen im Dentalbereich setzten 1981 Grote et al. Hydroxylapatit erstmals in der Mittelohrchirurgie ein.

Die Entwicklung der resorbierbaren Werkstoffe begann schon gegen Ende des letzten Jahrhunderts mit der bereits erwähnten Verwendung von Gips ('Plaster of Paris') als Knochenersatz. Man beschäftigte sich recht ausführlich mit diesem Material. Der große bis heute nicht beseitigte Nachteil ist die hohe Resorptionsneigung. Gelänge es, diesen Nachteil beispielsweise durch eine Kombination mit einem anderen nicht oder zumindest wesentlich langsamer degradierenden Werkstoff zu beseitigen, so könnte Calcium-Sulfat durchaus in der Implantologie verwendet werden. Das Material weist insbesondere den Vorteil auf, daß es noch im Operationssaal vom Arzt in die benötigte Gestalt geformt werden kann.

1920 setzten Albee und Morrison Tricalciumphosphat (TCP) als Biowerkstoff ein. Driskell et al. schlugen 1971 Calciumphosphat in der rekonstruktiven Schädelchirurgie vor. Im Jahre 1977 verwendeten Rejda et al. TCP als Knochenersatz.

Diese keramischen Werkstoffe entstanden aus dem Bestreben, ein Implantatmaterial zu entwickeln, daß dem körpereigenen Gewebe möglichst nahe kommt.

Bei der Rekonstruktion von Knochendefekten infolge von Unfällen oder aufgrund angeborener Anomalien hat sich autologes Knochenmaterial sehr gut bewährt. Allerdings sind mit der Verwendung von körpereigenem Gewebe diverse Risiken und Probleme verknüpft. So steigt beispielsweise das Narkose- wie auch das Infektionsrisiko an. Außerdem steht dieses Material nur in begrenztem Umfang zur Verfügung, und es ist zu berücksichtigen, daß durch die Entnahme ein Sekundärdefekt geschaffen wird.

Der menschliche Knochen besteht zu 60 bis 70 % (Posner et al. 1984) aus einer anorganischen Calcium-Phosphat Matrix. Diese anorganische Matrix setzt sich nach Eanes (1973) wahrscheinlich aus zwei Phasen zusammen, einer kristallinen Hydroxylapatitphase und einer amorphen Calciumphosphatphase, bei der es sich zum großen Teil vermutlich um Tricalciumphosphat handelt. Die organischen Bestandteile des Knochens sind vorwiegend Kollagenfasern.

In Abbildung 2.17 ist vereinfacht das $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ Phasendiagramm mit den wichtigsten Verbindungen dargestellt.

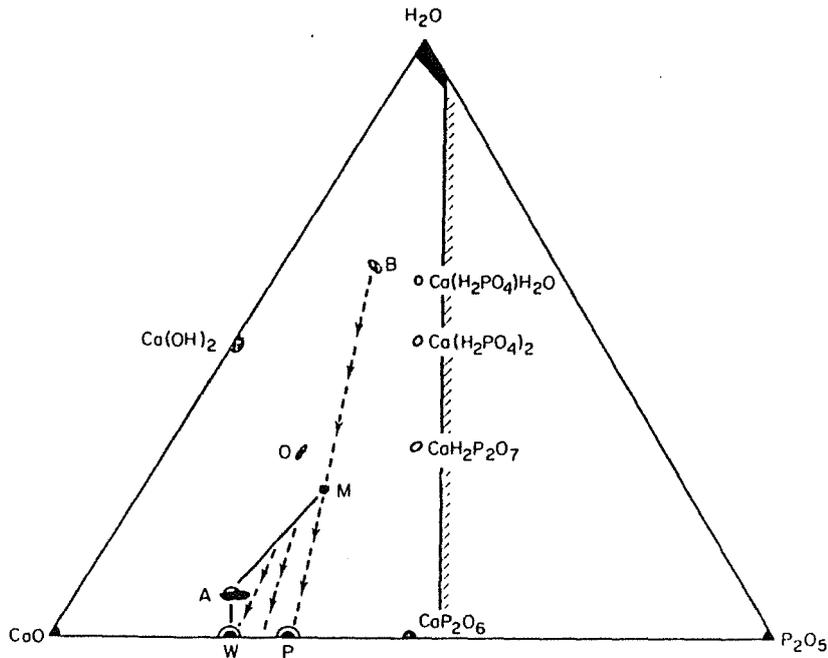


Abb. 2.17: Zustandsdiagramm des Systems CaO-P₂O₅-H₂O (Little 1973)

- A : Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
 O : Octacalcium Phosphat $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 B : Brushit $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 M : Monetit CaHPO_4
 W : Whitlockit $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 P : Pyrophosphat $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Hydroxylapatit ist das am häufigsten im Knochen vorkommende Mineral. Andere Verbindungen sind ebenfalls in der Phase des Knochenaufbaus und auch später in unterschiedlichen Konzentrationen zu finden.

Für Implantatwerkstoffe haben sich insbesondere Hydroxylapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], Tricalcium Phosphat [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] und Whitlockite [β -Tricalciumphosphat] als gut geeignet erwiesen. Während Hydroxylapatit mit einem Ca/P Verhältnis (molar) von 1,67 ein nicht resorbierbarer, oberflächenaktiver Werkstoff ist, handelt es sich bei Whitlockite (Ca/P = 1,43) und TCP (Ca/P = 1,5) um resorbierbare Keramiken. Whitlockite ist ein β -Tricalciumphosphat, das ein tetragonales Kristallgitter aufweist. Bei der Hochtemperaturphase, dem α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ handelt es sich um ein orthorhombisches Kristallgitter (Osborn 1979, 1983, 1985, 1985a).

Im allgemeinen bedeutet ein niedriges Ca/P Verhältnis eine hohe Löslichkeit des Materials, während hohe Ca/P Verhältnisse eine größere Stabilität erwarten lassen. Oberhalb einer Relation von 1,67 liegt nach verschiedenen Angaben ein stabiles Material vor (Williams 1985).

Es sollte jedoch erwähnt werden, daß das Löslichkeitsverhalten und die Degradationsraten dieser Keramiken nicht vollständig geklärt sind. Jarcho (1981) etwa formuliert dies folgendermaßen: "Some bioresorb and some do not; some do partially, some too fast, some too slow; some don't initially, but then do later on, and so on."

Tricalciumphosphat weist normalerweise ein apatitähnliches Gitter auf, es ist bei Kontakt mit Wasser nicht stabil und wandelt sich zu Hydroxylapatit um (Williams 1985). Es hat sich gezeigt, daß das Verhalten aller Calcium-Phosphat Keramiken an der Grenzschicht zum Gewebe gleich ist (de Groot 1981), da sämtliche Materialien mit einem Ca/P Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 beim Kontakt mit Serum eine Apatitstruktur annehmen. Dies gilt auch für Biogläser, über die in einem späteren Abschnitt noch berichtet wird. Diese Werkstoffe wachsen direkt an den Knochen an, ohne von einer Bindegewebsschicht umgeben zu werden. Die Bindung an den Knochen ist so gut, daß bei dem Versuch, den Verbund zu trennen eher das Material bricht als daß die Grenzfläche aufreißt (Jarcho 1981).

Nach Osborne (1985) beruht die gute Haftung auf einer komplexen Reaktion an der Grenzfläche. Dies liegt einmal an der Oberflächenenergie des Werkstoffes. Osborn macht hierzu keine quantitative Aussage, sondern verweist nur auf den hydrophilen Charakter des Hydroxylapatit. Die Grenzfläche ist außerdem elektronegativ. Es kommt zu einer starken zellulären Aktivität in Form von Proteinadsorption. Außerdem finden Ionenaustauschprozesse statt - beispielsweise besitzt "die Apatitoberfläche eine hochselektive Affinität für Ca^{2+} -Ionen.", so daß "synthetischer Hydroxylapatit im physiologischen Medium...in kürzester Zeit bioadaptiert ist." Es lagern sich Kollagenruppen und Proteine an der Implantatoberfläche an, so daß der Heilungsprozeß auch von diesen körpereigenen Molekülen ausgeht.

Wie schon zuvor erwähnt werden für den Einsatz in der Implantologie hauptsächlich Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat verwendet. Je nach Herstellungsverfahren können sich unterschiedliche Zusammensetzungen, kristallographische Strukturen und damit auch sehr unterschiedliche - vor allem - mechanische Eigenschaften ergeben. Ungethüm et al. (1986) drücken diese Tatsache so aus: "Die Chemie des Materials ist so komplex, daß man

im gleichen Atemzug immer die physikalisch-chemischen Eigenschaften nennen sollte."

Hydroxylapatit hat einen theoretischen Schmelzpunkt von 1873 K und eine theoretische Dichte von $3,16 \text{ Mg/m}^3$ (Osborn 1978, 1984, 1985, 1987).

Bei höheren Temperaturen ist Hydroxylapatit nicht stabil und wandelt sich insbesondere in trockener Atmosphäre in Tricalciumphosphat um. Die Angaben über den Beginn dieser Dekompositionerscheinungen schwanken. Während früher 1373 K angenommen wurden, bleibt nach Osborn aufgrund neuerer Untersuchungen das Hydroxylapatitgitter bis 1723 K erhalten. Ungethüm et al. (1986) wiederum berichten von Umwandlungen schon oberhalb 1173 K. Ab 1623 K beginnt sich $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ umzuwandeln. Weitere ausführliche Informationen über Zusammensetzung und thermisches Verhalten von Apatiten finden sich bei Van Raemdonck et al. (1984).

Neben den Umwandlungsvorgängen bestimmen noch andere Faktoren wie die spezifische Oberfläche, der pH Wert, Defekte in der Kristallstruktur oder Verunreinigungen das Lösungsverhalten der Werkstoffe. Hierbei kommt der Oberfläche der Implantate besondere Bedeutung zu. Mikroporen beeinflussen stark die Degradationsneigung. Der Auflösungsprozeß läuft dabei in zwei Stufen ab. Zunächst werden die gesinterten Partikel extrazellulär herausgelöst, um anschließend diese Teilchen durch Freßzellen zu beseitigen. Das Einwachsen von Knochengewebe wird allerdings wie bei anderen Werkstoffen erst durch Makroporen ab einer Größe von $100 \mu\text{m}$ begünstigt.

Es wird in diesem Zusammenhang nicht auf die zahlreichen Versuche und Verträglichkeitsuntersuchungen, die auf diesem Gebiet vorgenommen worden sind, eingegangen. Einen guten Überblick geben de Groot (1981) und Van Raemdonck (1984).

Um das für den jeweiligen Einsatzzweck in Bezug auf mechanische Eigenschaften, Löslichkeit und biologisches Verhalten beste Material herzustellen, bedient man sich verschiedener Herstellungsverfahren, die in Abbildung 2.18 schematisch dargestellt sind:

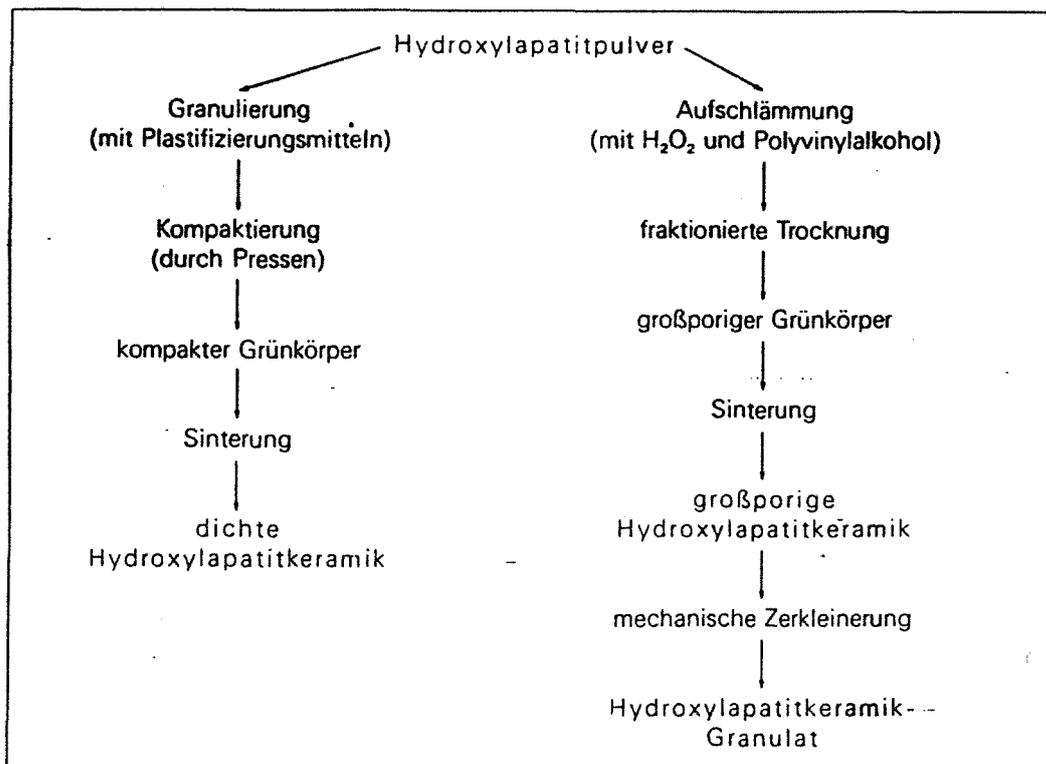


Abb. 2.18: Darstellung der Herstellungsverfahren für dichte, großporige und granuläre Hydroxylapatitkeramik (Osborn 1985, S.36)

Man muß allerdings beachten, daß durch die einerseits zwar gewünschte Porosität andererseits die mechanischen Eigenschaften zum Teil erheblich herabgesetzt werden. Falls auf die Porosität im speziellen Einsatzzweck kein besonderer Wert gelegt wird, empfiehlt es sich, dichte Werkstoffe zu verwenden wie sie z.B. von Jarcho entwickelt wurden. Beispiele für kommerziell vertriebene dichte Hydroxylapatite sind Durapatit, Alveograf, Periograf oder Calcitit. Resorbierbare Keramiken mit Tricalciumphosphatstruktur sind in Form der Werkstoffe Synthograft oder Augmen erhältlich.

Der Hauptnachteil dieser Materialien sind, wie bei den meisten Keramikwerkstoffen, ihre mechanischen Eigenschaften. Zwar zeichnen sich die dichten Calcium-Phosphate durch wesentlich höhere Festigkeiten gegenüber den porösen Werkstoffen aus, doch ist dies für stärker belastete Implantate (Knochenplatten, Hüftgelenkersatz) bei weitem nicht ausreichend. Besonders empfindlich reagieren die Calcium-Phosphat Keramiken auf Torsions-, Zug- oder Biegebeanspruchungen. Van Raemdonck et al. (1984)

machen folgende Angaben zu den mechanischen Eigenschaften. Zum Vergleich sind auch die Werte für Knochen angegeben:

	Druckfestigkeit [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]
Calcium Phosphat		
porös	7 -170	4,8
dicht	120-917	38-196
Knochen	135-160	69-110

Tab. 2.19: Mechanische Eigenschaften von Calcium-Phosphat Keramik

Es wird hier deutlich, daß gerade bei der porösen Keramik die Festigkeit für den Ersatz von auf Zug belasteten Knochenmaterials nicht ausreichend ist. Mögliche Anwendungsgebiete liegen deshalb vornehmlich bei auf Druck beanspruchten Implantaten, z.B. im Bereich der Kieferknochen.

Weitere Entwicklungsmöglichkeiten bestehen in der Beschichtung von metallischen Implantaten mit Calcium Phosphat Keramik und in Form von mit Calcium Phosphaten versetztem Knochenzement.

2.2.4 Bioglas und Glaskeramik

Diese Materialien zählen zu den oberflächenaktiven Implantaten. Es bildet sich beinahe eine Art Klebeeffekt aus, der auf der chemischen Bindung zwischen Implantat und Gewebe beruht. Die Entwicklung dieser Werkstoffe ist in Tabelle 2.20 zusammengefaßt:

- 1969 Nachweis eines Knochen-Implantat Verbundes an Bioglas 45S5 durch Hench (Hench et al. 1970)
- 1973 Mechanismus des Knochen-Implantat Verbundes identifiziert (Hench und Paschall)
- 1973 Knochen-Implantat Verbund bei der Glaskeramik Ceravital (Brömer et al.)

- 1980 vergleichende histologische Untersuchung an Implantaten unterschiedlicher Bioaktivität (Gross und Strunz)
- 1981 Nachweis des Weichgewebe-Implantat Verbundes (Wilson et al.)
- 1981 Mittelohrimplantate aus der Glaskeramik Ceravital (Reck)
- 1983 maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik (Höland et al.)
- 1986 erfolgreiche klinische Versuche mit Zahnimplantaten aus Bioglas (Stanley)

Tab. 2.20: Entwicklung von Bioglas und Glaskeramik Implantaten (Hulbert et al. 1987)

2.2.4.1 Aufbau von Gläsern

Zunächst wird kurz auf den prinzipiellen Aufbau von Glas eingegangen. Scholze (1977) bezeichnet Glas als "eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit". Es liegt in einem metastabilen Zustand als amorphes Material vor.

Das gegenüber Kristallen andersartige Verhalten von Gläsern wird z.B. beim Abkühlen aus der Schmelze deutlich (Abbildung 2.19). Während erstere am Schmelzpunkt T_s kristallisieren, was normalerweise mit einer sprunghaften Volumenabnahme verbunden ist, vollzieht sich die Erstarrung bei Gläsern stetig.

Unterhalb der Temperatur T_s setzt sich bei den Gläsern die stetige Volumenabnahme fort, es kommt nicht zur Kristallisation. Das Glas liegt hier als unterkühlte Schmelze vor, bei dem die Teilchen noch eine relativ hohe Beweglichkeit haben und sich der der jeweiligen Temperatur entsprechende Gleichgewichtszustand schnell einstellen kann. Bei weiterer Abkühlung - innerhalb des Transformationsbereiches T_g - geschieht dies nur noch deutlich verlangsamt. Unterhalb dieses Bereiches ist die Viskosität des Glases so stark angestiegen, daß ein Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht werden kann. Dieser Vorgang vollzieht sich innerhalb eines Temperaturbereiches (Transformationsbereich T_g).

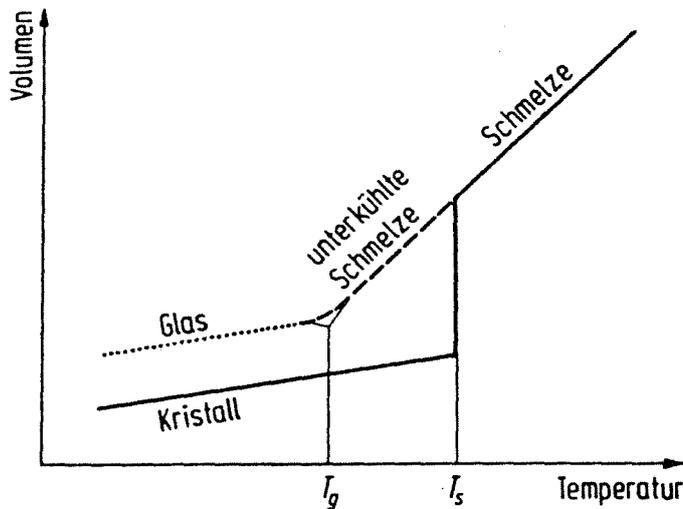


Abb. 2.19: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens (Scholze 1977)

Bisweilen wird in der Literatur auch von Transformationspunkt oder Transformationstemperatur gesprochen, die sich dann als Schnittpunkt der an die Kurve angelegten Tangenten ergibt. Die Viskosität in diesem Bereich beträgt 10^{13} dPa s unabhängig von der Zusammensetzung des Glases.

Über die Struktur von Gläsern gibt es mehrere Hypothesen. Die größte Bedeutung erlangte die Netzwerktheorie von Zachariasen und Warren. Als wesentlicher Bestandteil ist in den meisten Gläsern SiO_2 enthalten. Es liegt in Form von $[\text{SiO}_4]$ Tetraedern vor. Diese sind jedoch nicht wie im Kristall regelmäßig angeordnet, sondern „.. bilden .. im Glas ein unregelmäßiges Netzwerk“ (Scholze 1977). Zachariasen formulierte verschiedene Bedingungen, bei deren Vorliegen es bei Oxiden zur Glasbildung kommt (Spauszus 1974, Vogel 1971):

1. Kationen und Anionen müssen leicht polyedrische Baueinheiten bilden.
2. Die Koordinationszahl des Kations muß klein sein.
3. Ein Anion, z.B. O^{2-} oder S^{2-} , darf nicht an mehr als zwei Kationen gebunden sein.
4. Je zwei Polyeder dürfen nicht mehr als eine Ecke gemeinsam haben, d.h. nicht über gemeinsame Kanten oder Flächen miteinander verknüpft sein.
5. Mindestens drei Ecken eines Polyeders müssen über Brückenanionen mit Nachbarpolyedern verknüpft sein.

Diese Bedingungen werden von verschiedenen Oxiden wie beispielsweise B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 oder P_2O_5 erfüllt. Abbildung 2.20 zeigt für SiO_2 schematisch die verschiedenen Strukturen. In beiden Fällen sind als Strukturelemente $[SiO_4]$ Tetraeder zu finden. Während das Quarzglas ein verzerrtes und unregelmäßig gebautes Netzwerk aufweist, hat die Struktur im Bergkristall eine regelmäßige Ordnung.

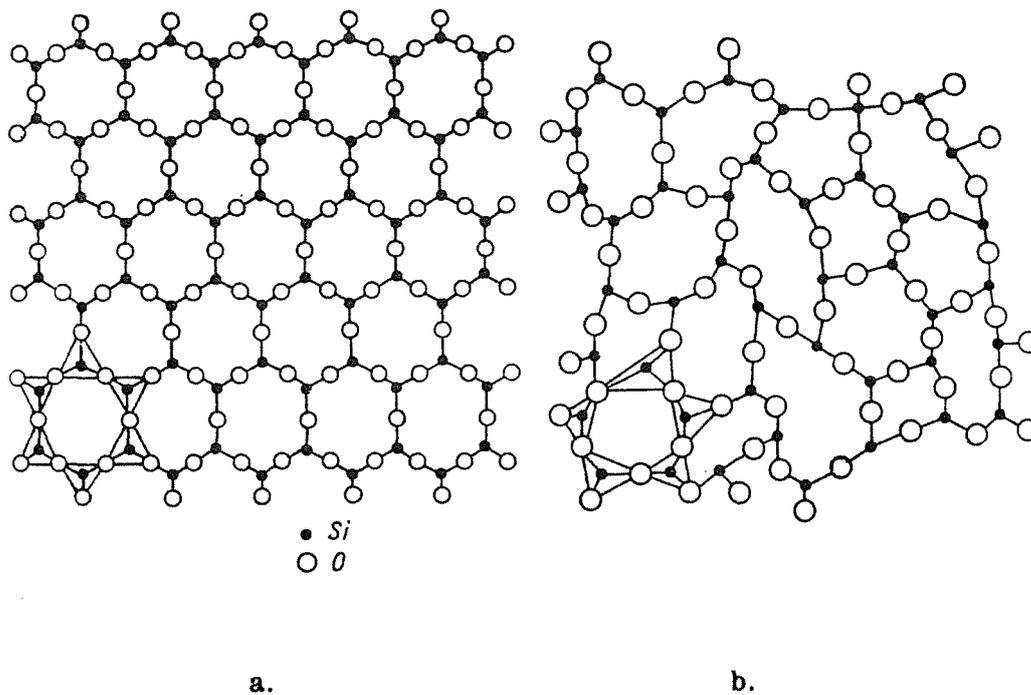


Abb. 2.20: Schematische ebene Darstellung eines

a. regelmäßigen Netzwerkes von $[SiO_4]$ Tetraedern im Bergkristall

b. unregelmäßigen Netzwerkes von $[SiO_4]$ Tetraedern in Quarzglas

In beiden Fällen liegt das vierte Sauerstoffatom oberhalb oder unterhalb der Zeichenebene. (Spauszus 1974)

Zachariasen unterscheidet drei Klassen von am Glasaufbau beteiligten Oxiden. Neben der oben erwähnten Gruppe der Netzwerkbildner mit Kationen wie Si, B, Ge, As oder Be (Koordinationszahl 3 oder 4) gibt es die Netz-

werkwandler (z.B. Na, K, Ca, Ba). Diese besitzen in der Regel die Koordinationszahl 6.

Den Einfluß der Netzwerkwandler verdeutlicht Abbildung 2.21. Durch die Addition von Na₂O zu einem SiO₂ Glas kommt es zu einer Auftrennung des ursprünglichen Verbundes.

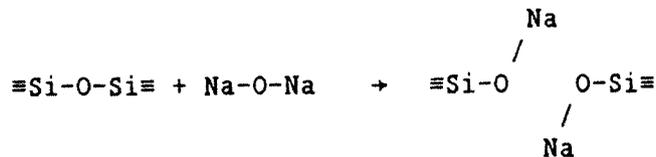


Abb. 2.21: Änderung der SiO₂ Glasstruktur durch Addition von Na₂O
(Spauszus 1974)

Nun liegen die O²⁻ Ionen nicht mehr nur als Brückensauerstoffe zwischen benachbarten Si⁴⁺ Ionen sondern manchmal nur einseitig an Si gebunden vor. Das Natriumion hat sich an ein Tetraeder angelagert und somit den ursprünglichen Verbund getrennt. Die nur noch einfach an Si gebundenen O²⁻-Ionen bezeichnet man auch als Trennstellensauerstoffe.

Neben den Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern gibt es als dritte Gruppe die Zwischenionen (z.B. Al, Mg, Zn, Pb, Be, Nb, Ta). Diese können je nach Zusammensetzung des Glases und ihrer Konzentration netzwerkbildend oder netzwerkschwächend verhalten. In Abb. 2.22 ist eine Trennstellenschließung durch Aluminiumoxid schematisch dargestellt. Das Al³⁺-Ion ersetzt das Si⁴⁺-Ion, wobei der Wertigkeitsausgleich durch die Alkaliionen geschaffen wird. Stehen für diesen Wertigkeitsausgleich nicht mehr genügend Alkaliionen zur Verfügung, treten die "überschüssigen Al³⁺-Ionen..als Netzwerkwandler ..auf" (Scholze 1977).

Wie schon erwähnt, ist der glasige ein metastabiler Zustand. Unter bestimmten Umständen kann es zu einer Kristallisation des Glases kommen. Keramische Gläser wurden früher als Gläser minderer Qualität infolge von Fabrikationsfehlern betrachtet. Oft ist die Kristallisation unerwünscht, so z.B. wenn der Einsatz die optischen Eigenschaften des Glases erfordert. Erst innerhalb der letzten Jahrzehnte erkannte man ihr Potential. Kristalline Gläser haben beispielsweise nur einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten.

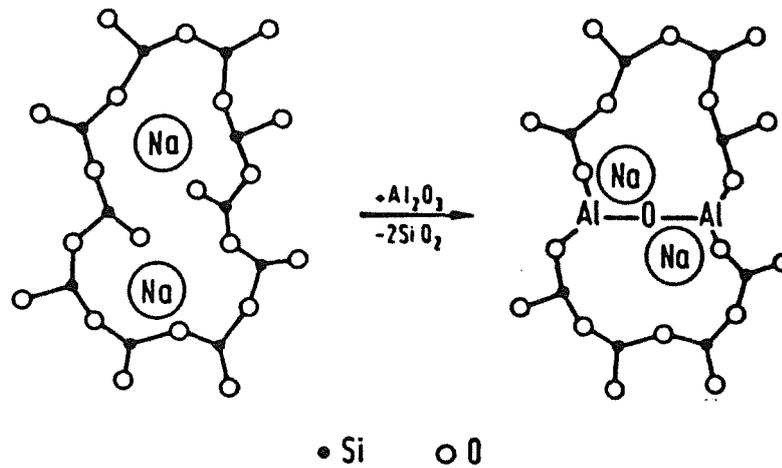


Abb. 2.22: Schematische Darstellung des Ersatzes von SiO_2 durch Al_2O_3 in einem Natriumsilicatglas. Die vierten Valenzen der Si ragen nach oben und unten aus der Zeichenebene heraus (Scholze 1977)

Zur Herstellung kann man der Schmelze Keimbildner zufügen, die dann beim Abkühlen im Glas verteilt vorliegen. In einem zweistufigen Wärmebehandlungsprozeß kommt es zunächst zur Ausscheidung dieser Keimkristalle (Abbildung 2.24). Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu Kristallwachstum. Mit bis zu 10^{15} Keimen/ cm^3 kann man ein sehr feines Gefüge erzeugen (Park 1984).

2.2.4.2 Bioglas

Der geschichtliche Überblick zeigt, daß Hench und seine Mitarbeiter Pionierarbeit bei der Entwicklung von Gläsern leisteten, die für die Implantologie geeignet sind. Sie stellen verschiedene Glastypen ('Bioglass') her, unter denen der Typ 45 S 5 (45 Gew.% SiO_2 , 24,5 Gew.% Na_2O , 24,5 Gew.% CaO , 6 Gew.% P_2O_5) am bekanntesten ist. Die Zusammensetzungen der übrigen Biogläser variieren zwischen folgenden Grenzen:

	SiO_2	Na_2O	CaO	P_2O_5	CaF_2	B_2O_3
Gew. %	40-60	10-32	10-32	0-12	0-18	0-20

Tab. 2.21: Zusammensetzungen von 'Bioglass' (Ducheyne 1985)

Beim Einwachsen führt die Aufnahme von H^+ Ionen im Material zu einer

Auftrennung der Si-O Brücken im Netzwerk. Hierauf bildet sich eine Silizium-Gel-Schicht an der Oberfläche, an die sich Gewebestandteile anlagern. Außerdem verhindert die Gelschicht eine weitere Auslaugung und Abbau des Glases. Gleichzeitig kommt es zur Freisetzung von Ca^{2+} und PO_4^{3-} Ionen, die "zunächst als amorphes Calcium-Phosphat ausfallen und später zu Apatit umkristallisieren" (Ungethüm et al. 1986).

Die wesentlichen das Glas-Gewebe Bindungsverhalten beeinflussenden Komponenten sind SiO_2 , CaO und Na_2O . Im ternären Zustandsdiagramm (Abbildung 2.23) sind vier Bereiche zu unterscheiden.

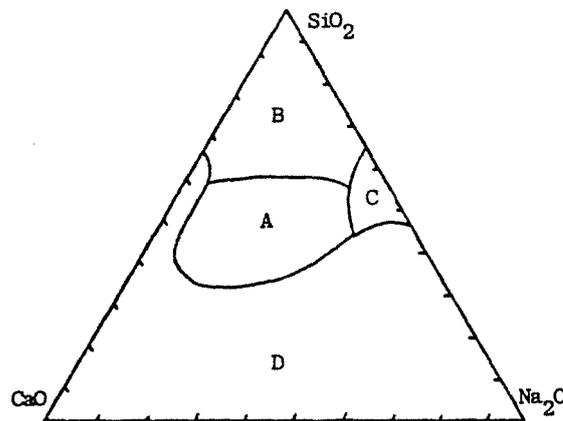


Abb. 2.23: SiO_2 - CaO - Na_2O Zustandsdiagramm (Ducheyne 1985)

Bei Gläsern der Zusammensetzung aus dem Bereich A war nach 2 bis 4 Wochen im Tierversuch eine Bindung an den Knochen festzustellen. Der Bereich B zeichnet sich durch eine höhere SiO_2 Konzentration (Netzwerkbildner) aus. Dies führt zu einer geringeren Löslichkeit des Glases und damit zu einem schlechteren Anwachsverhalten. Im Bereich C ist der gegensätzliche Effekt festzustellen. Ein höherer Na_2O Gehalt bewirkt eine verstärkte Löslichkeit, die sich nicht nur auf die Oberfläche des Glases beschränkt, sondern sich auch im Innern fortsetzt.

Gläser mit dieser Zusammensetzung werden nicht eingesetzt (Ducheyne 1985). Werkstoffe aus dem Gebiet D wachsen zwar ein, weisen jedoch keine Glasstruktur mehr auf, da der SiO_2 -Anteil stark reduziert ist.

Generell verbessert ein niedriger SiO_2 -Anteil das Anwachsverhalten. Jedoch

steigt damit auch die Löslichkeit des Glases und es kommt darauf an, dieses nur auf die Oberfläche zu begrenzen. Insgesamt wurden für den unbelasteten Fall im Knochengewebe gute Ergebnisse mit Implantaten aus Bioglass erzielt. Sowohl im belasteten Fall wie auch bei Einsätzen im Weichgewebe konnten die Resultate nicht ganz befriedigen. Unter Belastung reißen durch die Mikrobewegungen die frisch entstandenen Verbindungen wieder auf. Dies bewirkt ein weiteres Auslaugen des Glases und damit eine Reduzierung der ohnehin schlechten mechanischen Eigenschaften. Falls die Belastung erst nach komplettem Einwachsen des Implantates aufgebracht wird, erweist sich die Silizium-Gel-Schicht als "das schwächste Glied der Kette" (Ungethüm et al. 1986). Im Weichgewebe wird das Material stärker ausgelaugt und verursacht bisweilen Entzündungen.

2.2.4.3 Ceravital

Die Glaskeramik Ceravital wurde bei der Fa. Leitz entwickelt. Um die Löslichkeit herabzusetzen und damit die Langzeitstabilität zu verbessern, ist bei diesem Material der Alkaligehalt reduziert. Die chemische Zusammensetzung von Ceravital ist in Tabelle 2.22 angegeben.

	SiO ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Gew. %	46,2	25,5	20,2	2,9	4,8	0,4

Tab. 2.22: Chemische Zusammensetzung der bioaktiven Glaskeramik Ceravital (Strunz et al. 1980)

Teile des Werkstoffs sind in einer Apatitstruktur kristallisiert. Zur Herstellung wird das Glas bei 1823 K abgossen und anschließend zwischen 873 und 1173 K getempert:

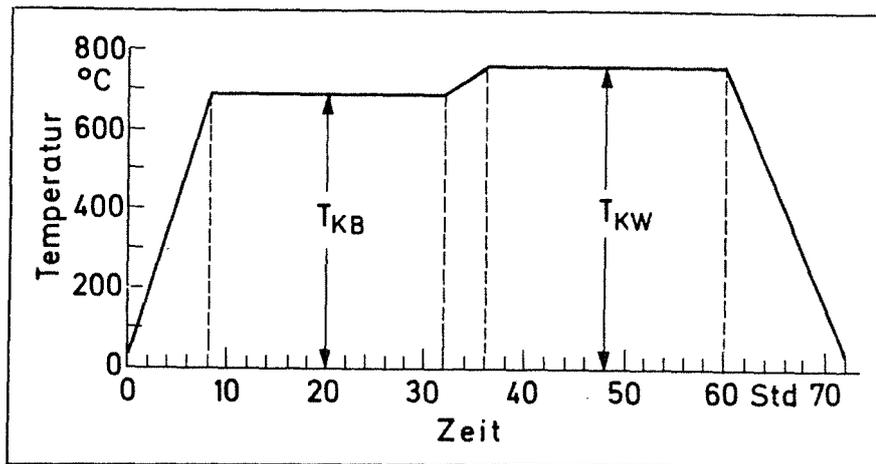


Abb. 2.24: Temperatur-Zeit-Programm des Keramisierungsprozesses der Glaskeramik Ceravital (Strunz et al. 1980)
 KB : Kristallbildung, KW : Kristallwachstum

Schwachpunkt der Gläser sind ihre mechanischen Eigenschaften. Die Biegefestigkeit von Ceravital beträgt 150 MPa (Brömer et al. 1977). Damit kommt das Material nur für wenig belastete Implantate oder als Beschichtungswerkstoff in Betracht.

Vogel und Höland (1987) berichten von einer bioaktiven Glaskeramik, die mit CaO (10-19 Mol %) und P₂O₅ (2-9 Mol %) dotiert ist. Das maschinell bearbeitbare Material zeigt ein gutes Einwachsverhalten und etwas bessere mechanische Eigenschaften.

Dichte [Mg/m ³]	2,8
Thermischer Ausdehnungskoeff. (293-575 K) [K ⁻¹]	80-120·10 ⁻⁷
Biegebruchfestigkeit [MPa]	140-220
E-Modul [GPa]	77-88
Druckfestigkeit [MPa]	500
Bruchzähigkeit [MPa m ^{1/2}]	0,5-1,0
Vickers Härte [MPa]	bis 5000 (500 HV10)

Tab. 2.23: Mechanische Eigenschaften der CaO-P₂O₅ dotierten bioaktiven Glaskeramik (Vogel und Höland 1987)

Eine interessante Alternative sind auch faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken wie sie beispielsweise bei Bioglass Composites (Abschnitt 2.4) realisiert sind.

2.2.5 Sonstige keramische Biowerkstoffe

Neben den oben beschriebenen im Einsatz befindlichen Werkstoffen befinden sich verschiedene andere im Versuchs- und Erprobungsstadium. Bei den Oxidkeramiken z.B. wird ZrO_2 als Beschichtungsmaterial für Metallschäfte von Hüftendoprothesen getestet (Heimke 1986).

Hulbert et al. (1972b) untersuchten auch die Mischoxide $CaO.Al_2O_3$, $CaO.TiO_2$ und $CaO.ZrO_2$. Im Tierversuch zeigten sich diese Werkstoffe zwar nicht toxisch und auch die mechanischen Eigenschaften waren akzeptabel. Jedoch konnte trotz hoher Porosität des Materials eine Knochenanlagerung an die Implantatoberfläche nicht nachgewiesen werden, so daß diese Entwicklungen kaum weiter verfolgt werden.

Außer den oben beschriebenen Calcium Phosphaten wurden in geringem Umfang auch andere Keramiken auf Calcium-Basis als potentielle Implantatwerkstoffe betrachtet.

Calcium Flourapatit scheint - soweit man dies nach wenigen Tierversuchen beurteilen kann - über eine ähnlich gute Verträglichkeit wie Hydroxylapatit zu verfügen (de Groot 1981). Von der Herstellung her ist das Material vorteilhaft - unterhalb 1773 K treten keine Phasenumwandlungen auf.

2.3 Polymerwerkstoffe

In einigen Bereichen der Endoprothetik erweisen sich Kunststoffe als überlegene Alternative. Zu diesen Anwendungsgebieten zählen besonders der Gelenkersatz, plastische Chirurgie, Gefäßersatz, Katheter und auch chirurgisches Nahtmaterial. Die in diesen Bereichen bisher eingesetzten Polymerwerkstoffe sind in Tabelle 2.24 zusammengefaßt:

Polymer	Zusammensetzung	Einsatzbereiche
Polyäthylen (DIN 58834) UHMW-PE	$\cdots \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{---C---} & \text{C---} & \text{C---} & \text{C---} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \cdots$	Gelenkersatz, plast. Chirurgie, Katheter
Polymethyl- methakrylat (ISO 5833-1) PMMA	$\cdots \begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \\ & & & & \\ \text{---C---} & \text{C---} & \text{C---} & \text{C---} & \text{C---} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{OCOCH}_3 & \text{H} & \text{OCOCH}_3 & \text{H} \end{array} \cdots$	Orthopädie Ophthalmologie
Polyäthylen- terephthalat (PETP)	$\cdots \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{---C---} & \text{C---} & \text{---O---} & \text{---C---} & \text{CH---} & \text{CH---} \\ & & & & / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & & & \text{CH} & \text{CH} \\ & & & & \backslash & / \\ & & & & \text{CH} & \text{CH} \\ & & & & / & \backslash \\ & & & & \text{CH} & \text{CH} \\ & & & & \backslash & / \\ & & & & \text{O} & \text{O} \\ & & & & & \\ & & & & \text{---C---} & \text{C---} \\ & & & & & \\ & & & & \text{H} & \text{H} \end{array} \cdots$	Orthopädie, Gefäß- ersatz, Nahtmaterial
Polytetra- fluoräthylen	$\cdots \begin{array}{c} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ \text{---C---} & \text{C---} & \text{C---} & \text{C---} \\ & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \end{array} \cdots$	plast. Chirurgie, Ge- fäßersatz, Orthopädie
Polyurethan PU	$\text{---R}_1\text{---N---}\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}\text{---O---R}_2\text{O---}$	Herzchirurgie, Kleber künstl. Haut
Polyoxymethylen	$\cdots \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ \text{---C---} & \text{---O---} & \text{C---} & \text{---O---} & \text{C---} \\ & & & & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} \cdots$	Orthopädie
Polypropylen PP	$\text{---}\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}\text{---}$	Nahtmaterial
Polydimethyl- siloxan PDMS	$\cdots \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---} & \text{---O---} & \text{Si---} & \text{---O---} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array} \cdots$	Ophthalmologie, plast. Chirurgie etc.

Nylon	$\left(-R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-R- \right)$	Nahtmaterial
Polyvinylchlorid PVC	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)$	Schläuche für Sonden und Katheter

Tab. 2.24: Polymerwerkstoffe als Biowerkstoffe

In den folgenden Abschnitten wird jeweils kurz auf die wichtigsten der oben vorgestellten Werkstoffe eingegangen.

2.3.1 Polyäthylen

Das Material gehört zu den Thermoplasten und weist je nach Polymerisationsgrad stark unterschiedliche Eigenschaften auf.

	LDPE	HDPE	UHMWPE
Dichte [Mg/m ³]	0,91-0,925	0,941-0,97	0,94
Schmelzbereich [K]	378-383	403-408	408-411
E-modul [GPa]	0,1-0,26	0,4-1,24	0,8-1,0
Zugfestigkeit [MPa]	4-6	21-38	21
Bruchdehnung [%]	90-800	20-1000	450
Druckfestigkeit [MPa]		18-25	25-28

Tab. 2.25: Eigenschaften von Polyäthylen (Leininger u. Bigg 1986, Eyerer 1986)

Polyäthylen niedrigerer Dichte wird vorwiegend für Katheter und den Ersatz von Weichgewebe verwendet, während UHMWPE aufgrund seiner guten Reibungs- bzw. Verschleißeigenschaften für den Gelenkersatz (z.B. künstliche Hüftgelenkspfannen) favorisiert wird. Dieses Material wird unter Bezeichnungen wie Chirulen RCH-1000 (Ruhchemie/Oberhausen), Hifax (Hercules/Wilmington-USA) oder Hostalen (Hoechst AG) vertrieben (Semlitsch und Willert 1981).

Polymerwerkstoffe zeichnen sich durch eine hohe chemische Beständigkeit aus. Dennoch unterliegen auch sie der Degradation und damit einher-

gehender Verschlechterung ihrer mechanischen Eigenschaften. Zwar ist dies nicht so ausgeprägt wie bei den Metallen, doch können auch bei den Kunststoffen Enzyme und Proteine den Abbau beschleunigen. Gilding (1981) zählt eine Reihe weiterer Faktoren auf, die zur Degradation und Depolymerisation führen. Neben thermischer Belastung zählen hierzu auch Oxidationsprozesse und Strahlung (γ -, Röntgenstrahlung oder UV-Licht). Auch Eyerer (1986) weist auf die nachteilige Wirkung von γ - Sterilisation in Luft durch oxidative Kettenverkürzungen hin. Es empfiehlt sich eine andere Atmosphäre (z.B. Stickstoff) wie auch eine Reduzierung der Strahlungsdosis. Ferner ist die Lagerzeit nach der Sterilisation kurz zu halten und "körperverträgliche, wirksame Alterungsstabilisatoren sind dringend erforderlich."

Während Körperverträglichkeit, Dämpfungsvermögen, Gleiteigenschaften, Zähigkeit und Verformungsfähigkeit zu den günstigen Eigenschaften des UHMWPE zählen, sind die mechanische Festigkeit, die Steifigkeit, die Sprödbrechneigung und das Verschleißverhalten insbesondere im Hinblick auf Fremdpartikel (z.B. Reste von Knochenzement), die zwischen die artikulierenden Flächen geraten, noch verbesserungsbedürftig.

Um ein besseres Anwachsverhalten der Polyäthylenpfannen ohne Verwendung von Knochenzement zu erreichen, wurden mit gutem Erfolg im Tierversuch Beschichtungen aus Al_2O_3 und Glaskeramik getestet. Des Weiteren werden ebenfalls mit guten Resultaten in der klinischen Praxis UHMWPE-Hüftgelenkpfannen, die mit Reintitan beschichtet sind, eingesetzt.

2.3.2 Polymethylmethakrylat

PMMA wird unter Bezeichnungen wie Plexiglas (Röhm/Darmstadt), Palacos (Kulzer/Bad Homburg), CMW (CMW Laboratories/Blackpool-GB), Simplex (North Hill Plastics/London) oder Sulfix-6 (Gebr. Sulzer/Winterthur) vertrieben.

Dieser thermoplastische Kunststoff weist eine hohe Festigkeit auf, ist aber auch recht spröde:

Dichte [Mg/m ³]	1,2
Temperaturgrenze [K]	373
E-modul [GPa]	≈ 3
Zugfestigkeit [MPa]	≈ 70
Bruchdehnung [%]	2-7
Druckfestigkeit [MPa]	75-144

Tab. 2.26: Eigenschaften von PMMA (Williams und Roaf 1973)

Obige Angaben können je nach Hersteller variieren. Noble (1983) hat für verschiedene, gängige Polymethylmethakrylate die mechanischen Eigenschaften, Polymerisationszeiten etc. verglichen.

Plexiglas war schon von den Brüdern J. und R. Judet um 1950 zum Hüftkopfersatz verwendet worden. Doch "sowohl aus mechanischen als auch biologischen Gründen waren die Stielprothesen aus Polymethylmethakrylat mit ihrem eingegossenen Stahlstift nicht in der Lage, sich in den Körper zu integrieren" (Oest et al. 1975).

Eine der Hauptanwendungen dieses thermoplastischen Kunststoffes ist der Einsatz als Knochenzement zur Implantatfixierung, wodurch eine frühere Belastung durch den Patienten ermöglicht wird. Durch den Knochenzement wird die Verankerungsfläche des Implantats im Knochen wesentlich vergrößert und somit eine bessere Kraftübertragung ermöglicht. Mehr als 80 % aller Gelenkendoprothesen werden mit Knochenzement verankert. Diese Zahl steigt bei Reoperationen auf fast 100 % (Eyerer 1986).

Im Gegensatz zu anderen Kunststoffen, die in polymerisiertem Zustand bezogen werden, wird PMMA als Polymerpulver und Monomerflüssigkeit geliefert. Erst kurz vor Befestigung der Prothese werden diese Komponenten gemischt und härten innerhalb von etwa zehn Minuten in vivo aus.

Neben Vorteilen wie guter Körperverträglichkeit und Handhabbarkeit, der Möglichkeit, Antibiotika zuzumischen, etc. bietet diese Verarbeitungsform auch diverse Nachteile. So kann die Polarisationswärme (313-343 K) Schädigungen des umgebenden Gewebes verursachen und die Qualität ist nicht immer genau reproduzierbar. Durch Schwindung wird die Adhäsion beeinträchtigt. Versprödung und Flüssigkeitsaufnahme beeinträchtigen die mechanischen Eigenschaften. Ein umstrittenes Problem stellt auch die toxische Wirkung nicht auspolymerisierter Monomere dar (de Wijn et al. 1981, Park 1983).

Verbesserungsvorschläge verschiedener Autoren sehen Verstärkung durch Kohlenstoff- oder Glasfasern wie auch die Mischung mit Calciumphosphat, Hydroxylapatit, Bioglass oder Knochenpartikeln vor (Eyerer 1986).

2.3.3 Polytetrafluoräthylen

Dieses Material ist auch unter den Namen Teflon (DuPont) oder Hostaflon (Hoechst) bekannt und wurde zunächst als Hüftgelenkpfanne eingesetzt. Trotz niedriger Reibungskoeffizienten waren die Verschleißraten jedoch unakzeptabel hoch, so daß Teflon für diese Anwendung bald ausschied. Es hat sich jedoch bis heute im Bereich des Gefäßersatzes und als Mantelmaterial für Elektroden bewährt. Die chemische und thermische Stabilität des Materials ist sehr gut. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 2.27 zusammengestellt.

Dichte [Mg/m ³]	≈ 2,2
Temperaturgrenze [K]	≈ 473
E-modul [GPa]	≈ 0,5
Zugfestigkeit [MPa]	10-30
Bruchdehnung [%]	200-400
Druckfestigkeit [MPa]	4,2-11,7

Tab. 2.27: Eigenschaften von Polytetrafluoräthylen (Williams und Roaf 1973, Leininger und Bigg 1986)

2.3.4 Polyurethan

Polyurethane haben sich als recht thromboseresistent erwiesen und kommen deshalb u.a. im Bereich der Herz- und Gefäßchirurgie (z.B. künstliches Herz) zum Einsatz. Die Eigenschaften dieser Werkstoffe lassen sich in einem weiten Bereich variieren und ändern sich mit dem Grad der Vernetzung.

Dichte [Mg/m ³]	1,05-1,5
E-modul [GPa]	0,07-6,9
Zugfestigkeit [MPa]	1-69
Bruchdehnung [%]	10-1000
Druckfestigkeit [MPa]	138

Tab. 2.28: Eigenschaften der Polyurethane (Leininger et al. 1986)

Die Implantate könne sowohl durch Gießen, Spritzgießen oder Extrudieren hergestellt werden.

2.3.5 Polyäthylenterephtalat

Auch Polyäthylenterephtalat wurde schon in der Orthopädie für Hüftgelenkpfannen und -kugeln verwendet, doch schon nach wenigen Jahren "negativer, klinischer Erfahrung...wieder aufgegeben" (Semlitsch und Willert 1981). Hauptsächlich kommt es als Nahtmaterial und bei Gefäßprothesen (King et al. 1981) zum Einsatz. Hier wird es beispielsweise unter der Bezeichnung Dacron (DuPont) oder Ethibond (Ethicon) vertrieben.

Dichte [Mg/m ³]	1,38
E-Modul [GPa]	1,2-6,5
Bruchfestigkeit [MPa]	510-1060
Bruchdehnung [%]	8-42

Tab. 2.29: Eigenschaften von Polyäthylenterephtalat (Leininger u. Biggs 1986, Casey u. Lewis 1986)

2.3.6 Polydimethylsiloxan

Dieses Material wird als 'medical grade' Silastic oder Silikon für Implantatzwecke verwendet. Die biologische Verträglichkeit ist gut (Habal 1984), das Implantat wird von einer Bindegewebsschicht umgeben. Diese

Schicht kann allerdings bei der Implantation in Weichgewebe eine sphärische Kontraktion des Materials bewirken. Dies führt besonders in der plastischen Chirurgie zu Komplikationen. Silikonkautschuk weist zwar nur mäßige mechanische Eigenschaften auf (Tabelle 2.30), verfügt jedoch über eine gute chemische Beständigkeit.

Dichte [Mg/m ³]	1-1,15
E-modul [GPa]	bis 0,01
Zugfestigkeit [MPa]	2,4-7
Bruchdehnung [%]	100-700

Tab. 2.30: Eigenschaften von Silikonkautschuk (Leininger et al. 1986)

Die Temperaturbeständigkeit reicht bis etwa 423 K. Für Gefäßprothesen ist das Material nur wenig geeignet (van Noort und Black 1981).

2.3.7 Polyoxymethylen

Polyoxymethylen oder Polyacetal wird als Homopolymer (z.B. Delrin-150/DuPont) oder Copolymer (Hostaform C/Hoechst) geliefert. Es zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften, aber nur eine beschränkte chemische Beständigkeit aus. Die Reibungs- und Verschleißigenschaften

	Homopolymer	Copolymer
Dichte [Mg/m ³]	1,45	1,41
E-modul [GPa]	3	2,8
Zugfestigkeit [MPa]	70	65
Bruchdehnung [%]	bis 75	bis 100
Grenzbiegespannung [MPa]		120
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]		0,22
Ausdehnungskoeffizient [K ⁻¹]		≈ 0,9·10 ⁻⁴

Tab. 2.31: Eigenschaften vom Polyoxymethylen (Williams u. Roaf 1973, Eyerer 1986)

sind sehr gut und empfehlen das Material für den Gelenkersatz. So wird

POM in der Hüftgelenkendoprothetik mit Erfolg eingesetzt (Eyerer 1986), wobei jedoch "eine kritische Analyse von Langzeitergebnissen nötig" ist.

2.3.8 Nylon

Auch die Polyamide oder Nylons sind bevorzugte Nahtmaterialien. Wie beim Polyäthylenterephthalat handelt es sich um nicht absorbierbares Nahtmaterial. Allerdings nimmt Nylon Wasser auf und bei längeren Implantationszeiten muß mit einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften gerechnet werden. Für gegossene Nylon Polymere geben Williams u. Roaf (1973) die in Tabelle 2.32 zusammengestellten Eigenschaften an. Bei aus Polyamiden gesponnen Fasern liegen die Festigkeiten deutlich höher (Leininger et al. 1986)

	Nylon (gegossen)	Nylon Fasern
E-Modul [GPa]	1,3-2,8	
Zugfestigkeit [MPa]	55-85	300-600
Bruchdehnung [%]	90-300	18-45

Tab. 2.32: Eigenschaften von Nylon

Die Dichte beträgt etwa $1,14 \text{ Mg/m}^3$. Die maximalen Einsatztemperaturen liegen bei etwa 373 bis 403 K.

2.3.9 Polypropylen

In der Hauptsache wird Polypropylen aufgrund der guten Festigkeitseigenschaften als Nahtmaterial verwendet. Von der Struktur her ist es dem Polyäthylen ähnlich. Das Material zeigt eine hohe Ermüdungsfestigkeit, setzt sich aber im Gelenkersatz gegenüber UHMWPE nicht durch (Hastings 1981). Ein Einsatz in Kombination mit Polyäthylen wäre zur Verbesserung des Kriechverhaltens denkbar. Für die meisten Anwendungen in der plastischen Chirurgie ist das Material zu steif und zu hart.

Dichte [Mg/m ³]	0,91
E-modul [GPa]	1,5
Zugfestigkeit [MPa]	30-40
Bruchdehnung [%]	bis 500

Tab. 2.33: Eigenschaften von Polypropylen (Williams u. Roaf 1973)

Für Nahtmaterial geben Leininger et al. (1986) eine Zugfestigkeit von 590-620 MPa und eine Bruchdehnung von 17-20 % an.

2.3.10 Hydrogel

Hydrogele haben eine große Bedeutung bei Kontaktlinsen erlangt. Sie zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, große Mengen Wasser aufnehmen zu können. Zu dieser Gruppe zählt beispielsweise Polyhydroxyethylmethacrylat (PolyHEMA). In trockenem Zustand ist es ein recht steifes, hartes Material, nach Aufnahme von Wasser wird daraus ein elastisches Gel. Es besteht normalerweise zu ungefähr 40 Gew.% aus Wasser, je nach Herstellungsverfahren können zwischen 3 und 90 % eingestellt werden. PolyHEMA ist in nassem Zustand durchsichtig und sehr biegsam, läßt sich aber in trockenem Zustand gut maschinell bearbeiten.

2.3.11 Verträglichkeit von Polymeren

Wie bereits erwähnt sind Kunststoffe in der Regel weniger anfällig für Degradation als Metalle. Sie werden beispielsweise von Salzlösungen, die bei Metallen in hohem Maße korrosionsfördernd wirken, normalerweise nicht angegriffen (Williams 1982b). Nicht zuletzt aufgrund der hohen Beständigkeit kommt es zu einem verbreiteten Gebrauch von Kunststoffen in der Industrie, Haushalten etc.. Dennoch sind alle Polymere - zwar unter unterschiedlichen Bedingungen und mit unterschiedlicher Reaktionskinetik - der Degradation unterworfen.

Williams (1982) unterscheidet zwei Mechanismen der Degradation. Beim ersten Typ kommt es infolge von Energieabsorption zum Aufreißen der kovalenten Bindungen und damit zur Bildung freier Radikale. Dies kann bei erhöhten Temperaturen, unter mechanischer Beanspruchung oder durch Strahlung geschehen. In Sauerstoffatmosphäre tritt dann leicht thermische Oxidation auf. Diese Zustandsbedingungen liegen nicht in der physiologischen Umgebung vor, sollten jedoch bei Produktion, Lagerung und Sterilisation von Implantaten berücksichtigt werden.

In vivo kann es zum zweiten Degradationsmechanismus, der Hydrolyse, kommen. Hierfür sind besonders die durch Kondensationsreaktionen entstandenen Kunststoffe anfällig, da die Hydrolyse den umgekehrten Prozeß der Polykondensation darstellt. Bei den Biowerkstoffen sind einige Polyamide wie Nylon, Polyäthylenterephthalat und bestimmte Polyurethane in diesem Punkt empfindlich.

Die hydrolytische Instabilität verschiedener Kunststoffe kann allerdings auch für bestimmte Anwendungen genutzt werden. So ermöglicht sie beispielsweise die Herstellung von abbaubaren Polymeren für resorbierbares Nahtmaterial, für Implantate zur kontrollierten Medikamentenfreisetzung oder für Kleber.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen verursachen die erwähnten Kunststoffe keine Schädigungen des umliegenden Gewebes. Auf die Auswirkungen der exothermen Polymerisation des PMMA und die Toxizität der nicht polymerisierten Monomere wurde hingewiesen. Auch die Verschleißprodukte werden in der Regel gut toleriert. Bei Teflon, das normalerweise zu den inertesten Kunststoffen zählt, können diese Partikel Reizungen des Gewebes verursachen.

2.4 Verbundwerkstoffe

Zur Kompensation der am Beginn dieses Kapitels geschilderten Nachteile (Dualismus der biologischen und mechanischen Eigenschaften), versucht man - wie in anderen Anwendungsbereichen - die günstigen Eigenschaften verschiedener Werkstoffgruppen in Verbundwerkstoffen zu kombinieren. Für die Blowerkstoffe bedeutet das eine Kombination aus einer im biologischen Sinn gut verträglichen Implantatoberfläche, die leider vielfach nur ungenügende mechanische Eigenschaften aufweist, mit einem der jeweiligen Anwendung entsprechend belastbaren Grundkörper. Neben diesen Schichtverbunden sind auch faserverstärkte und mehrphasige gesinterte Blowerkstoffe möglich. Durch eine geeignete Wahl der Konzentration, Form und Orientierung der Phasen lassen sich die Eigenschaften des Implantates in einem weiten Bereich einstellen.

Zu diesem Komplex existiert eine Reihe von Veröffentlichungen, die hier nicht alle vorgestellt werden können. Ducheyne und Hench (1980) berichten von Bioglass, das durch Stahlfasern (316L) verstärkt wurde. Es ergab sich eine Festigkeitssteigerung gegenüber dem reinen Bioglass um das sieben- bis achtfache:

Faserdurchm.	Faseranteil	Testverf.	Fließgrenze	Bruchfestigk.
[μm]	[Vol. %]		[MPa]	[MPa]
50	45	Zugversuch	78,3	91,9
		3-Pkt. B.vers.	167,6	290,4
100	60	Zugversuch	73,3	97,9
		3-Pkt. B.vers.	162,9	333,9

Tab. 2.34: Festigkeit von 316L Stahlfaser verstärktem Bioglass
(Ducheyne 1985)

Auch wurden Bioglass Beschichtungen auf metallischen Hüftprothesen im Tierversuch getestet. Nicht in allen Fällen war das Bindungsverhalten zwischen dem Gewebe und dem Implantat zufriedenstellend. Ducheyne (1985) begründet das Versagen mit schlechten biomechanischen Bedingungen. Ein weiteres Problem stellt das Abplatzen der Bioglass Schicht vom Metallschaft dar.

Beschichtungen von Bioglass auf Al_2O_3 ergaben zunächst ein schlechtes

Einwachsverhalten, da durch Diffusion von Al die Zusammensetzung des Glases geändert und das Bindungsverhalten zum Knochen beeinträchtigt wurde. Ein geändertes zweistufiges Beschichtungsverfahren ergab wesentlich bessere Resultate. Es wurden zwei Glasschichten aufgebracht, von denen die erste durch Diffusion verändert wurde und die zweite eine Knochenbindung herbeiführte.

Weitere Versuche zur Beschichtung von Hüftgelenkschäften mit bioaktiven Werkstoffen, durch die man langfristig den Knochenzement zu ersetzen hofft, umfassen auch die Paarung Titan-Glaskeramik (Barth u. Hero 1986). Durch eine Molybdän Zwischenschicht (0,05-0,10 mm) konnte die Haftung zwischen Schicht und Grundkörper wesentlich verbessert werden. Die Autoren führen diese Tatsache auf eine erhöhte Rauigkeit der Mo-Schicht und chemische Bindung mit der Glaskeramik zurück.

Wisbey et al. (1987) beschichteten eine Co-Cr-Mo Legierung mit TiN zur Erhöhung der Korrosions- und Auslaugbeständigkeit.

Viele Autoren beschäftigen sich auch mit porösen Schichten. Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß, falls es sich um inertes Material handelt, ab einer Porengröße von etwa 50 µm Bindegewebe, ab etwa 100 µm Porengröße Knochengewebe in die Hohlräume einwächst. Ducheyne (1986) empfiehlt für Implantate eine minimale Porengröße von 150 µm. Es sollte nur in der ersten Zeit nach der Implantation eine Ruhigstellung erreicht werden, um Mikrobewegungen zwischen Implantat und Knochen zu vermeiden. Als poröses Schichtmaterial wurden u.a. UHMWPE (Klawitter et al. 1976) oder Proplast (Homsy et al. 1972, Halstead et al. 1979) untersucht. Bei Proplast handelt es sich um kohlenstoffaserverstärktes Teflon mit Porositäten bis zu 80 % und Porengrößen von ungefähr 200 µm.

Andere Konzepte sehen aufgesinterte Metalldrähte oder -kugeln zur Erzeugung von porösen Schichten vor. Abbildung 2.25 zeigt als Beispiel Komponenten einer Kniegelenkprothese der Fa. Johnson & Johnson.

Auf die Möglichkeiten der Beeinflussung von mechanischen Eigenschaften bei Verbundwerkstoffen hat Ondracek (z.B. 1978, 1985) in zahlreichen Veröffentlichungen hingewiesen. Die wesentlichen Parameter hierbei sind Konzentration, Form und Orientierung der eingelagerten Phase(n).

Klinische Versuche, beispielsweise zur Anpassung des E-Moduls von Implantaten, sind angelaufen (Bonfield 1987). Da die E-Moduln der bislang verwendeten Metalle und Legierungen deutlich über dem des menschlichen

Knochens (10–25 GPa) liegen, kann daraus ein 'stress shielding'-Effekt resultieren (siehe Kap. 3.1.1.5). Ein Hydroxylapatit-Polyäthylen Verbundwerkstoff, bei dem je nach Anwendungsfall unterschiedliche Phasenkonzentrationen und damit unterschiedliche Elastizitäts- und Festigkeitswerte gewählt werden, könnte das Problem lösen.

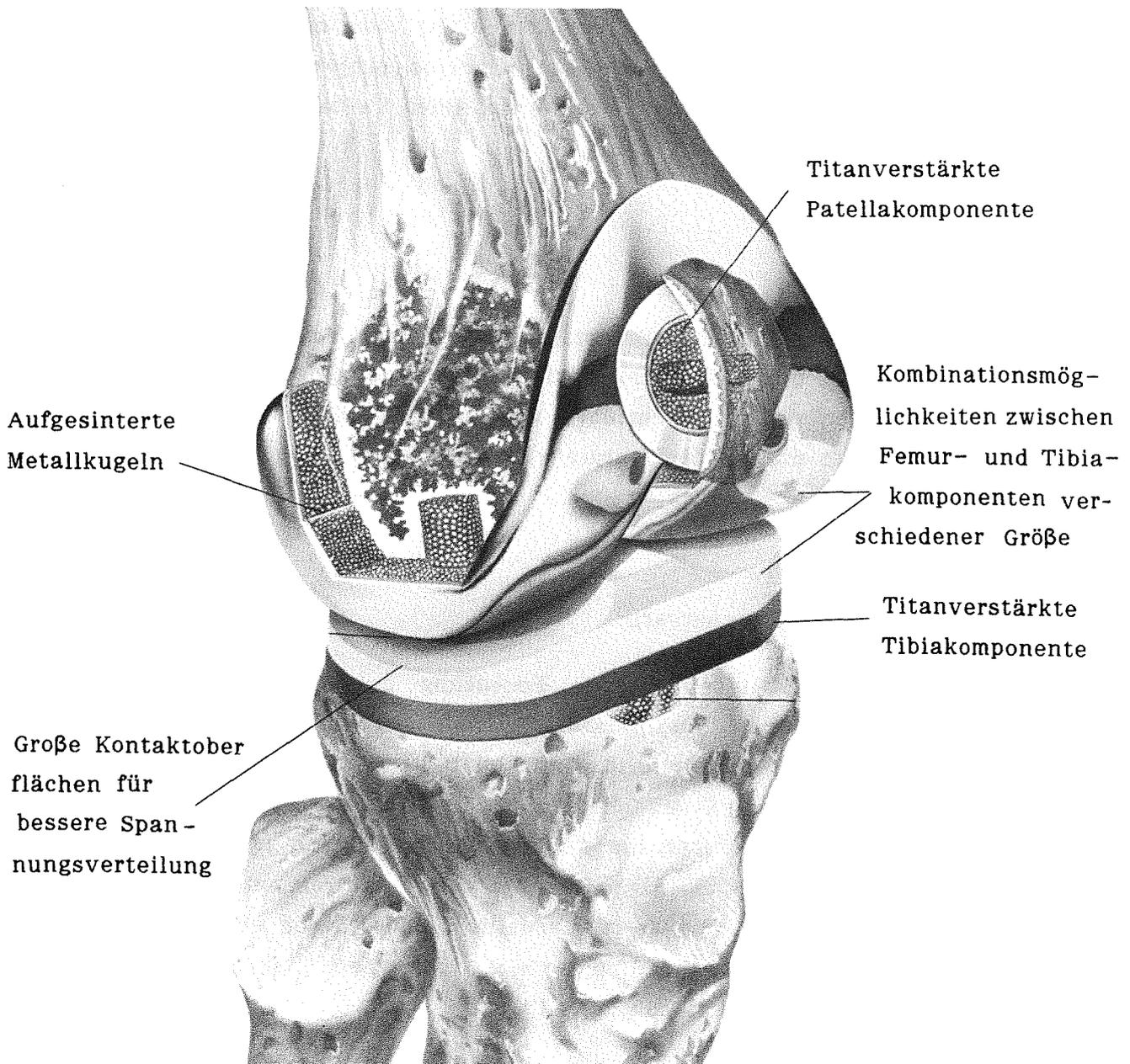


Abb. 2.25: Aufgesinterte Titankugeln an Kniegelenkprothese (Johnson & Johnson)

3. Anwendungen von Biowerkstoffen in der Medizin

In diesem Kapitel werden Anwendungen mit den eben vorgestellten Werkstoffen in der Medizin aufgelistet. Diese Aufzählung kann bei der enormen Zahl der auf diesem Gebiet schon erschienen Veröffentlichungen keineswegs vollständig sein. Es soll in der vorgenommenen Ordnung auch keine Bewertung oder Rangfolge der Bedeutung der möglichen Einsätze vorgenommen werden. Allenfalls ergibt sich eine subjektiv vorgenommene Ordnung nach der Zahl der dem Autor vorliegenden Texte.

3.1 Chirurgie

Den größten Bereich für den Einsatz von Biowerkstoffen stellt sicherlich die Chirurgie dar. Die Anwendungsmöglichkeiten sind so vielfältig, daß sie in diversen Unterkapiteln beschrieben werden, wobei die Bereiche Gelenk- und Knochenersatz und Gefäßchirurgie wohl die wesentlichen sind.

3.1.1 Gelenk- und Knochenersatz

Diese Implantate haben eine große Bedeutung bei der Versorgung von Unfallopfern aber auch als letzter Ausweg bei der Behandlung von degenerativen Gelenkerkrankungen (Hüftkopfnekrose, Koxarthrose, Zustand nach Arthrodesse usw.). Beim Gelenkersatz handelt es sich um typische Langzeitimplantate mit entsprechend hohen Anforderungen an mechanische, korrosive und biologische Eigenschaften. Die zahlreichen Gelenke im menschlichen Körper, für die es mittlerweile Endoprothesen gibt, werden im folgenden in drei Gruppen unterteilt behandelt: Hüftgelenkersatz, Kniegelenkersatz und Ersatz sonstiger Gelenke.

3.1.1.1 Hüftgelenkersatz

Beim Hüftgelenk handelt es sich um ein stark beanspruchtes Teil des menschlichen Körpers. Es wird mit ein bis drei Millionen Lastwechseln pro

Jahr beansprucht. Am Schenkelkopf treten beim normalen Gang Kräfte bis zum 4,5-fachen des normalen Körpergewichtes auf und bei einer normalen Ganggeschwindigkeit gleiten die Gelenkflächen mit einer Geschwindigkeit von etwa 5-10 cm pro Sekunde gegeneinander (Ungethüm 1978). Hinzu kommt der Einfluß der physiologischen Umgebung auf den Werkstoff. Vom Implantat wünscht man sich unter diesen Prämissen ein störungsfreies Funktionieren während mehrerer Jahrzehnte. Es ist verständlich, daß diese Anforderungen nur schwer zu erfüllen sind.

Die Geschichte des Gelenkersatzes reicht zurück bis zur Knieprothese von Gluck im Jahre 1890. Weitere Meilensteine waren die Entwicklung einer zwischen Pfanne und Kopf implantierten Kappe aus Glas oder Bakelit von Smith-Petersen (1923) und der erste totale Gelenkersatz aus rostfreiem Stahl von Wiles im Jahre 1938. Die Brüder Judet setzten 1946 sogenannte Stiftendoprothesen aus Acrylharz ein, die jedoch wie die früheren Versuche u.a. aufgrund zu starken Verschleisses scheiterten. Den Durchbruch erzielte Anfang der sechziger Jahre Charnley mit der Verwendung von PMMA als Knochenzement und der Einführung des 'low friction principle' (Ungethüm 1978, McKee 1982). Als Pfannenmaterial wählte Charnley wegen der niedrigen Reibungskoeffizienten zunächst PTFE. Der Abrieb erwies sich jedoch als unakzeptabel hoch, so daß es bald durch Polyäthylen ersetzt wurde.

Seitdem entwickelten verschiedene Teams eine fast unübersehbare Zahl an Prothesen bzw. Prothesenformen. Semlitsch (1980) hat die wichtigsten Vertreter zusammengestellt:

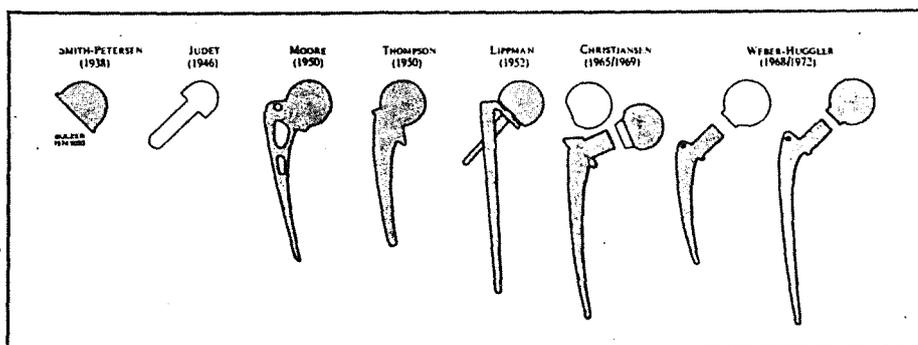


Abb. 3.1: Entwicklung von Hüftkopfendoprothesen (1938-1972)

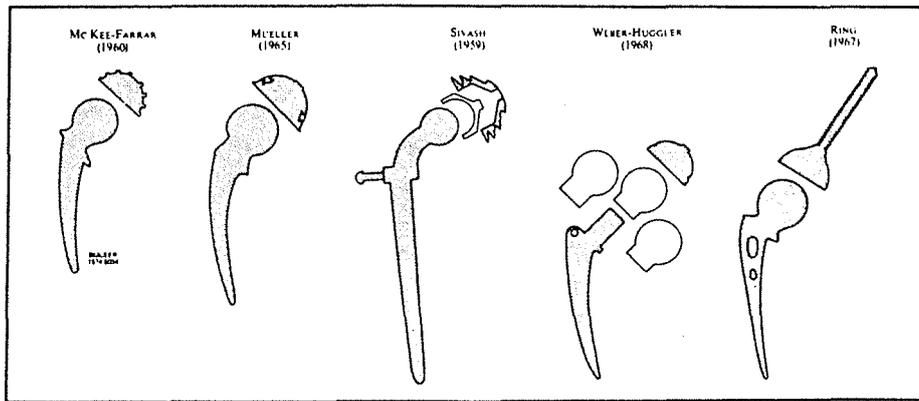


Abb. 3.2: Entwicklung von Totalhüftendoprothesen mit Metallpfannen (1960-1968)

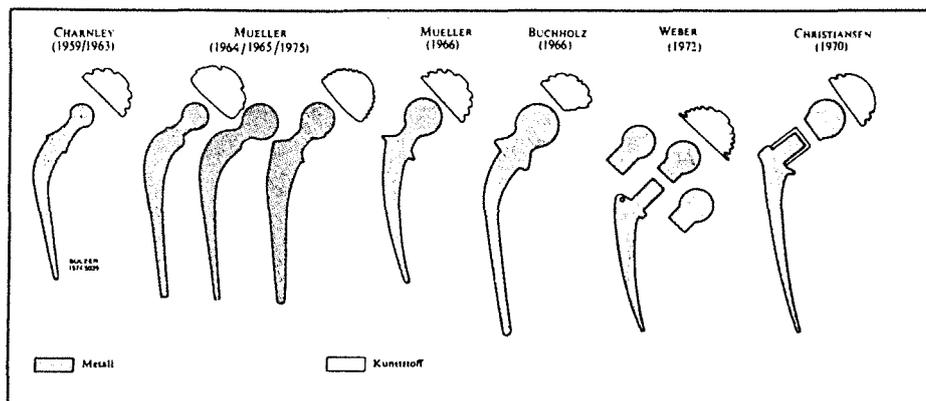


Abb. 3.3: Entwicklung von Totalhüftendoprothesen mit Kunststoffpfannen (1959-1975)

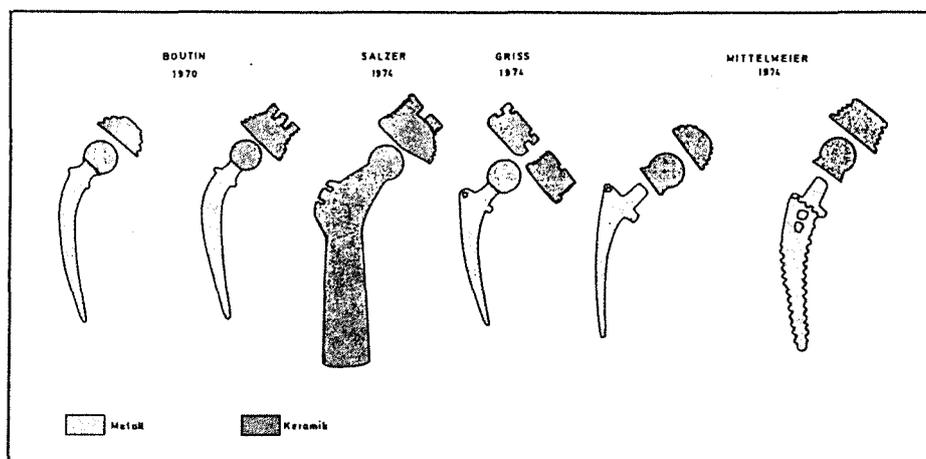


Abb. 3.4: Entwicklung von Totalhüftendoprothesen mit Pfannen und Kugeln aus Aluminiumoxidkeramik (1970-1974)

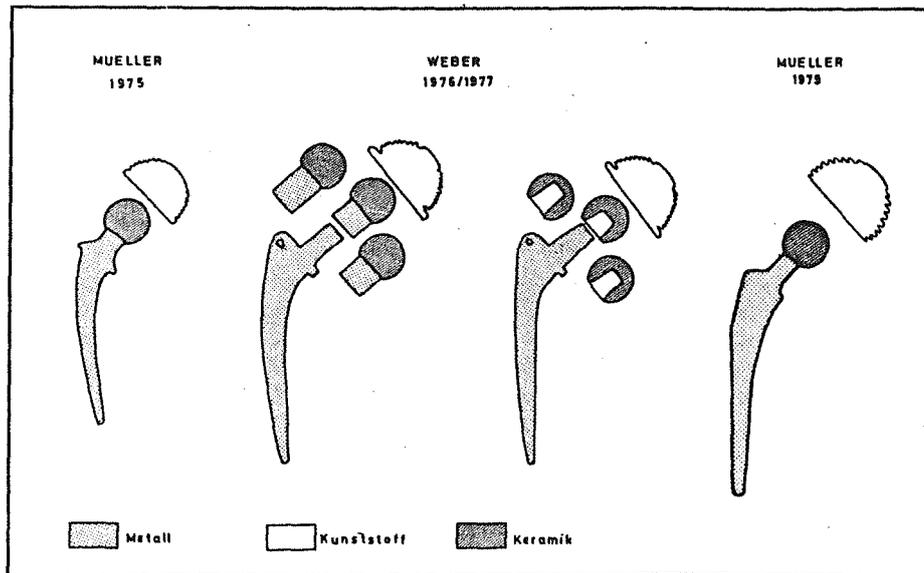


Abb. 3.5: Entwicklung von Totalhüftendoprothesen mit Kunststoffpfannen und BioloX Keramikkugeln (1975-1979)

Die Beurteilung all dieser Konzepte erweist sich als schwierig, da oft gute Resultate mit bestimmten Prothesentypen, die an einer Klinik erzielt worden sind, von anderen nicht bestätigt werden können. Auch Fallzahlen, Bewertungsschemata und Beobachtungszeiträume sind häufig unterschiedlich.

Metallpfannen haben sich bei Totalhüftendoprothesen jedoch wegen der zu hohen Verschleißrate nicht bewährt. Bei den Paarungen aus Aluminiumoxid, die zwar initial gute Verschleißigenschaften zeigen, konnte es zu sehr hohen Flächenpressungen kommen, die dann zu Materialschädigungen führten.

Doch selbst bei Prothesentypen und Materialpaarungen, die heute als ungünstig gelten, gibt es Fälle, in denen das Implantat über zehn und mehr Jahre problemlos funktionierte (z.B. McKee 1982).

Der gängigste Prothesentyp ist heute eine Kombination aus einem Metallschaft mit einer über eine Steckverbindung befestigten Keramikkugel aus Aluminiumoxid, die in einer Pfanne aus UHMWPE läuft. Aus biomechanischen Gründen wird meist eine Geradschaftprothese gewählt.

Auch die Frage, ob der Prothesenschaft oder die Hüftgelenkspfanne einzementiert werden soll oder zementlos fixiert wird oder das eine zementiert und das andere nicht zementiert wird, scheint noch nicht abschließend geklärt. Es muß ohnehin von Fall zu Fall in Abhängigkeit

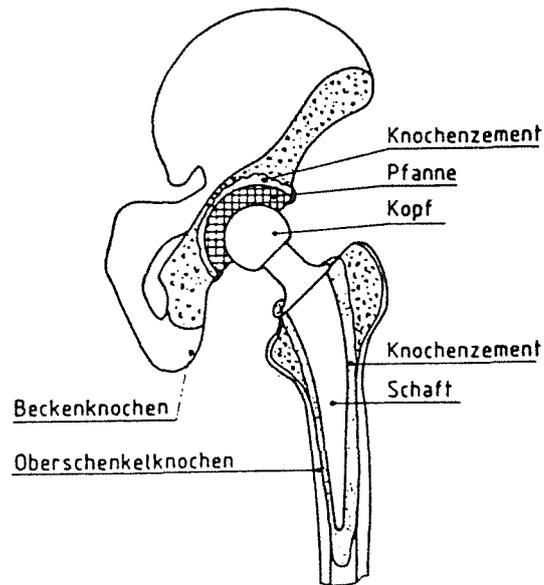


Abb. 3.6: Schema einer implantierten Totalhüftendoprothese (Eyerer 1986)

des Alters, Allgemeinzustandes, Aktivität etc. des Patienten die Indikation gestellt werden. In der Regel wird bei älteren Patienten eine zementierte Prothese gewählt, um eine frühe Mobilisation zu erreichen. Abbildung 3.7 zeigt am Querschnitt eines präparierten Oberschenkelknochens die Verzahnung des Zements mit der Knochenpongiosa.

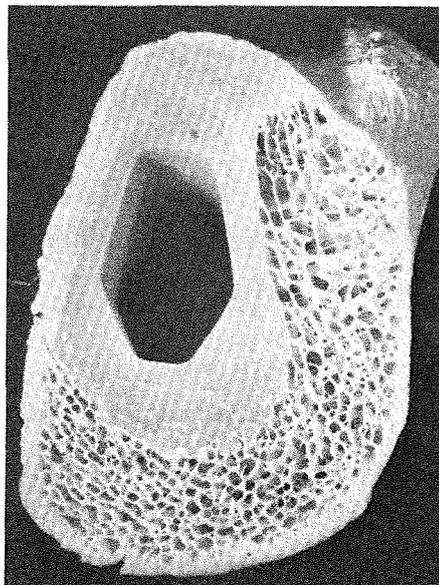


Abb. 3.7: Querschnitt eines Oberschenkelknochens nach Einzementierung eines Hüftprothesenschafte (Semlitsch 1980)

Der Knochenzement gewährleistet eine gute Kraftübertragung zwischen

Prothese und Knochen. Doch sind damit auch einige Nachteile verbunden. Neben den schon erwähnten Möglichkeiten der Gewebeschädigung durch Polymerisationswärme oder Monomerabgabe können Blutbeimischungen oder Poren die Festigkeit erheblich herabsetzen. Auch wird das Material im Laufe der Zeit spröder (Zweymüller 1986). Katastrophal wirken sich bezüglich der Verschleißrate Zementreste aus, die am Pfannenrand abgebrochen und in das Gelenk geraten sind. Hinzu kommt bei eventuellen Reoperationen, daß mit dem Zement mehr Knochenmaterial ausgeräumt werden muß.

Aus diesen Gründen ist in einigen Kliniken eine Tendenz zur zementlosen Implantation zu beobachten, wobei dies häufiger bei der Pfanne als bei der Schaftkomponente der Fall ist. Alternativ werden die Oberflächen mit verschiedenen bioaktiven Werkstoffen beschichtet und/oder mit Metallkugeln oder -netzen versehen.

Am Beispiel der Hüftgelenkpfanne wird nochmal die Vielfalt der möglichen Prothesentypen deutlich. Gebauer (1987) untersucht 13 gängige Pfannen, sowohl starre Pfannen (Metal-backed oder Keramik Pfannen) wie auch Pfannen, die eine Co-Deformation mit dem Becken zeigen. Abbildung 3.8 gibt einen Überblick der Modelle:

	Querschnittsform	Bodenöffnung	Außendurchmesser (mm)	Größen
Keramik:				
- Griss	zylindrisch	-	52-64	4
- Autophor	konisch	-	52-68	4
Polyäthylen:				
- Morscher	halbrund	-	40-68	25
- Endler	konisch	-	52-72	7
- Gersthof	halbrund	-	51-60	4
Metal/PE:				
- PM	konisch	mittel	50-62	4
- Mecring	squärisch	groß	46-70	7
- SKT	squärisch	klein	46-66	6
- Typ V	squärisch	mittel	48-60	7
- Lord	squärisch	mittel	42-62	6
- Judet	zylindrisch	-	40-64	7
- Thomas	halbrund	-	52-68	5
- PCA	halbrund	-	46-64	7+7

Abb. 3.8: Geometrie häufig eingesetzter Hüftgelenkspfannen
(Gebauer 1987)

Bei der Metallverstärkung handelt es sich um Titan und Co-Cr-Legierungen.

Auch bei anderen Merkmalen ist kein einheitlicher Trend erkennbar. So schwankt die Gewindetiefe zwischen 2,5 und 4,5 mm und die Steigung zwischen 2,8 und 5,5 mm. Bei einigen wird das Gewinde vorgeschritten, andere sind selbstschneidend und wieder andere haben gar kein Gewinde. Eine eindeutige Präferenz für den einen oder anderen Pfannentyp läßt sich aber aus den vorliegenden Daten nicht ableiten.

Kritisch sind in jedem Fall Lockerungen durch Knochenresorption oder Überbeanspruchungen des Verankerungsschaftes. Letztere ergeben sich manchmal als Konsequenz aus dem Knochenabbau. Ermüdungsbrüche in dem nicht mehr fixierten Prothesenteil sind die Folge. Über derartige Schaftbrüche wurde bei Stahl-, gegossenen Co-Cr- und Reintitan-Implantaten berichtet. Durch Optimierung der Schaftquerschnitte und vor allem Werkstoffe mit höherer Dauerschwingfestigkeit (Co-Cr- und Ti-Schmiedelegerungen) hat sich die Situation gebessert. Abbildung 3.9 zeigt die Beanspruchungsmechanismen für die einzelnen Bereiche einer Prothese (Semlitsch 1980).

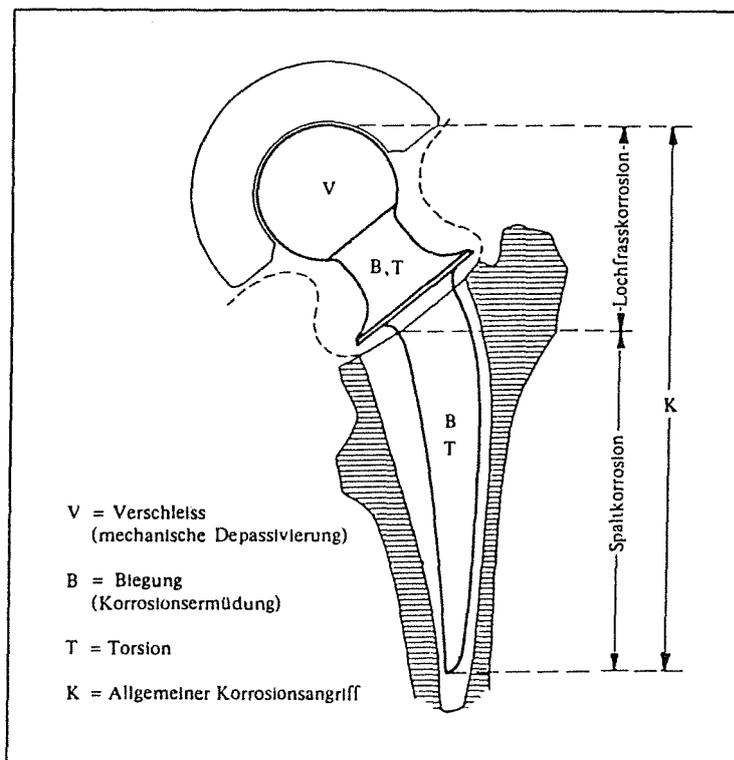


Abb. 3.9: Mechanische und korrosive Beanspruchung einer implantierten Hüftendoprothese

Als Mindestanforderungen für Werkstoffe in der Hüftendoprothetik nennt

Semlitsch folgende Werte:

Fließgrenze [MPa]	min. 500-650
Dauerschwingfestigkeit [MPa]	min. 400-450
Zugfestigkeit [MPa]	min. 650-1000
Bruchdehnung [%]	min. 10

Tab. 3.1: Mindestanforderungen für Werkstoffe in der Hüftendoprothetik

Die Knochenresorption wird neben möglichen Infektionen und der Menge an Verschleißprodukten von der biomechanischen Situation bestimmt. Das Wachstum des Knochens ist stark von seiner Belastung abhängig, der Knochen paßt sich in seiner Festigkeit ändernden Belastungen an. Sowohl eine zu hohe Belastung als auch eine zu starke Entlastung führen zu Knochenabbau. Insofern ist der korrekte Einbau der Prothese von außerordentlicher Bedeutung. Schon eine um wenige Grad zu starke, falsche Neigung kann mittelfristig zu Lockerungen führen.

Obwohl die Implantate - wie am Beispiel der Hüftgelenkpfannen zu sehen - in verschiedenen Größen und Abmessungen angeboten werden, ist dies nur ein Kompromiß, bei dem u.U. mehr Knochenmaterial 'geopfert' werden muß als nötig. Eine individuelle, den jeweiligen anatomischen Voraussetzungen angepaßte Lösung müßte mit CAD/CIM zu realisieren sein.

3.1.1.2 Kniegelenkersatz

Viele der oben ausgeführten Punkte gelten auch für die Kniegelenkprothesen mit dem Unterschied, daß es sich vom Aufbau und Bewegungsablauf um ein komplizierteres Gelenk handelt. Die auftretenden Roll- und Gleitbewegungen sind mit einer Prothese schwerer zu realisieren (Williams 1982a). Auch in diesem Bereich ist die Zahl der Prothesentypen hoch; Schreiber u. Suezawa (1981) berichten von über 500 (!) bislang "in der Weltliteratur" beschriebenen Knieendoprothesen. Die Entwicklung lief immer etwas langsamer und mit unbefriedigenderen Resultaten ab als bei Hüftgelenkimplantaten.

Prinzipiell können zwei verschiedene Prothesentypen unterschieden werden.

Einmal sind Femur- und Tibiateil durch ein Scharnier miteinander verbunden, wodurch nur einachsige Bewegungen übertragen werden. Bei Beugung des Gelenks treten aber auch rotatorische Kräfte auf, die "sich ..in Form von Zug- und Scherkräften an der Implantat-Lager-Grenze" auswirken (Friedebold u. Lambiris 1981). Um Lockerungen aus diesem Grund vorzubeugen, wurden scharnierlose, sogenannte Schlittenprothesen entwickelt, die eher dem menschlichen Kniegelenk entsprechen. Allerdings setzen sie - im Gegensatz zum Scharniergelenk - für eine genügende Stabilität einen intakten Bandapparat voraus. Abbildung 3.10 zeigt schematisch eine totale Rotations-Kniegelenkprothese "Endo-Modell" (Waldemar Link GmbH/Hamburg), während in Abb. 2.25 ein implantiertes Gelenk zu sehen ist.

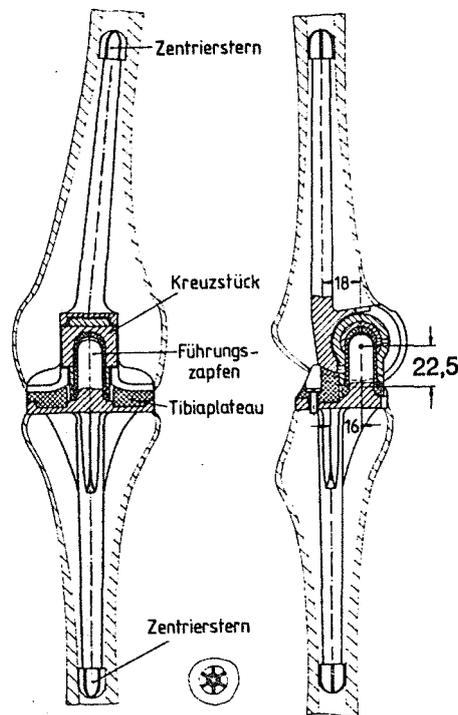


Abb. 3.10: Implantiertes Kniegelenk (Totale Rotations-Kniegelenkprothese "Endo-Modell" - W. Link GmbH/Hamburg)

Die oben erwähnten rotatorischen Kräfte, von Stallforth und Ungethüm (1985) auch als Körpermoment bezeichnet, ergeben sich aus dem gegenüber der Achse des Kniegelenks versetzten Lage des Körperschwerpunktes. Es kommt hierdurch zu einer erhöhten Belastung der medialen Kondylen. Im

häufig aus Polyäthylen bestehenden Tibiateil der Prothese resultieren daraus Spannungsgradienten, die nicht nur zu Lockerung, sondern in ungünstigen Fällen auch zum Bruch führen könnten. Deshalb wird diese Komponente meist metallverstärkt. Bei den hier wie auch im Femurteil verwendeten Metallen handelt es sich um rostfreie Stähle, Co-Cr- oder Ti-Legierungen.

Noch bedeutsamer als beim künstlichen Hüftgelenk ist beim Kniegelenk der korrekte Sitz der Prothese, insbesondere des Tibiaplateaus. Eine nur leichte Verkantung führt zu noch ungleichmäßiger Beanspruchung und zur Entstehung von Scherkräften, die sich auf die Grenzschicht übertragen. Eine unkorrekte Positionierung des Femurteils kann bei der Schlittenprothese zum Ermüdungsbruch führen (Friedebold und Lambiris 1981).

Es besteht in der letzten Zeit die Tendenz, nur einen Oberflächenersatz durchzuführen, indem "der Femurkondylenanteil mit einer Metallprothese überzogen" wird (Zweymüller 1986). Dabei wird versucht, zementfrei zu implantieren und keine Stielprothesen zu verwenden, um sich im Versagensfall Rückzugsmöglichkeiten zu erhalten.

3.1.1.3 Sonstige Gelenke

Für fast jedes andere Gelenk ist der endoprothetische Ersatz schon versucht worden, allerdings mit meist wesentlich geringerer Intensität. Es bestand auch nicht immer die Notwendigkeit zur Implantation eines künstlichen Gelenkes, da die Bewegungsfreiheit nicht so stark eingeschränkt ist wie beim Versagen des Hüft- oder Kniegelenkes. Außerdem ließen sich mit anderen Mittel, z.B. Arthrodeese des Sprung- oder Handgelenkes, zufriedenstellende Ergebnisse erzielen (Engelbrecht 1981). Unter konstruktiven Aspekten sind Ähnlichkeiten beispielsweise zwischen Schulter- und Hüftgelenk gegeben. Es steht aber weniger Knochenmaterial zur Verankerung der Prothese zur Verfügung. In der Regel werden für den Ersatz von Schulter, Fuß-, Ellenbogen- oder Handwurzelgelenken Kunststoffe, hauptsächlich Polyäthylen und die gleichen Legierungen wie im Hüftgelenkersatz verwendet. Fingergelenke allerdings sind heute in den meisten Fällen aus Silikonkautschuk (Williams 1982a).

Auf die einzelnen Prothesentypen und Erfahrungsberichte wird in diesem Zusammenhang nicht eingegangen. Gute Übersichten bieten hierzu beispielsweise Burri u. Rüter (1977a, 1977b) oder Spier et al. (1977).

3.1.1.4 Marknägel

Marknägel stabilisieren nach einem Bruch lange Röhrenknochen (Femur, Tibia) und ermöglichen damit eine Frühbelastung. Es sind lange metallische Implantate, die, in die Markhöhle eingebracht, ein Abscheren der Bruchstücke verhindern. Hierzu muß der Nagel eng am Knochen anliegen, beim Einbringen und Entfernen sind mitunter erhebliche Kräfte erforderlich. Aufgrund der einerseits nötigen festen Verankerung kann das Implantat andererseits Störungen bei der Blutversorgung des Knochens verursachen und wird in der Regel nach ein bis zwei Jahren wieder entfernt. Eine elegante Lösung bei Marknägeln stellt die Verwendung von Ni-Ti Memory Legierungen dar (Bensmann et al. 1981). Der Nagel wird vorverformt und "...mit Untermaß in den vorgebohrten Markraum eingeführt. Nach.. Erwärmung weitet sich das geschlitzte Rohr auf und legt sich überall an die Markraumwand an." Nach Abheilen der Fraktur zieht sich der Nagel bei Kühlung zusammen und kann so leichter entfernt werden.

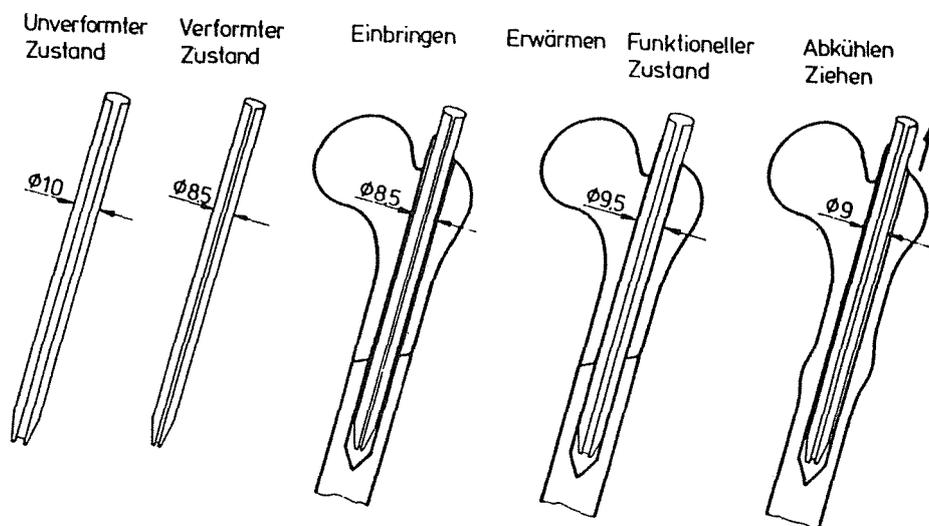


Abb. 3.11: Funktion eines Nickel-Titan Marknagels

3.1.1.5 Osteosyntheseplatten und -klammern

Auch diese Kurzzeitimplantate dienen der Fixierung des gebrochenen Knochens bis dieser nach der Heilung wieder über eine ausreichende Festigkeit verfügt. Im allgemeinen handelt es sich um metallische Implantate, wobei sowohl Implantate aus Stahl und Co-Cr Legierungen als auch Ti-Legierungen verwendet werden. Es existiert eine Vielzahl von Platten unterschiedlichster Art, Größe und Design, so daß von der Fingerchirurgie bis zum Hüftgelenk alle anatomischen Möglichkeiten abgedeckt sind. Als Beispiel sind in Abbildung 3.12 einige Platten gezeigt.

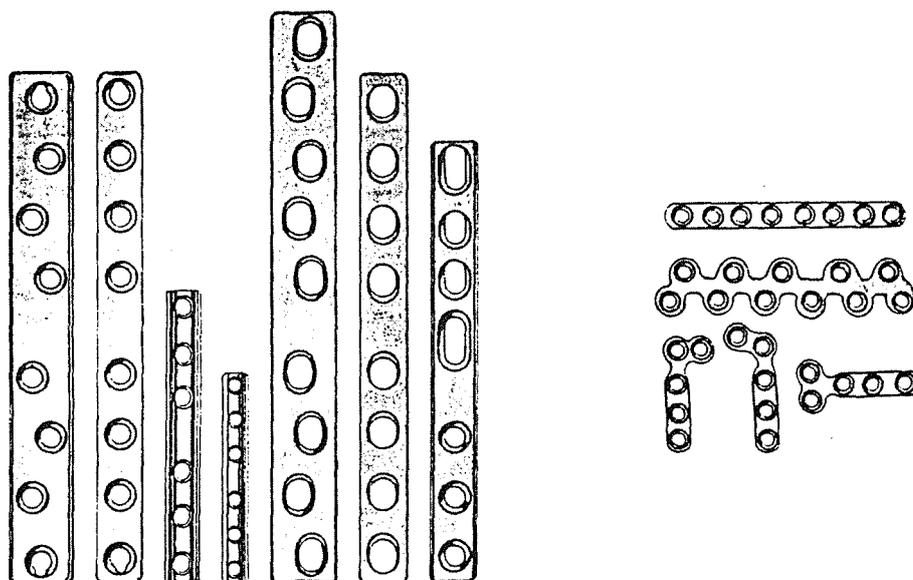


Abb. 3.12: verschiedene Osteosyntheseplatten (Willert u. Semlitsch)

Um eine gute Kompression der Knochenstücke zu gewährleisten, bieten sich auch Osteosyntheseklammern aus einer Memorylegierung an (Bensmann et al. 1982):

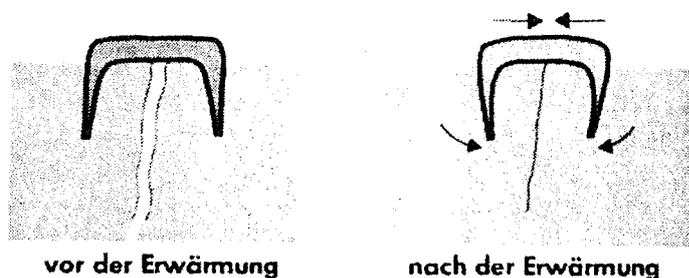


Abb. 3.13: Funktionsweise von Memoryklammern

Zur Befestigung der Platten am Knochen aber auch zur Befestigung einzelner Knochenfragmente untereinander werden verschiedene Arten von Schrauben angeboten. Sie unterscheiden sich u.a. danach, ob sie für kompakten (Kortikalisschrauben) oder spongösen (Spongiosaschrauben) Knochen geeignet sind, ob ein Gewinde vorgeschritten werden muß oder ob sie selbstschneidend sind. Um ein Abrutschen der Instrumente zu vermeiden, sollten sie mit Innensechskant oder Kreuzschlitz versehen sein. Auf die Tatsache, daß zur Vermeidung von Korrosion sowohl Schrauben und Platte als auch die Instrumente aus dem gleichen Material oder letztere geeignet beschichtet sein sollten, wurde schon früher hingewiesen.

Mattheck et al. (1986) haben Designänderungen an Platten und Marknägeln vorgeschlagen, um durch eine Reduzierung der Kerbspannungen eine höhere Ermüdungsfestigkeit zu erreichen.

Doch selbst bei gutem Design, guter Operationstechnik und guten Korrosionseigenschaften kann noch eine Reihe von Problemen auftreten. Das Wachstum des Knochens wird sehr stark von der Belastung, d.h. von den auf den Knochen wirkenden Spannungen beeinflusst. Bei zu hoher oder zu niedriger Last bildet sich der Knochen zurück. Deshalb kann sich ein großer Unterschied zwischen dem Elastizitätsmodul des Knochens und der Platte hemmend auf den Heilungsprozeß auswirken. Das Implantat überträgt in dem Fall den Hauptanteil, zumindest jedoch einen großen Anteil der aufgetragenen Last und der Knochen bildet nicht wieder die ursprüngliche Struktur und Festigkeit aus. Man spricht in diesem Fall von 'stress shielding'. Auch können an den Enden der Platte oder an den Verankerungen überhöhte Spannungen auftreten, die zum Bruch des Knochens führen. Woo (1981) berichtet von alternativen Implantaten aus kohlenstoffaserverstärktem Polymethylmethakrylatharz, mit denen im Tierversuch gute Ergebnisse erzielt wurden. Der Elastizitätsmodul liegt mit 10-40 GPa deutlich niedriger als bei sonst verwendeten Legierungen.

Andere Komplikationen können durch Bildung von Bindegewebe um das Implantat (führt zu Lockerung) oder Schädigung der Blutgefäße zur Versorgung des Knochens entstehen.

Eine weitergehende Diskussion der Knochenfixierung nach Frakturen erfolgt z.B. bei Uthoff (1980).

3.1.2 Bandersatz

Wenn nach einem kompletten Bänderriß die Enden nicht innerhalb relativ kurzer Zeit wieder zusammengenäht werden, neigen sie zur Atrophie. Zur Spätversorgung bieten sich bei den dann verkürzten Bändern die Verwendung von alloplastischem Material an. Klinisch wurden bislang verschiedene Materialien, hauptsächlich am Knie- und Sprunggelenk eingesetzt.

Trevira, ein gewebtes Polyesterband aus Polyäthylenterephthalat, weist "enorme Reißfestigkeit" auf (Contzen 1983). Die Bänder bestehen aus 60 Fäden mit jeweils 200 Einzelfilamenten. Für ein gewebtes Band von 10 mm Breite wurden Zugkräfte von über 3600 N und eine Bruchdehnung von 11,15% gemessen. Auch PTFE Gore-Tex wird als Dauerimplantat eingesetzt. An 6,5 mm breiten Bändern wurde eine Reißfestigkeit von 2770 N ermittelt (Bolton u. Buchman 1983).

Vielversprechende Resultate liefern Kohlenstofffasern. Burri et al. (1981) berichten über eine gute biologische Verträglichkeit und ein Verwachsen des Bindegewebes mit den Kohlenstofffasern. Die Verankerung des Materials am Knochen erfolgt unter einer Knochenschuppe oder durch einen Knochenkanal. Um eine ausreichende Elastizität zu gewährleisten, sind die Fasern unter einem Winkel von 43° miteinander verflochten. Die Reißfestigkeit hängt wie bei den anderen Werkstoffen auch von der Anzahl der in einem Band verwendeten Fasern ab. Sie beträgt bei einem Band aus 32 Strängen mit je 3000 Filamenten 2461 ± 238 N (Claes u. Neugebauer 1983). Dies ist etwa dreimal so hoch wie die Reißfestigkeit natürlicher Kniebänder. Allerdings unterliegen die Eigenschaften humaner Bänder erheblichen Schwankungen, die z.B. in unterschiedlichem Alter begründet sein können (Claes 1983).

3.1.3 Herz- und Gefäßchirurgie

Besonders in diesem Bereich bestehen hohe Anforderungen an die physiologische Verträglichkeit des Materials. Hierbei steht die Vermeidung von Thrombosen oder Embolien an erster Stelle. Es sind folgende Anwendungsgebiete für Biowerkstoffe zu unterscheiden: Herzklappenersatz, Gefäßersatz, künstliches Herz und Herzschrittmacher.

3.1.3.1 Herzklappenersatz

Ein Herzklappenfehler kann ein angeborener Defekt sein oder aber nach einer rheumatischen Erkrankung oder Entzündung auftreten. Von den vier Herzklappen sind am häufigsten die Mitralklappe und die Aortenklappe (linke Herzseite) betroffen. Sie sind dem höheren Druck ausgesetzt. Der Defekt besteht entweder in einer Verengung der Herzklappe (Stenose) oder einer Verschlussunfähigkeit (Insuffizienz). Im ersten Fall resultiert daraus ein verminderter Blutdurchfluß und ein Druckabfall, im zweiten Fall kommt es bei geschlossener Klappe zum Zurückfließen von Blut. Dies wird auch Pendelblut genannt.

Prinzipiell kommen für den Ersatz Bioprothesen, d.h. tierisches oder menschliches Gewebe, und alloplastisches Material in Betracht. Beide Alternativen werden in der Praxis angewandt. Der große Vorteil der Bioprothesen liegt in dem fast normalen Strömungsprofil und in der besseren Blutverträglichkeit. In der Regel ist bei diesen Implantaten keine Antikoagulation, d.h. medikamentöse Behandlung mit gerinnungshemmenden Mitteln, zur Reduzierung des Thrombose- oder Embolierisikos erforderlich. Schwachpunkt der Bioprothesen ist ihre Langzeitstabilität.

Die erste mechanische Herzklappe wurde 1954 eingesetzt (Williams u. Roaf 1973). Zu den wesentlichen alloplastischen Herzklappen zählen die in Abbildung 3.14 dargestellten Typen.

Lange Zeit wurde die Kugelprothese nach Starr-Edwards bevorzugt und sie stellt eine der erfolgreichsten Klappenprothesen dar. Die Kugel bestand zunächst aus Silikonkautschuk, das sich aber als zu wenig stabil erwies. Daraufhin wurden hohle Metallkugeln aus Titan, Co-Cr oder Graphit verwendet. Auch der Rahmen der Prothese besteht gewöhnlich aus Metall und wird wie die Kugel meist mit pyrolytischem Kohlenstoff beschichtet, um eine bessere Blutverträglichkeit zu erreichen.

Alternativ wurden wegen eines geringeren Platzbedarfs Scheibenprothesen und Scheibenklappen entwickelt. Sie bieten günstigere hämodynamische Eigenschaften (Schlosser u. Wink 1981). Auf der anderen Seite neigen sie zur Thrombusbildung an den Scharnieren oder Aufhängungen der Scheibenklappen (Williams u. Roaf 1973a). Es soll hier nicht näher auf die verschiedenen Klappentypen eingegangen werden. Eine Übersicht geben u.a. Wilson et al. (1984).

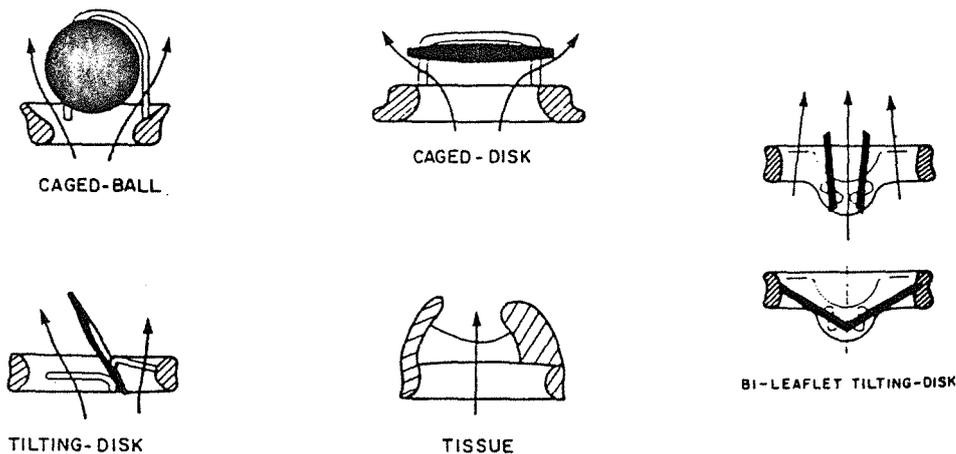


Abb. 3.14: Schematische Darstellung verschiedener Herzklappen
(Schoen 1987)

Die Anforderungen, die an das Material gestellt werden, sind hoch. Jährlich müssen etwa 40 Millionen Schließvorgänge durchgeführt werden. Wenn man berücksichtigt, daß ein Großteil der Patienten jünger als fünfzig Jahre ist, ist eine Funktionsdauer von mindestens 25 Jahren erwünscht. Ein zweiter Klappenersatz ist allerdings vielfach möglich.

Die Vorteile gegenüber den Bioprothesen liegen in der höheren Lebensdauer und Funktionsfähigkeit. Dabei ist aber eine lebenslange, korrekt überwachte Antikoagulation erforderlich (Schlosser u. Wink 1981). Andere Probleme sind Hämolyse (Schoen 1987), d.h. Zerstörung der roten Blutkörperchen durch mechanische Einwirkung, und Infektionen (Endokarditis).

3.1.3.2 Künstliches Herz

Von besonderer Bedeutung ist die Blutverträglichkeit der Biowerkstoffe beim künstlichen Herzen. Aufgrund der großen Fläche von Werkstoffen, die mit dem Blut in Kontakt stehen, ist das Thrombose- und Embolierisiko sehr hoch. Bei den heute bekannten Werkstoffen sind noch immer weitere Maßnahmen, d.h. medikamentöse Behandlung, zur Reduzierung des Thrombose- und Embolierisikos erforderlich. Die Dosierungen müssen dabei

so hoch sein, daß es zu Blutungen in anderen Organen kommen kann. Abbildung 3.15 zeigt die verschiedenen Komponenten eines künstlichen Herzens und die verwendeten Werkstoffe.

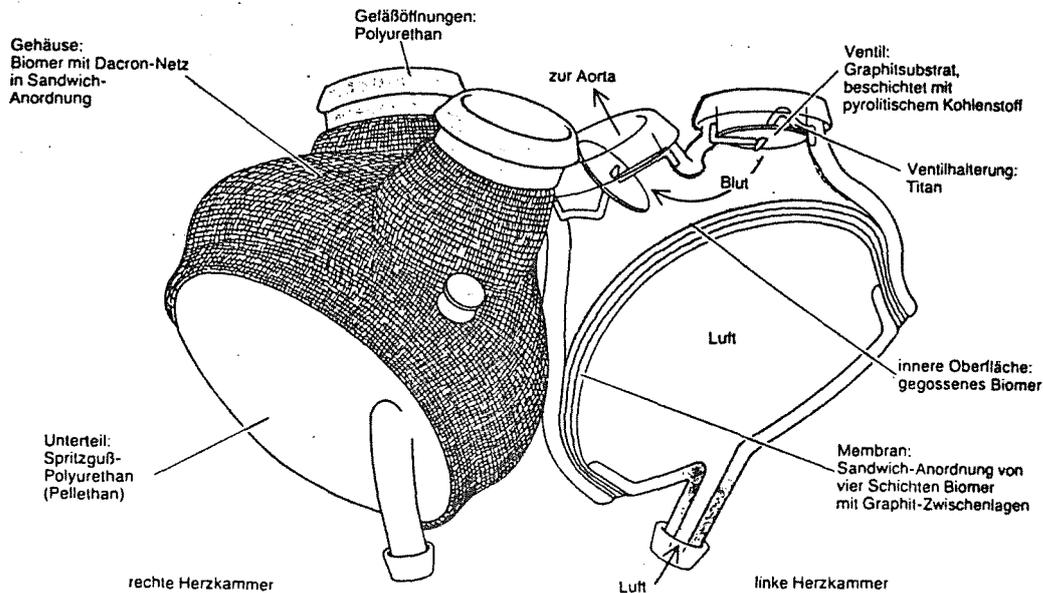


Abb. 3.15: Schematische Darstellung eines künstlichen Herzens
(Ondracek 1988)

Zu Beginn der Entwicklung wurde oft Silikonkautschuk verwendet, das jedoch eine zu hohe Thromboseneigung und eine zu geringe Wechselfestigkeit aufweist. Weit bessere Resultate werden heute mit Polyurethanen erzielt. Auch Kohlenstoff wird wegen seiner guten Blutverträglichkeit bevorzugt eingesetzt.

Problematisch ist neben der werkstofftechnischen Seite auch die Energieversorgung. Heute verfügbare Batterien können die notwendige Leistung nur für einige Stunden zur Verfügung stellen, so daß eine externe Versorgung notwendig ist. Die größten Erfolgsaussichten haben pneumatische und elektrische künstliche Herzen (Magovern 1986).

Zwar ist die Überlebensdauer von Patienten mit einem künstlichen Herzen von 1,5 Stunden im Jahre 1958 auf weit über 100 Tage gestiegen, doch eignet sich das künstliche Herz bis heute nur für den kurzfristigen Einsatz, z.B. zur Überbrückung bei Herztransplantationen.

3.1.3.3 Herzschrittmacher

Herzschrittmacher helfen bei der Korrektur von Herzrhythmusstörungen und haben in den letzten 25 Jahren eine beachtliche Entwicklung vollzogen. Andere Werkstoffe, Fortschritte in der Mikroelektronik und der Energiequellen brachten eine Gewichtsreduzierung von 180 auf 23 g. Die früher aufwendige Implantation, bei der die Elektroden auf den Herzmuskel aufgenäht wurden, wurde zum Routineeingriff unter örtlicher Betäubung (Schmidt 1987).

Als Gehäusematerial werden rostfreie Stähle (316, 316L) und Co-Cr-Legierungen, hauptsächlich aber Titan verwendet. Das Elektrodenmaterial besteht in den meisten Fällen aus einer Pt-Ir Legierung und ist mit Silastic oder Polyurethan ummantelt.

Man kann zwei Arten von Elektroden unterscheiden. Die eine wird an der Außenseite vom Herzen befestigt, während die andere durch eine Vene ins Herz eingeführt wird. Nach der Implantation kommt es zu einer Fremdkörperreaktion und der Bildung einer Bindegewebskapsel um die Elektrode. Dies bedingt dann zwar eine Spannungserhöhung, um die Herzkontraktionen auszulösen, führt aber gleichzeitig zur notwendigen Verankerung der Elektrode (Myers 1982).

Probleme ergeben sich manchmal bei der zu niedrigen Biegegewecheelfestigkeit des Elektrodenmaterials. Bei den hohen zyklischen Belastungen können Ermüdungsbrüche zum Versagen des Herzschrittmachers führen.

3.1.3.4 Gefäßersatz

Gefäßprothesen werden bei Gefäßerkrankungen (z.B. Arteriosklerose, Aneurysmen), Organtransplantationen oder nach Unfällen eingesetzt. Es besteht auch hier die Möglichkeit, biologische Prothesen zu verwenden, doch haben sich die alloplastischen Materialien durchgesetzt (Müller-Wiefel 1986).

Nach Versuchen mit verschiedenen synthetischen Werkstoffen haben sich nur Teflon und Dacron bewährt (Rocko u. Swan 1981). Prothesen mit einer kohlenstoffbeschichteten Oberfläche sind klinisch bisher ohne Bedeutung. Die Erfahrung hat gezeigt, daß poröse Implantate die besten Resultate liefern. Vor der Implantation wird das primär blutdichte Material "durch

Imprägnierung mit Patientenblut" abgedichtet (Müller-Wiefel 1986). Anschließend wird das Innere der Prothese durch Gewebe, das durch die Maschen des Implantates wächst, und Blutzellen ausgekleidet, es kommt zur "Ausbildung einer mehr oder weniger glatten sog. Neointima." Je nach zu ersetzendem Gefäß, Durchmesser und Strömungsgeschwindigkeit des Blutes variiert die optimale Porengröße. Neben der möglichst hohen Thromboseresistenz der Werkstoffe sind die mechanische Stabilität, die Elastizität und die Flexibilität der Gefäßprothesen von Bedeutung. So muß das Material dem Blutdruck standhalten, ohne daß es zu einem Aneurysma kommt. Dies war bisweilen ein Schwachpunkt bei den ersten Dacron und PTFE Prothesen. Die Implantate müssen zudem ausreichend flexibel sein, um Abknickungen beim Übergang von Gelenkbeugen und eine damit einhergehende Thrombosegefahr zu vermeiden. Auch am Übergang von der Prothese zur körpereigenen Arterie ist das Dehnungsverhalten wichtig. Zur Erhöhung der Flexibilität wurden Dacron Implantate mit einer "harmonikartigen Fältelung", auch 'Crimping' genannt, versehen (Müller-Wiefel 1986). Zur Herstellung dieser Prothesen werden extrudierte Fäden aus Polyäthylenterephthalat in verschiedenen Mustern verwebt, von denen beispielhaft zwei Möglichkeiten in Abbildung 3.16 dargestellt sind. (Chrétien 1986, Pourdeyhimi u. Wagner 1986).

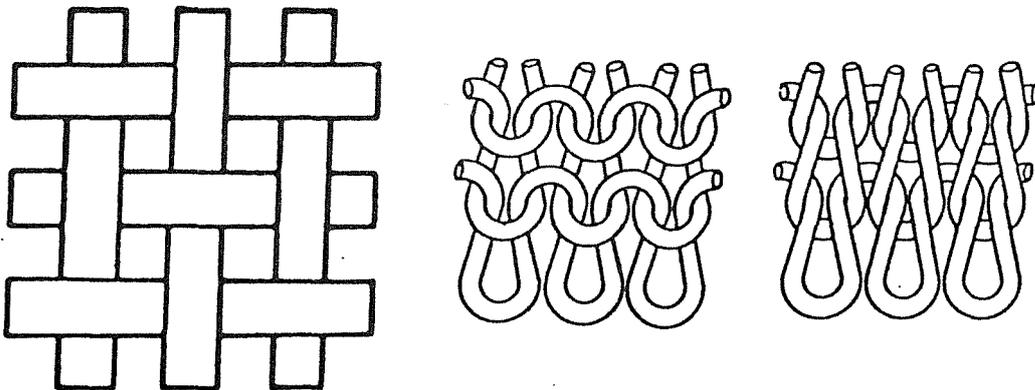


Abb. 3.16: einfache gewebte Struktur und Standard-Jerseymuster
(Pourdeyhimi u. Wagner 1986)

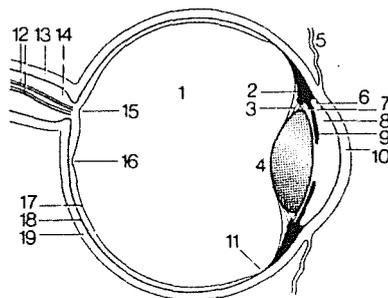
Bei den PTFE Prothesen wird oft das poröse Gore-Tex verwendet. Zum Schutz gegen Abknicken werden sie durch dicht aufeinander folgende

Einzelringe verstärkt, die zudem Schutz vor äußerem Druck auf das Implantat bieten.

3.2 Ophtalmologie

Für beinahe jeden Bereich bzw. jede Funktion im Auge (Abb. 3.17) wurde bislang ein Ersatz oder eine Modifikation durch Biowerkstoffe realisiert. Es lassen sich fünf Komplexe unterscheiden:

- intraokulare Kunstlinsen
- Kontaktlinsen
- Keratoprothesen
- Implantate zur Behandlung von Netzhautablösungen und Glaukomen
- Rekonstruktive Chirurgie zur Wiederherstellung von Tränenkanal, Orbita (Augenhöhle) etc. .



1 = Glaskörperraum, 2 = Corpus ciliare u. M. ciliaris, 3 = Zonula, 4 = Linse, 5 = Conjunctiva bulbi, 6 = Kammerwinkel, 7 = hintere Augenkammer, 8 = vordere Augenkammer, 9 = Iris, 10 = Cornea, 11 = Ora serrata, 12 = Zentralgefäße, 13 = Sehnervenscheiden, 14 = Sehnerv, 15 = Papille, 16 = Fovea centralis, 17 = Netzhaut, 18 = Aderhaut, 19 = Sklera

Abb. 3.17: Aufbau des Auges (Pschyrembel 1982)

In den meisten Fällen kommen hierzu Polymerwerkstoffe zum Einsatz, manchmal auch keramische Werkstoffe. Bei den meisten dieser Anwendungen sind im Gegensatz zu anderen Einsatzgebieten die optischen Eigenschaften von Implantatwerkstoffen sehr wichtig.

3.2.1 Intraokulare Linsen

Eine Linsenimplantation kann infolge einer Trübung der natürlichen Linse (grauer Star, Katarakt) erforderlich sein. Zwar kann auch durch eine Entfernung der getrübten Linse in Kombination mit einer sogenannten Starbrille das Sehvermögen wiederhergestellt werden, doch sind damit Nachteile wie vergrößerte Abbildungen, Verlust des binokularen Sehens, Entstehen von Doppelbildern oder Einengung des Gesichtsfeldes verbunden (Scheiffarth 1983).

Die ersten Versuche einer Linsenimplantation führte Ridley 1949 (Hinterkammerlinse) mit Plexiglas durch (Polack 1982). Doch waren die Resultate dieser Operationen in den ersten Jahren auch in anderen Ländern wenig ermutigend. Folgen waren u.a. Irisatrophie und Dislokation der intraokularen Linse nach hinten in den Glaskörper (Scheiffarth 1983). Verbesserte Operationstechniken und Implantatformen führten im Laufe der Zeit zu immer weniger Komplikationen, so daß mittlerweile bei 80 % aller wegen einer Linsentrübung operierten Patienten eine Plastiklinse eingesetzt wird.

Bis heute ist aufgrund seiner vollständigen Durchlässigkeit für natürliches Licht, des spezifischen Gewichts, der Wasserunlöslichkeit, der chemischen Beständigkeit, des Brechungsindex etc. Polymethylmethakrylat der Werkstoff der Wahl. Für die Verwendung in diesem Bereich darf das Material keine Additive und nur einen geringen Gehalt an Monomeren aufweisen. Da PMMA nicht heiß sterilisiert oder bestrahlt werden darf, wird es normalerweise chemisch sterilisiert (Refojo 1982).

3.2.2 Kontaktlinsen

Die ersten Kontaktlinsen aus Glas konnten nur für wenige Stunden eingesetzt werden, während die weichen Linsen aus Hydrogel heute dauernd während vier bis sechs Monaten getragen werden können. Auf die Kontaktlinsen aus Glas folgten etwa um 1950 PMMA-Linsen. Diese, auch als sogenannte harte Kontaktlinsen bezeichnet, werden heute noch verwendet. Die gute physiologische Verträglichkeit hatte man im zweiten Weltkrieg entdeckt, als Bruchstücke zerstörter Flugzeugkanzeln aus Plexiglas, die zu

Augenverletzungen der Piloten geführt hatten, vom Gewebe toleriert wurden (Tighe 1983).

Ein Vorteil der harten gegenüber den weichen Linsen ist nach Refojo (1982), daß mit ihnen bestimmte Fälle von Astigmatismus besser korrigiert werden können. Dennoch wird sich bzw. hat sich die weiche Kontaktlinse durchgesetzt, da sie über eine wesentlich größere Sauerstoffpermeabilität verfügt. Normalerweise entnimmt die Hornhaut (Cornea) den für den Metabolismus notwendigen Sauerstoff der Umgebungsluft. Bei Kontaktlinsen wird die Sauerstoffversorgung durch Diffusion durch die Linse und Sauerstoff, der in der Tränenflüssigkeit gelöst ist, ermöglicht. Bei zu geringer Versorgung kann es zu einem Schwellen der Cornea und Eintrübung kommen. Zwar sieht auch das Design neuerer harter Linsen eine Sauerstoffdiffusion durch die Linse vor, doch sind diese Linsen in der Regel nur für den Gebrauch während des Tages geeignet.

Silikonkautschuk weist von allen potentiellen Linsenwerkstoffen die höchste Sauerstoffpermeabilität auf, ein Problem ist jedoch die schlechte Benetzung durch den Tränenfilm. Es kommt zu stärkeren Ablagerungen als bei den anderen Materialien.

Kontaktlinsen aus Hydrogel sind in der Regel komfortabler zu tragen und leichter anzupassen als andere, aber zugleich anfälliger für Beschädigungen und bedürfen mehr hygienischer Pflege. Mit zunehmendem Wassergehalt und abnehmender Dicke steigt die Durchlässigkeit für Sauerstoff. Dies gilt es gegenüber sinkender Lebensdauer und entsprechenden Kosten abzuwägen.

3.2.3 Keratoprothesen

Bei einer getrübten Hornhaut wird oft mit gutem Erfolg transplantiert. In schwereren Fällen (starke chemische Verbrennungen) sind jedoch auch schon Implantationen vorgenommen worden. Ihre Zahl ist relativ gering und sie sind mit einer hohen Komplikationsrate behaftet. Dennoch kann - wenn für eine Transplantation schlechte Aussichten bestehen - dieser Eingriff helfen. Hauptsächlich wird hierzu PMMA verwendet. Es treten immer wieder Abstoßungserscheinungen auf, die Refojo (1982) nicht mit einer Unverträglichkeit des Materials begründet, sondern mit der Tatsache, daß das Implantat nicht vollständig im Gewebe eingebunden ist. Versuche mit Knochenmaterial zur Fixierung des PMMA führten zur Entwicklung von

Keratoprothesen aus Al_2O_3 (Polack u. Heimke 1980, Heimke u. Polack 1983). "Die Hornhautprothese besteht aus einer Haltescheibe aus Al_2O_3 -Keramik mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einer zentralen Perforation mit 3 mm Durchmesser.." Der optische Zylinder, ein Korundeinkristall, "..hat eine Brechkraft von 60 Dioptrien und ist 9 mm lang." Die Haltescheibe ist in der Mitte etwa 1 mm dick und wird zum Rand hin dünner. Abbildung 3.18 zeigt ein derartiges Implantat der Fa. Friedrichsfeld.

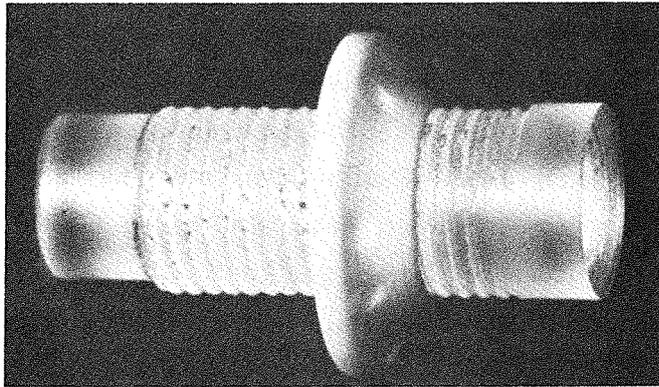


Abb. 3.18: Keratoprothese der Fa. Friedrichsfeld

3.2.4 Implantate zur Behandlung von Netzhautablösungen und Glaukomen

Bei der Ablösung der Netzhaut kommt es zum Verlust ihrer Lichtempfindlichkeit. Zur Befestigung kann man einmal flüssiges Silikon intraokular injizieren, um so die Retina wieder an die Aderhaut zu drücken. Allerdings kommt es bei dieser Methode häufiger zu Spätkomplikationen (z.B. Glaukom), so daß man momentan dazu neigt, das Material nach drei oder vier Monaten oder nach erfolgter Netzhautbefestigung wieder zu entfernen (Refojo 1986). Eine zweite Möglichkeit besteht darin, die Lederhaut zu umwickeln oder durch ein Implantat nach innen zu biegen und so wieder einen Kontakt mit der Netzhaut herzustellen. Hierfür kommen Hydrogel, Polyäthylen oder Silikonkautschuk in Frage. Als Nahtmaterial wird Nylon gewählt.

Bei Glaukomen, d.h. erhöhtem Augeninnendruck, kann oft durch Medikamente oder eine Operation der Überdruck beseitigt werden. In den seltenen Fällen,

in denen dies keinen Erfolg bringt, kann die Implantation einer Kanüle aus Silikonkautschuk den Druck mindern. Oft ist dies nur kurzzeitig möglich und gelangt mit zunehmender Ausbreitung einer Bindegewebsschicht zum Stillstand.

3.2.5 Wiederherstellung von Tränenkanal und Orbita

Bei Verschuß des Tränenkanals wird normalerweise durch einen kurzfristigen Einsatz von Polyäthylen- oder Silikonkanülen die Rückbildung oder Neuf ormation erleichtert.

Orbita Implantate zum Ersatz des Auges sind aus PMMA oder Teflon. Zur Wiederherstellung von Knochenpartien der Augenhöhle (z.B. Orbitaboden nach Frakturen) haben sich Teflon oder Keramik wie beispielsweise Hydroxylapatit bewährt.

3.3 Otolaryngologie

Verschiedene alloplastische Materialien führen in der Mittelohrchirurgie zur Hörverbesserung. Die ersten Tympanoplastiken wurden Anfang der 50er Jahre entwickelt. Es soll damit nach einer chronisch-entzündlichen Erkrankung "ein nach außen hin geschlossenes, entzündungsfreies und gut belüftetes Mittelohr" wiederhergestellt und die Gehörknöchelchenkette wieder aufgebaut werden (Jahnke 1982). Dies ist einerseits mit körpereigenem Gewebe möglich, andererseits werden auch Biowerkstoffe verwendet. Die ersten Versuche mit alloplastischem Material wurden mit Kunststoffen (Polyäthylen, Teflon) durchgeführt, doch kam es häufig zu Abstoßungen. Es wurden dann ab etwa 1970 neue Prothesentypen, sogenannte TORPS und PORPS (total und partial ossicular replacement prothesis) entwickelt. Sie waren aus Polyäthylen und Teflon und mit Kohlenstoff beschichtet. Doch auch hierbei war die Abstoßungsrate höher als 10 %. Bessere Erfolge wurden in Europa mit Al_2O_3 und TCP-Implantaten erzielt. Letztere bewährten sich ebenfalls bei der Wiederherstellung des Gehörganges (Zöllner et al. 1983a). Abbildung 3.19 zeigt einige Mittelohrimplantate aus hochreiner Aluminiumoxidkeramik.

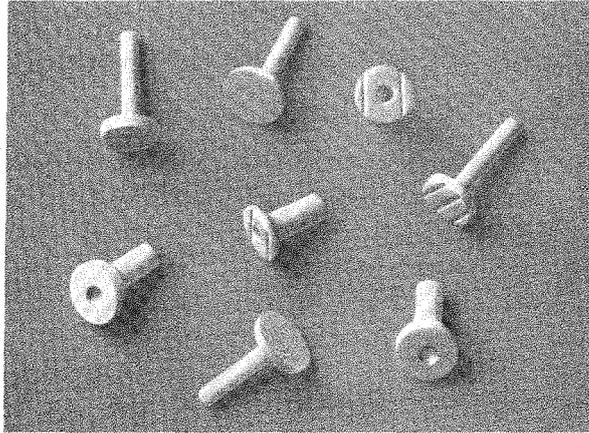


Abb. 3.19: Mittelohrimplantate aus Al_2O_3 (Fa. Friedrichsfeld)

In den USA hat sich eine andere Entwicklung ergeben. Dort sind Proplast und Plastipore für die Tympanoplastik beliebter. Plastipore ist ein Polyäthylen (HDPE) mit etwa 35 % Porosität und einer Porengröße von 25 μm .

Eine umfassende Übersicht der in der Otologie verwendeten Biomaterialien hat Grote (1984) herausgegeben.

Andere Einsätze von Biowerkstoffen in der Otolaryngologie betreffen Stützgerüste in der Trachealchirurgie, Nasenimplantate oder Rekonstruktionen der Frontobasis, d.h. der Schädelbasis im Bereich der Nasennebenhöhlen.

Bei Verengungen der Luftröhre (Trachea) z.B. durch einen komprimierenden Tumor wurden Stützgerüste aus Al_2O_3 mit Erfolg eingesetzt (Weerda et al. 1984, Zöllner et al. 1983). Die Implantate zur Aufspannung der Trachealwände sind perforierte Ringe oder Spangen (180° oder 220°-Segment) mit einem Innendurchmesser von 21 mm, einer Wandstärke von 2 mm und einer Höhe von 5 mm.

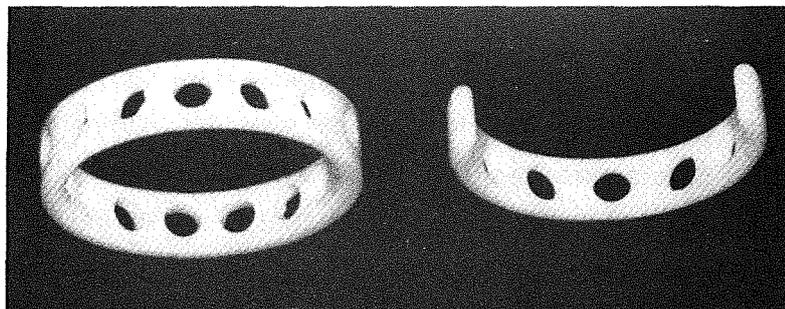


Abb. 3.20: Trachea Stützringe aus Al_2O_3

Bei plastischen Operationen am Nasenseptum wurden von Godbersen (1985) zur besseren Fixierung der reponierten Scheidewand Stützen aus Al_2O_3 verwendet. Das Implantat wird mit einem etwa 6 mm langen Haltestutzen mit einem Durchmesser von max. 2,5 mm im Knochen verankert und hält das Nasenseptum in einer 2 mm breiten und 7 mm langen Rinne. Um ein Einwachsen des Gewebes zu ermöglichen, ist es mit Bohrlöchern versehen.

Zur Rekonstruktion von Knochendefekten haben sich Al_2O_3 , Tricalciumphosphat oder Glaskeramik bewährt. Jahnke (1980) und Mang (1984) berichten über verschiedene Fälle, in denen auch größere Defekte nach Trümmerfrakturen oder Tumorentfernung mit gutem Erfolg korrigiert wurden.

3.4 Sonstige Anwendungen

Weitere Anwendungen bestehen beispielsweise in der Urologie in Form künstlicher Harnleiter (Tölle 1985). Hierbei kommen Polyurethan, Silikon und PVC zum Einsatz (Maar u. Stosch 1982).

In der plastischen Chirurgie wird häufig Silastic in verschiedenen Formen, z.B. mit einer schwammartigen Struktur, als Block oder auch zur Injektion, verwendet. Auch Dacron findet oft in einer vorgeformten netzartigen Struktur Verwendung (Leake 1982). Bei größeren Defekten, z.B. bei Schädelplatten, sind rostfreie Stähle, Co-Cr Legierungen oder Tantal benutzt worden.

Ein breites Anwendungsgebiet stellt auch chirurgisches Nahtmaterial dar. Oft benutzt man hierzu - ob als resorbierbares oder nicht resorbierbares Material - Polymerwerkstoffe.

4. Biokompatibilität

Der Begriff der Biokompatibilität wurde auf der 'Consensus Conference on Definitions in Biomaterials' in Chester 1986 (Williams 1987b) von der Europäischen Gesellschaft für Biowerkstoffe folgendermaßen definiert:

'The ability of a material to perform with an appropriate host response in a specific application.'

Da kein Werkstoff ein für alle Einsatzgebiete im menschlichen Körper geeignetes Verhalten aufweist, läßt sich die Biokompatibilität eines Materials nur unter gleichzeitiger Nennung seines Einsatzgebietes angeben. Jedes Material wird im Körper eine Reaktion - wenn auch unter günstigen Umständen nur eine minimale - hervorrufen.

Man muß bei dem Komplex der Körperversträglichkeit unterscheiden zwischen den Reaktionen von menschlichem Gewebe (auch Blut) auf das Implantat und den Veränderungen des Implantatwerkstoffes aufgrund des aggressiven Körpermilieus. Der zweite Punkt wird unter dem Begriff Korrosion und Degradation von Biowerkstoffen behandelt werden.

Nach Williams (1986) sind bei den Reaktionen des menschlichen Gewebes auf das Implantat folgende Erscheinungen/Bereiche zu beobachten:

1. Vorgänge, die sich in den ersten Sekunden und Minuten nach dem Kontakt des Materials mit dem physiologischen Gewebe abspielen
2. Lokale Gewebereaktionen gegenüber dem Material
3. Systemische Körperreaktionen auf das Implantat.

In den meisten Fällen erweist sich die lokale Gewebereaktion als ausschlaggebend für die Verträglichkeit eines Implantates. Gleichwohl können in einigen Fällen systemische Reaktionen die Lebensdauer einer Endoprothese begrenzen.

Während die lokalen biologischen Effekte abhängig sind von den Grenzflächenreaktionen bzw. der Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktionen und der biologischen Aktivität der Reaktionsprodukte, werden die systemischen biologischen Effekte zusätzlich durch die Geschwindigkeit bzw. den Mechanismus des Transports der Reaktionsprodukte im lymphatischen System oder im Blutkreislauf bestimmt.

Bei der Auswahl von Implantatwerkstoffen müssen an diese als Grundbedingungen bestimmte Anforderungen gestellt werden. Sie sollten

weder krebserregend sein noch toxische, allergische oder mißbildende Wirkungen zeigen. Die Reaktionen des Immunsystems sollten so gering wie möglich gehalten werden. Weiterhin muß die Bildung von Thrombosen und Embolien - obwohl das Thromboserisiko generell durch das Einbringen eines Implantates stark ansteigt - verhindert werden. Auch darf die Veränderung oder Zerstörung der Formelemente des Blutes nur minimal sein.

Als weitere Erschwernis kommt hinzu, daß je nach Einsatzgebiet diametral entgegengesetzte Eigenschaften der Biowerkstoffe gefordert sein können. Während Endoprothesen mit großer statischer und dynamischer Beanspruchung wie z.B. beim Hüftgelenkersatz eine möglichst gute Haftung am Implantat - Gewebe Übergang voraussetzen, muß beim Einsatz von künstlichen Herzklappen die Adhäsion von Blutbestandteilen vermieden werden.

Zur weiteren Behandlung wird dieses Thema - obwohl die Unterschiede sicher nicht so deutlich sind - in zwei Komplexe eingeteilt:

1. Blutverträglichkeit von Implantaten
2. Gewebeverträglichkeit von Implantaten

Denkbar wäre auch eine nochmalige Unterteilung in Implantate zum Ersatz von Hartgewebe (z.B. Knochen) und Implantate zum Ersatz von weichem Gewebe oder eine Unterscheidung nach der Verweildauer im Körper - wie dies von manchen Autoren vorgenommen wird. Für die hier diskutierte Problemstellung ist obige Systematik jedoch ausreichend.

4.1 Blutverträglichkeit

4.1.1 Zusammensetzung des Blutes

Blut besteht normalerweise zu etwa 55 Vol.% aus Blutplasma (Pschyrembel 1982), das sich aus Eiweißkörpern (Albuminen, Globulinen und Fibrinogen), Wasser, anorganischen Salzen und Transportstoffen (Kohlenhydrate, Fette, Immunkörper, Enzyme etc.) zusammensetzt.

Die anderen 45 % des Blutes sind Formbestandteile bzw. Blutkörperchen: Erythrozyten, Leukozyten und Thrombozyten.

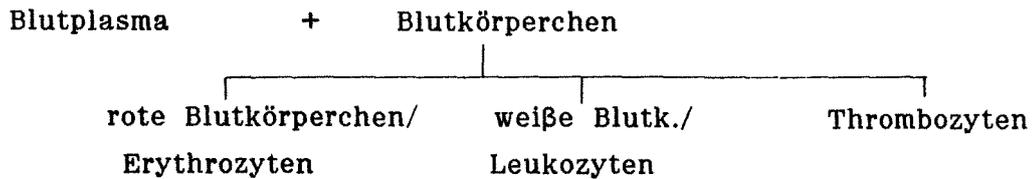


Abb. 4.1: Zusammensetzung des menschlichen Blutes

Die Erythrozyten (rote Blutkörperchen $\phi \approx 7,5 \mu\text{m}$) enthalten Hämoglobin, durch das der Sauerstoff- bzw. der Kohlendioxidtransport zwischen der Lunge und dem übrigen Körpergewebe aufrechterhalten wird.

Die Bildung der roten Blutkörperchen erfolgt im Knochenmark. Ihre mittlere Lebensdauer beträgt unter normalen Umständen 120 Tage. Das darauffolgende Absterben der Erythrozyten bezeichnet man als Hämolyse. Verschiedene Ursachen, so unter anderem auch mechanische Einwirkungen, können zu einer frühzeitigen Zerstörung der Erythrozyten führen unter gleichzeitiger Freisetzung des Hämoglobins. Hierdurch kann das normale Verhältnis zwischen Produktion und Destruktion der Erythrozyten aus dem Gleichgewicht geraten. Deshalb ist diesem Punkt z.B. bei der Konstruktion von künstlichen Herzen, Herzklappen oder Herz-Lungen Maschinen besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Bei den Leukozyten unterscheidet man zwischen Granulozyten, Monozyten (Phagozyten) und Lymphozyten. Während die ersten beiden Gruppen im Knochenmark gebildet werden, entstehen die Lymphozyten im lymphatischen System. Sie sind für die Immunabwehr verantwortlich. Granulozyten bestehen aus eosinophilen, basophilen (enthalten gerinnungshemmende Substanzen) und neutrophilen (Phagozyten) Blutkörperchen.

Unter dem Begriff Phagozyten faßt man Zellen zusammen, die Bakterien, kleinste Fremdkörper, Mikroorganismen etc. aufnehmen und verdauen können. Der Vorgang der Phagozytose ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt:

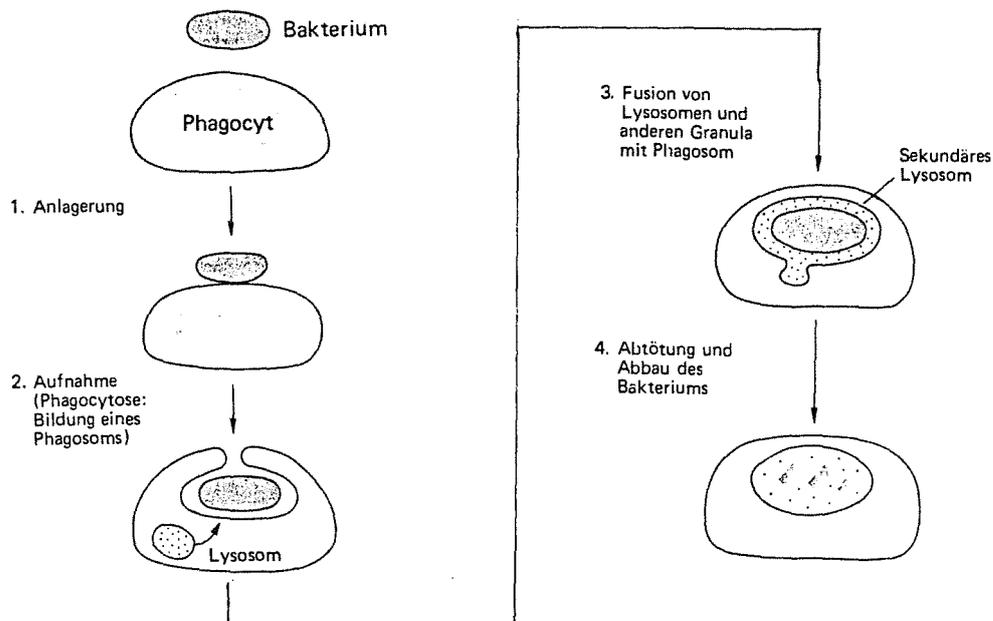


Abb. 4.2: Schema der Phagozytose durch einen Phagozyten (Jungermann u. Möhler 1980, S. 626)

Bei Verletzungen sind hauptsächlich Thrombozyten ($\varnothing \approx 2\mu\text{m}$) an der Hämostase beteiligt. Durch sie können Substanzen aktiviert werden, die die Blutgerinnung verursachen bzw. beschleunigen. Den Thrombozyten kommt bei der Betrachtung von Implantatwerkstoffen unter dem Gesichtspunkt der Blutverträglichkeit bzw. Verringerung von Thrombose- und Embolierisiken eine große Bedeutung zu.

4.1.2 Hämostase

Bevor der Einfluß von synthetischen Materialien auf den Blutkreislauf behandelt wird, sollen zunächst die sich bei der Hämostase abspielenden Vorgänge ohne den Einfluß von Implantaten geschildert werden.

Der Vorgang der Blutstillung oder Hämostase beruht im wesentlichen auf der Adhäsion und Aggregation von Thrombozyten und der Blutgerinnung. Unter normalen Umständen, bei unverletzten Gefäßen, zirkulieren die Thrombozyten im Blut, ohne aneinander oder an der Endothelschicht der

Blutgefäße zu haften. Sollten hin und wieder Plättchenthromben auftreten, so können diese von Leukozyten abgebaut werden.

Kommt es nun zu einer Verletzung des Gefäßes z.B. infolge eines Schnittes, so haften die Thrombozyten an der Schnittstelle wie auch an der verletzten inneren endothellosen Gefäßwand (Williams 1986). Dabei werden verschiedene Substanzen - wie z.B. Adenosin Diphosphat (ADP) - die zur weiteren Ansammlung von Blutplättchen führen, freigesetzt. Durch die Haftung untereinander wie auch am freigelegten Kollagen bilden die Thrombozyten einen Pfropfen, der vor weiterem Blutverlust schützt und den Heilungsprozeß einleitet.

Gleichzeitig und unterstützend wird die Blutgerinnung ausgelöst, an deren Ende die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin steht (Jungermann u. Möhler 1980). Diese Bildung und Polymerisation von Fibrin ist der letzte Schritt einer ganzen Kette von Reaktionen wie sie in Abbildung 4.3 dargestellt sind:

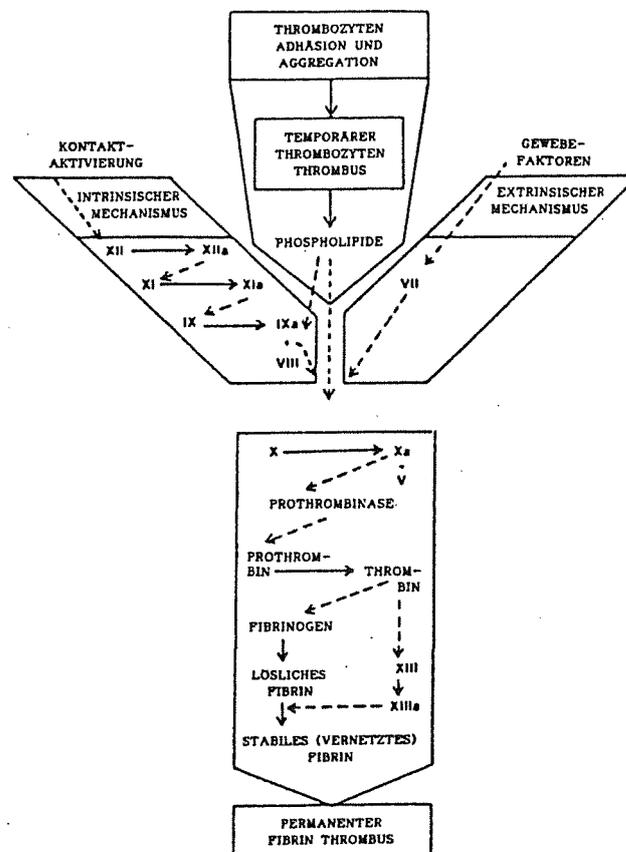


Abb. 4.3: Ablauf der Blutgerinnung (intrinsischer und extrinsischer Mechanismus - Szycher 1983)

Am Ende dieser Reaktionen bildet sich ein Thrombus aus. Wie aus obiger

Abbildung ersichtlich ist, können verschiedene Mechanismen der Blutgerinnung unterschieden werden. Das extrinsische System führt über Substanzen, die bei der Zerstörung von Gewebe freigesetzt werden (z.B. Kollagen, Lipide) zur Aktivierung des Faktors X. Die Ausbildung eines Thrombus infolge des Kontaktes zwischen Blut und Gewebe erfolgt in weniger als 10 Sekunden. Neben der Thrombozytenadhäsion mit der Freisetzung von Phospholipid kann durch Kontaktaktivierung von Faktor XII am Kollagen der intrinsische Mechanismus ausgelöst werden. In Tabelle 4.1 sind die an dem kaskadenartigen Prozeß der Blutgerinnung beteiligten Proteine zusammengestellt.

Faktor	Name
I	Fibrinogen
II	Prothrombin
III	Thromboplastin
V	Accelerin
VII	Proconvertin
IX	Christmas-Faktor
X	Stuart-Faktor
XI	Plasma-Thromboplastin
XII	Hageman Faktor

Tab. 4.1: Blutgerinnungsfaktoren (Jungermann u. Möhler 1980)

Nachdem die Thrombozyten ihre Funktion erfüllt haben, d.h. die Blutung gestillt worden ist, wird der Thrombus durch Phagozytose abgebaut. Auch das Fibrin wird im Rahmen der Fibrinolyse in lösliche Spaltprodukte zerlegt und abgebaut.

Unter normalen Verhältnissen spielen sich die Vorgänge Blutgerinnung und Fibrinolyse gleichzeitig und im Gleichgewicht ab.

4.1.3 Reaktion des Blutes auf synthetische Materialien

Bei Kontakt von Implantatwerkstoffen mit Blut adsorbieren an der Werkstoffoberfläche Proteine und andere Blutbestandteile. Die Adsorptionsprozesse vollziehen sich - wenn auch in unterschiedlicher

Stärke – auf jeder synthetischen Oberfläche im Blut, unabhängig davon, ob es sich um anerkannt thromboseresistente oder thromboseträchtige Werkstoffe handelt. Beeinflusst werden diese Vorgänge durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials wie der Rauigkeit, der Oberflächenenergie, der chemischen Struktur, elektrischen Eigenschaften, auslaugbaren Bestandteile oder der Kristallstruktur (Sawyer 1964, Sawyer et al. 1965, Baier 1970, Baier et al. 1971, Baier 1972). Doch auch enzymatische Einflüsse, hämatologische Eigenschaften und hämorheologische Zustandsbedingungen sind von großer Bedeutung.

Die sich bildende Proteinschicht kann nicht als Passivierungsschicht angesehen werden. Vielmehr können die einzelnen Elemente abgebaut bzw. durch andere ersetzt werden. Somit ist die Grenzschicht zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit einer steten Änderung unterworfen.

Die Art und der Aufbau dieser Plasma – Proteinschicht bestimmen aber den sich anschließenden Blutgerinnungsprozeß und die Thrombozytenaggregation. Unter den beteiligten Proteinen Albumin, Fibrinogen und γ -Globulin scheint bei verstärkter Anlagerung von Albumin die Thromboseresistenz am größten zu sein. Folgendes Diagramm stellt in vereinfachter Form die Vorgänge dar, die zur Ausbildung eines Thrombus führen.

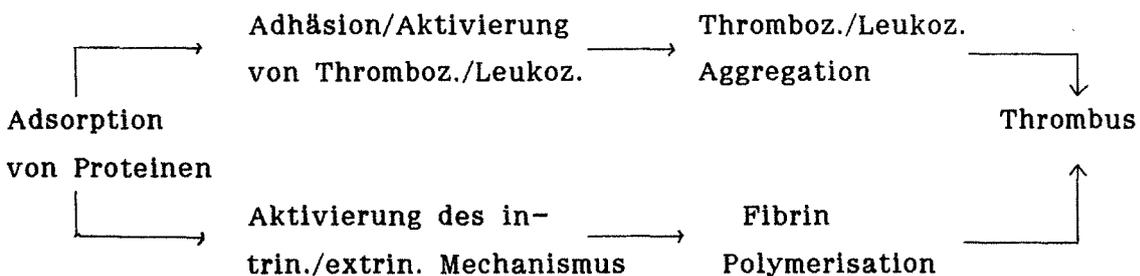


Abb. 4.4: Phasen der Thrombosebildung (Szycher 1983)

Hierbei stellt der intrinsische Mechanismus einen der wichtigsten Faktoren der Blutkoagulation beim Einsatz von Biowerkstoffen dar. Dabei kommt es infolge der Aktivierung des Faktors XII während der Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin zur Entstehung von Stoffen, die eine besonders hohe Affinität für Thrombozyten aufweisen. Indem die Thrombozyten sich anlagern, setzen sie Phospholipide frei, die die Bildung des Thrombus weiter beschleunigen.

Die Thrombozyten erweisen sich als sehr sensitiv für die kleinsten Rauigkeiten in der Oberfläche eines Werkstoffes und können kleine Thromben bilden, die zu Embolien in anderen Teilen des Körpers führen.

Die besondere Problematik besteht darin, daß dieser Mechanismus unter normalen Umständen lebensnotwendig für den Körper ist, indem verletzte Blutgefäße wie mit einem Korken für den Heilungsprozeß verschlossen werden. Doch läßt sich dieser Vorgang bei Implantationen nicht regeln, so daß eine Überreaktion zu einer verstärkten Bildung von Thrombozytenagglomeraten führt, die die Gefäße verschließen können.

Grundsätzlich bieten sich zwei Ansatzpunkte, durch die man versuchen kann, das Problem zu beseitigen bzw. seine Auswirkungen zu mildern. Die erste Möglichkeit, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll, besteht darin, die Gerinnungsfähigkeit des Blutes durch Verabreichung verschiedener Medikamente zu reduzieren. Diese Substanzen wie z.B. Heparin greifen an bestimmten Stellen in den Blutgerinnungsmechanismus ein, um die Bildung von Fibrin zu unterbinden. Nachteilig ist in diesem Fall, daß natürlich nicht nur gezielt das Implantat und seine Umgebung behandelt werden können, sondern insgesamt die Gerinnungsfähigkeit des Blutes herabgesetzt wird. Deshalb bestehen Bedenken bei der Anwendung dieser Therapie beispielsweise bei Frauen im gebärfähigen Alter oder Personen, die aus beruflichen Gründen einem erhöhten Verletzungsrisiko ausgesetzt sind.

Als zweite Möglichkeit kann man versuchen, die Implantatwerkstoffe so thromboseresistent wie nur möglich zu gestalten, so daß sich bildende Thromben im Rahmen der Thrombolyse und Fibrinolyse abgebaut werden können.

Wie schon zuvor erwähnt, werden die Adsorptionsprozesse durch verschiedene Parameter wie die Oberflächenrauigkeit etc. beeinflusst. Einige Autoren (Baier 1972, Sawyer 1965) haben nun versucht, Korrelationen zwischen der Biokompatibilität und diesen physikalisch-chemischen Größen herzustellen. Diese Zusammenhänge können auch als Ansatzpunkte zur Herstellung von thromboseresistenten Werkstoffen gesehen werden. Die wesentlichen in der Literatur bekannten Konzepte sind in Abbildung 4.5 aufgelistet.

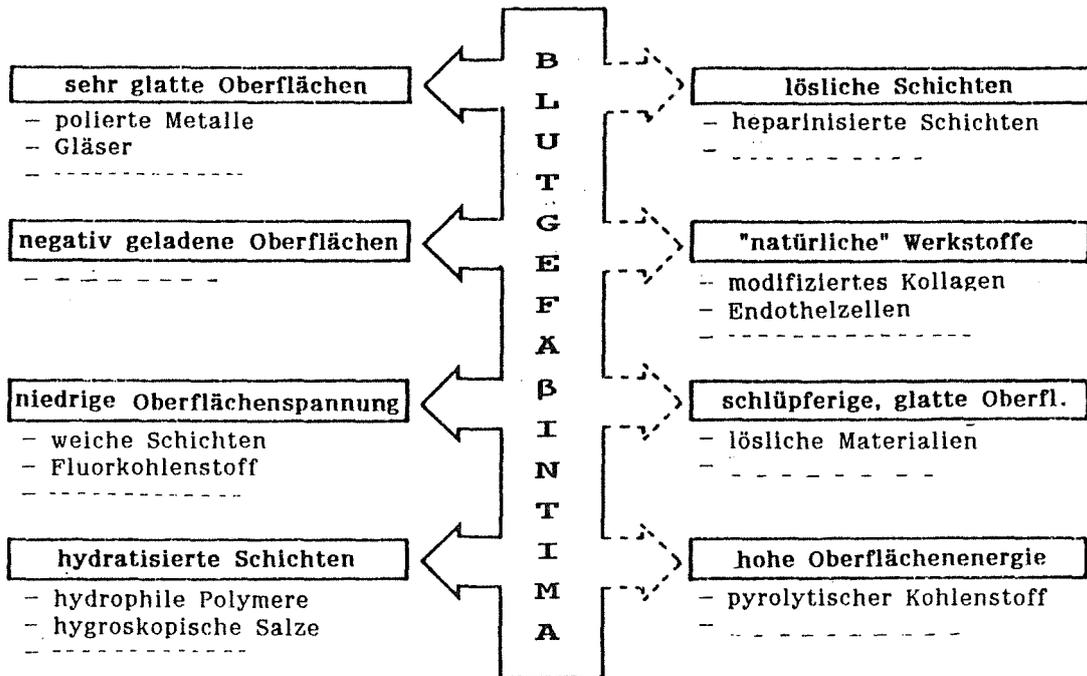


Abb. 4.5: Konzepte zur Herstellung thromboseresistenter Werkstoffe (Baier 1972)

Auf der linken Seite sind die dem Endothelgewebe zugeschriebenen Eigenschaften vermerkt. Darunter sind jeweils die Ansätze aufgezeigt, mit denen man diese Oberflächeneigenschaften zu imitieren sucht. Auf der anderen Seite des Schaubildes zeigen punktierte Pfeile auf weitere, allerdings mit geringerer Intensität verfolgte Konzepte. Man erkennt, daß die verschiedenen Gruppen von teilweise sehr unterschiedlichen Ideen zur Erreichung thromboseresistenter Oberflächen ausgehen.

Für die Werkstoffkunde lassen sich diese unterschiedlichen Erscheinungen auf drei Konzepte reduzieren:

a) Oberflächenladung

Nachdem man entdeckt hatte, daß Erythrozyten und Thrombozyten eine negative Ladung an der Oberfläche aufweisen, lag die Vermutung nahe, daß auch die Intima negativ geladen ist. Verschiedene Autoren konnten eine Abhängigkeit zwischen der Häufigkeit und Stärke der Thrombusbildung und dem Potential bzw. der Potentialdifferenz aufzeigen.

So erweist sich beispielsweise eine positiv geladene Implantatoberfläche als sehr thromboseträchtig. Ebenso kann durch eine negativ geladene Elektrode

in der Nähe eines verletzten Blutgefäßes eine Thrombosebildung unterbunden oder doch deutlich verringert werden. Metalle wie Silber oder Platin bilden ein positives Grenzflächenpotential und führen schnell zum Verschluß von Blutgefäßen, während sich bei Metallen wie Eisen, Aluminium oder Magnesium ein negatives Potential ausbildet und so zu einer wesentlich längeren und höheren Durchlässigkeit der Gefäße führt (Sawyer et al. 1967).

Daß die unter diesem Aspekt gebotene Verwendung von unedleren Metallen für Implantationen im Gegensatz steht zu dem Wunsch nach möglichst geringer Korrosion sei hier nur am Rande bemerkt.

Verschiedene Autoren, so u.a. Black (1981), räumen diesem Konzept wenig Erfolgsaussichten ein, da sich die Kontrolle des Grenzflächenpotentials in der Praxis als schwierig erweisen dürfte. Unter Umständen müßte zur Aufrechterhaltung des Potentials zusätzlich eine Spannungsquelle implantiert werden, was eine unnötige Komplikation darstellen würde.

b) Oberflächenstruktur

Andere Versuche, die Endothelschicht der Blutgefäße nachzuahmen, führten bei Endoprothesen für Blutgefäße oder künstliche Herzklappen zur Herstellung von sehr glatten Oberflächen. Es sollen dadurch Thromben, die auf eine mechanische Verankerung zurückzuführen sind, vermieden werden.

Umgekehrt möchte man bei Implantaten, die mit einer größeren Last beaufschlagt werden, durch eine bewußt mit großer Rauigkeit gestaltete Oberfläche ein besseres Einwachsen des umgebenden Gewebes und damit eine bessere Verankerung des Implantates erreichen. Dies wurde bereits in einem früheren Kapitel näher erläutert.

c) Oberflächenenergie

Als dritter Parameter, der für die sich an der Implantatoberfläche abspielenden Vorgänge entscheidend ist, sind die Oberflächenenergien der beteiligten Stoffe bzw. die Grenzflächenenergie zu nennen. Baier (1972) hält die Oberflächenenergien für den maßgeblichen Faktor. Beeinflußt wird diese Größe sicher auch durch die oben genannten Punkte; der genaue Zusammenhang dieser Faktoren ist aber nicht geklärt. Bekannt ist beispielsweise, daß geladene gegenüber ungeladenen Werkstoffen eine höhere Oberflächenenergie aufweisen.

Zur Beschreibung des Oberflächenzustandes von Implantatwerkstoffen wurde allerdings bislang wegen der schwierigen experimentellen Bestimmung nicht

die Oberflächenenergie sondern die kritische Oberflächenspannung verwendet. Letztere läßt sich wesentlich einfacher bestimmen (Zisman 1964). Durch verschiedene Benetzungsversuche mit einer Reihe von homologen Flüssigkeiten auf dem zu untersuchenden Material kann in einem Diagramm der Zusammenhang zwischen dem Benetzungsverhalten, d.h. dem Benetzungswinkel und den Oberflächenenergien der flüssigen Medien dargestellt werden. Die Extrapolation dieser $\cos \Theta - \gamma_{lv}$ Geraden liefert im Schnittpunkt mit $\cos \Theta = 1$ die entsprechende kritische Oberflächenspannung.

Anders ausgedrückt heißt das, eine Flüssigkeit mit dieser hypothetischen Oberflächenspannung würde den Werkstoff gerade vollständig benetzen. Zisman hat nach dieser Methode hauptsächlich Polymere untersucht.

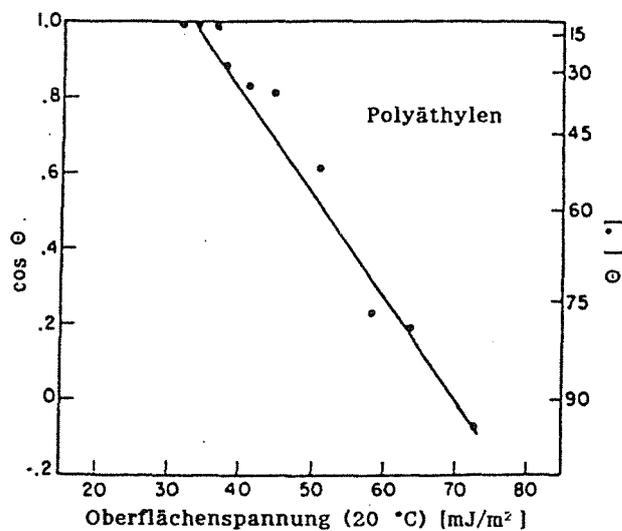


Abb. 4.6: Beispiel für ein 'Zisman-Diagramm' (Zisman 1964)

Die Benetzungsversuche können z.B. nach der Methode des liegenden Tropfens ausgeführt werden. Ausgehend von der Young-Dupré Gleichung

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta$$

mit

- γ_{sv} = Oberflächenenergie fest - gasförmig
- γ_{sl} = Oberflächenenergie fest - flüssig
- γ_{lv} = Oberflächenenergie flüssig - gasförmig
- Θ = Benetzungswinkel

können der Benetzungswinkel und die Oberflächenspannung des flüssigen

Mediums angegeben werden. Die folgende Abbildung verdeutlicht den Zusammenhang der Oberflächenenergien am liegenden Tropfen.

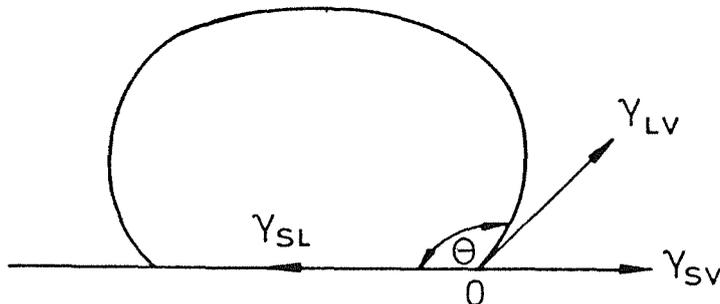


Abb. 4.7: Darstellung von Benetzungswinkel und Oberflächenenergien am liegenden Tropfen

Um einen möglichst thromboseresistenten Werkstoff auswählen bzw. herstellen zu können, muß die Oberfläche so gestaltet sein, daß die für die Blutkoagulation und Thrombozytenaggregation verantwortlichen Stoffe das Material möglichst wenig benetzen. Im Idealfall würde sich ein Benetzungswinkel von 180° ausbilden, so daß gelten würde

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} - \gamma_{lv}.$$

In verschiedenen Experimenten versuchte man, empirisch eine solche Oberfläche zu finden.

So erkannte Harrison schon 1958 bei den damals verfügbaren Gefäßprothesen unterschiedlich starke Ablagerungen bzw. Verschlüsse der Prothesen nach Implantationszeiten von 30 bis 50 Tagen. Die später untersuchten kritischen Oberflächenspannungen dieser Materialien zeigten eine Korrelation mit den in vivo beobachteten Ergebnissen. Bei Nylon mit einer für Polymere relativ hohen kritischen Oberflächenspannung von 46 mJ/m^2 hatte sich ein kompletter Gefäßverschluß durch angelagertes Fibrin ergeben, während Teflon (18 mJ/m^2) nur eine leichte Fibrinschicht aufwies. Eine andere Studie kam bei der Untersuchung von Nylon, Dacron, Polypropylen und Teflon als Hautersatz zu dem gleichen Ergebnis. Die Materialien mit den höchsten kritischen Oberflächenspannungen, Nylon und Dacron, wiesen die höchste Adhäsion zum Gewebe auf (Hall et al.).

Weitere Versuche von Baier (1983) an Vitallium-Scheiben zeigten, daß nach Implantationszeiten zwischen 10 und 20 Tagen durch Zugversuche eine

Trennung von Werkstoff und umgebendem Gewebe vorgenommen werden konnte. Wurde nun durch eine Glimmentladung die Oberflächenenergie des Werkstoffes erhöht, so war die Adhäsion zwischen Metall und Gewebe so stark, daß unter sonst gleichen Bedingungen ein Zerreißen des Gewebes zu beobachten war.

Aufgrund verschiedener Versuche dieser Art nimmt Baier für kritische Oberflächenspannungen im Bereich von 20 - 30 mJ/m² eine minimale Thromboseneigung an. Der von ihm aus verschiedenen Versuchen zur Zelladhäsion an synthetischen Materialien abgeleitete Zusammenhang zwischen kritischer Oberflächenspannung und biologischen Wechselwirkungen ist in Abbildung 4.8 dargestellt:

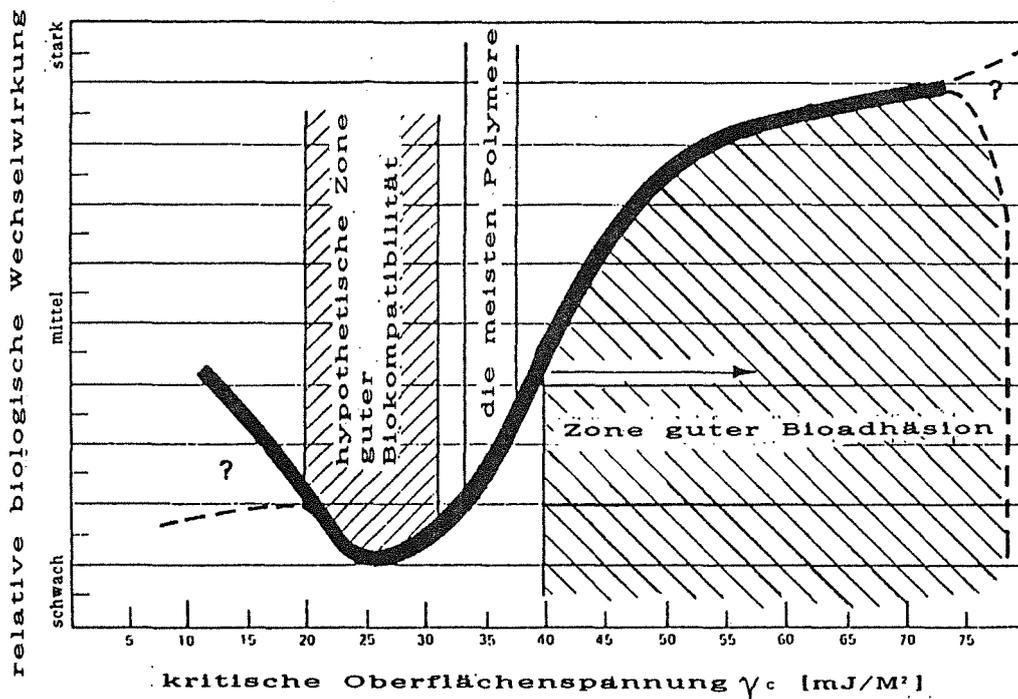


Abb. 4.8: Zusammenhang zwischen kritischer Oberflächenspannung und biologischen Wechselwirkungen (Baier 1972)

Die Zellversuche bestätigen die früheren Beobachtungen. Außerhalb des Bereiches von 20 - 30 mJ/m² steigt die Adhäsionsneigung stark an. Für Anwendungen, bei denen es auf eine gute Haftung ankommt (z.B. Knochenersatz), sollten nach diesem Konzept möglichst Werkstoffe mit einer kritischen Oberflächenspannung von mehr als 40 mJ/m² eingesetzt werden.

Über die Grenzbereiche mit niedrigen kritischen Oberflächenspannungen von weniger als 20 mJ/m^2 und sehr hohen Werten von mehr als 70 mJ/m^2 lassen sich noch keine verlässlichen Aussagen machen.

4.2 Gewebeverträglichkeit

Auch in diesem Abschnitt wird zunächst auf den normalen Wundheilungsprozeß eingegangen, um danach die Unterschiede im Verhalten des Körpergewebes gegenüber Implantaten zu schildern.

4.2.1 Wundheilung

Die Wundheilung infolge einer Verletzung oder auch einer Operation wird eingeleitet von einer Entzündung, die sich durch Schwellung des umgebenden Gewebes, Rötung der Haut etc. ausdrückt. In der Nähe der Wunde kommt es zu einer Erweiterung der Blutgefäße und einer je nach Größe der Verletzung mehr oder weniger starken Blutung (Williams 1986, 1987). Körper eigene Abwehrmechanismen werden aktiviert; hierbei sind insbesondere zu nennen das vermehrte Vorkommen von Leukozyten und Antikörpern im entzündeten Gewebe.

Im Rahmen des Reparaturvorganges sind verstärkt Zellteilungen besonders innerhalb des Endothelgewebes zu beobachten (Mitose). Fibroblasten sorgen für den Aufbau neuer Kollagenfasern und durch Hineinwachsen der Blutgefäße und Kapillare in die Wunde wird diese langsam geschlossen. Falls es aufgrund einer starken Blutung zu einem Bluterguß gekommen war, bildet sich eine wesentlich dickere fibröse Narbe. Man spricht bei dem neugebildeten Gewebe auch von Granulationsgewebe.

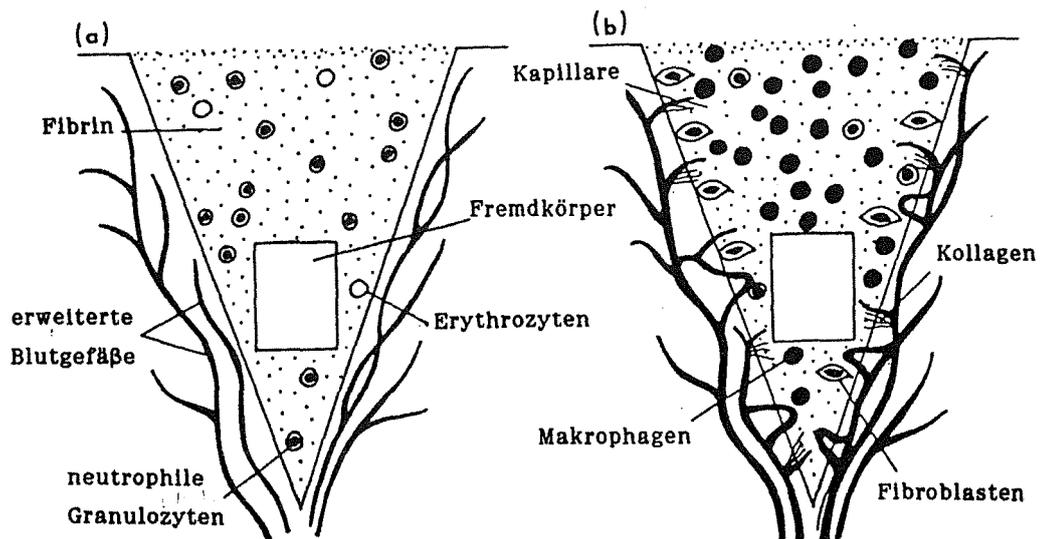
Sehr wichtig im Zusammenhang mit der Wundheilung ist das Auftreten verschiedenster Zelltypen, die durch die permeablen Wände der Blutgefäße diffundieren können. Fremdkörper, Bakterien wie auch totes Gewebe werden durch Phagozytose von körpereigenen Freßzellen (z.B. neutrophile Granulozyten, Makrophagen) beseitigt. So deutet das Auftreten von Makrophagen (mononukleare Wanderzellen) meist auf entzündetes Gewebe hin. Mehrere Makrophagen können sich zur Beseitigung von größeren Bestandteilen zu Fremdkörperriesenzellen zusammenschließen. Die verschiedenen Typen der Freßzellen unterscheiden sich in ihrer Funktion

durch die Art der zum Abbau von totem Gewebe oder anderem Material zur Verfügung stehenden Enzyme. Aktiviert wird die Phagozytose vermutlich durch bestimmte chemische Zusammensetzungen, pH-Wert Unterschiede oder elektrochemische Faktoren.

4.2.2 Gewebereaktion nach Implantation

Fremdkörperreaktionen zeichnen sich in aller Regel durch eine baldige Ansammlung von Leukozyten, Histiozyten und Makrophagen aus. Oft bilden sich auch Fremdkörperriesenzellen. Die Reaktionen des Gewebes hängen sehr stark von der physikalischen und chemischen Inertheit des verwendeten Werkstoffs ab. Bei Materialien, die eine minimale Gewebereaktion hervorrufen, ist diese kaum stärker als während des Heilungsverlaufes nach einer Verletzung oder einem Schnitt zu beobachten. Zu dieser Klasse von Implantatwerkstoffen zählen hochreines Al_2O_3 , Titan, Polytetrafluoräthylen oder UHMWPE.

Es kommt wie bei der normalen Wundheilung bei der Implantation zur Blutgerinnung und Thrombenbildung mit dem Unterschied, daß sich das neubildende Gewebenetzwerk wegen des Implantates anders ausbildet. Der Fremdkörper wird von dem Granulationsgewebe in Form einer narbigen Schicht eingekapselt. Die Stärke dieser Kapsel hängt von verschiedenen Faktoren ab. Einen großen Einfluß hat die Inertheit der Werkstoffe und somit die Konzentration der Leukozyten, Makrophagen etc. . In Abbildung 4.9 wird schematisch die Wundheilung und die Reaktion des Gewebes auf einen Fremdkörper dargestellt (Williams 1987).



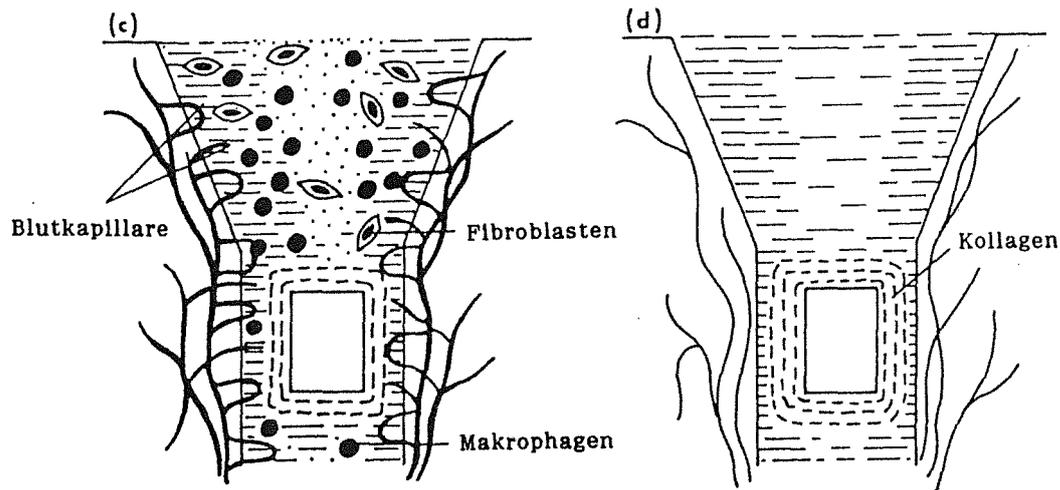


Abb. 4.9: schematische Darstellung der Wundheilung nach einer Implantation
(nach Williams 1987)

Fortwährendes Auftreten von Fremdkörperriesenzellen deutet auf eine stetige Absonderung oder Auslaugung von beispielsweise Korrosionsprodukten hin.

Die Ausprägung der das Implantat umgebenden Schicht wird weiterhin von der Implantatform wie auch von Relativbewegungen zwischen Gewebe und Implantat bestimmt. Dies reicht bis zur Ausbildung von Taschen oder Schleimbeuteln, die sehr schmerzhaft sein können.

Während Mitose und Reorganisation des Gewebes nach Verletzungen relativ kurz und nach einigen Wochen, vielleicht auch Monaten abgeschlossen sind, kann aus der Gewebereaktion auf Implantate ein chronischer Prozeß entstehen. Das Implantat stellt ein dauerndes Stimulanz für die Entzündung dar und es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Entzündung und Reparaturvorgang, d.h. zwischen verstärktem Auftreten von Makrophagen, Lymphozyten, Fremdkörperriesenzellen etc. und Zellen wie den Fibroblasten, die für den Aufbau von neuem Gewebe sorgen.

Entzündungen nach Implantationen können jedoch auch auf Infektionen zurückzuführen sein.

4.2.3 Infektionen

Entzündungen infolge von Infektionen beruhen auf der Aktivität von Mikroorganismen wie Bakterien, Viren oder Pilzen. Die Entscheidung, ob es

sich bei einer leichten Entzündung um eine Unverträglichkeit handelt, die auf das Implantat zurückzuführen ist, oder um eine Infektion, ist in manchen Fällen schwierig. Doch sollte die Möglichkeit einer vorliegenden Infektion ausgeschlossen sein, bevor man ein Implantat als nicht körperversträglich klassifiziert.

Infektionen können zwar auch unter normalen Umständen auftreten, das Risiko ist aber bei Implantationen von Fremdkörpern deutlich erhöht. Die Wahl des Implantatwerkstoffes kann die Infektionsrate beeinflussen. So liegt diese beispielsweise bei Verwendung von Seide als Nahtmaterial niedriger als bei Catgut Nahtmaterial (Everett 1970).

Grundsätzlich sind drei Arten oder Phasen von Infektionen bei Implantationen zu unterscheiden:

Die sofort auftretende oberflächliche Infektion, z.B. an Operationsnähten, wird von Bakterien auf der Haut oder aus der Luft verursacht. Bei der sofortigen tiefen Infektion kamen Bakterien während der Operation in die Nähe des Implantates. Seltener kann die Infektion auch von Mikroorganismen ausgehen, die sich schon an der entsprechenden Stelle im Gewebe befanden.

Problematisch ist besonders die dritte Art der Infektion, die Spätinfektion. Sie tritt oft erst Jahre nach der Operation auf, ohne daß vorher irgendein Anlaß zur Besorgnis gegeben war. Die Behandlung dieser Infektionen gestaltet sich sehr schwierig.

4.2.3.1 Vorbeugende Maßnahmen gegenüber Infektionen

4.2.3.1.1 Sterilisation

Es stehen drei unterschiedliche Methoden zur Verfügung:

- **Heißsterilisation:** bei dieser häufig angewandten Methode wird das Material auf 430 -460 K erhitzt und bei dieser Temperatur für eine bestimmte Zeit gehalten. Der Vorgang kann bei trockener oder feuchter Hitze, mit Atmosphären- oder erhöhtem Druck ablaufen.
- **Strahlung:** hierbei werden entweder γ -Strahlen oder energiereiche Elektronen angewandt
- **chemische Mittel:** dies sind Gase oder Flüssigkeiten wie beispielsweise Formaldehyd.

Zu beachten ist bei allen Sterilisationsverfahren, daß nicht nur die Bakterien abgetötet werden, sondern auch die Sporen, die wesentlich

resistenter sind. Ferner muß natürlich eine Beeinflussung oder Vorschädigung der Endoprothese durch das Sterilisationsverfahren verhindert werden. So ist beispielsweise die Heißsterilisation bei Polymeren problematisch.

4.2.3.1.2 Verwendung von mit Antibiotika versetzten Implantaten

Wiederholt wird versucht, die dritte Infektionsart, die sogenannten Spätinfektionen, durch Implantate, die mit Antibiotika versetzt sind, zu vermeiden. Sehr gut lassen sich beispielsweise infektionshemmende Mittel mit Knochenzement vermischen. Problematisch kann dabei eine Überempfindlichkeit werden, die der Patient gegenüber dem entsprechenden Präparat entwickeln kann. Auch die Auswahl des Medikaments in Bezug auf die spätere Infektion ist nicht leicht.

Leider ist bis heute keine befriedigende Lösung zur Vermeidung von Spätinfektionen gefunden worden, so daß diese immer wieder die Ursache für eine vorzeitige Implantatentfernung darstellen.

5. Experimentelle Bestimmung von Oberflächenenergien ausgewählter Biowerkstoffe

5.1 Theoretische Grundlagen

Abbildung 4.8 stellt einen möglichen Zusammenhang zwischen der kritischen Oberflächenspannung von Polymerwerkstoffen und biologischen Wechselwirkungen dar.

Systematische Untersuchungen zu Oberflächenenergien und Auswirkungen auf die physiologische Verträglichkeit vor allem an metallischen und keramischen Werkstoffen sind nicht bekannt. Es wird deshalb im experimentellen Teil dieser Arbeit versucht, Oberflächenenergien von diversen Implantatwerkstoffen zu ermitteln. Außerdem wird untersucht, ob eine Korrelation zwischen diesen Werten und Daten zur Körperverschträglichkeit, die aus klinischen Versuchen bekannt sind, besteht. Die Frage ist, ob auch an der Grenzfläche Gewebe - Biowerkstoff das in anderen Bereichen von Natur und Technik zu beobachtende Prinzip gilt, wonach das stabile Gleichgewicht, d.h. der jeweils energieärmste Zustand eines Systems angestrebt wird. Bei Gültigkeit dieses Prinzips würde eine Implantat - Gewebe Grenzfläche gebildet, wenn die Summe der Oberflächenenergien von Implantat und Gewebe höher ist als die Energie der neugebildeten Grenzfläche. Bei der Bildung dieser neuen Grenzfläche zwischen dem Implantat und dem Biosystem müßte eine Energiefreisetzung erfolgen:

$$\gamma_{\text{Biowerkstoff}} + \gamma_{\text{Biosystem}} \geq \gamma_{\text{Biosystem/Biowerkstoff}} .$$

Ein erster Schritt zur Überprüfung dieses Zusammenhangs ist die experimentelle Bestimmung von Oberflächenenergien an Implantatwerkstoffen. Allerdings ist die Ermittlung dieses Kennwertes am Festkörper nicht einfach und sehr durch das angewandte Meßverfahren beeinflußt. Ein zweiter Aspekt dieser Arbeit, eine mehr methodische Zielsetzung, ist deshalb der Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung von Oberflächenenergien.

Oberflächenenergien oder - allgemeiner betrachtet - Grenzflächenenergien beeinflussen entscheidend verschiedenste technische Vorgänge und Prozesse. Hierzu zählen beispielsweise die Pulvertechnologie (Benetzung

beim Flüssigphasensintern, Qualität der Haftung der Phasen untereinander etc.) oder auch Probleme beim Kontakt von Klebstoffen oder Lacken mit entsprechenden Werkstoffoberflächen (Habenicht 1986, Zorll 1974).

Unter einer Grenzfläche versteht man ganz allgemein "„ Diskontinuitätsbereiche zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, Phasen oder Bereichen einer Phase mit unterschiedlicher Orientierung" (Nikolopoulos und Ondracek 1980). Die Oberfläche ist somit ein Spezialfall der Grenzfläche mit dem Übergang fest/flüssig (sl/solid-liquid) oder fest/gasförmig (sv/solid-vapour). Weitere Grenzflächen sind Phasengrenzen und Korngrenzen.

Während für Atome oder Moleküle im Innern des Werkstoffs die Bindungskräfte in alle Richtungen gleichmäßig abgesättigt sind, gilt dies für an der Oberfläche befindliche Teilchen nicht (Abb. 5.1). Letztere streben deshalb Positionen mit gleichen allseitigen Anziehungskräften d.h. Plätze im Innern des Werkstoffs an. Diese nach innen gerichtete Kraft wirkt auf eine Verkleinerung der Oberfläche hin.

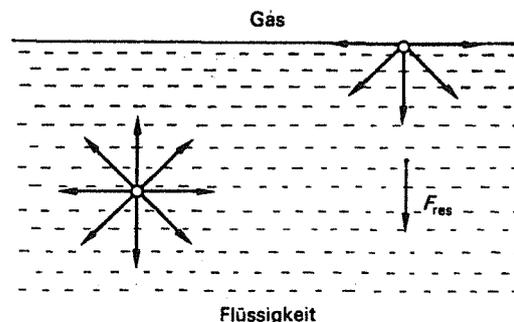


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Bindungskräfte im Innern und an der Oberfläche (Hering et al. 1988, S. 104)

Sehr gut ist dieses Phänomen am Beispiel von Flüssigkeiten zu erkennen, die meist - insbesondere wenn keine Gravitations- oder Adhäsionskräfte vorhanden sind - eine Kugelform annehmen.

Die Oberflächenatome befinden sich im Vergleich zu Atomen im Innern des Werkstoffs auf einem höheren energetischen Niveau, so daß für eine Oberflächenvergrößerung Energie aufzuwenden ist. Diese zur Vergrößerung der Ober- bzw. Grenzfläche benötigte Arbeit ist gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung γ und der neugeschaffenen Grenzfläche dA , d.h.

$$\gamma = (dF/dA)_{T,V,n} \quad (5.1)$$

Hierbei geben F die (Helmholtz'sche) freie Energie, T die Temperatur, V das

Volumen und n_i die Molzahl der Komponente i an (Wu 1982). Änderungen der freien Energie können allgemein folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$dF = -S dT - P dV + \gamma dA + \sum \mu_i n_i \quad (5.2)$$

S bezeichnet hier die Entropie, P den Druck, μ_i das chemische Potential der Komponente i (Allen 1972).

Manchmal wird in der Literatur auch von Oberflächenspannung gesprochen. Sie entspricht bei Flüssigkeiten der Oberflächenenergie (Shuttleworth 1950, Allen 1972). Dies gilt jedoch nicht für Festkörper. Allenfalls in der Nähe des Schmelzpunktes können die beiden Größen gleichgesetzt werden. Bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes ist die Beweglichkeit der Atome so gering, daß bei einer Vergrößerung der Oberfläche die neugeschaffenen Plätze nicht besetzt werden können. Daraus resultiert eine niedrigere Dichte der Oberfläche. Bei Flüssigkeiten hingegen kommt es durch die höhere Beweglichkeit der Atome zu einem Dichteausgleich (Nikolopoulos 1974). Weitere Unterschiede ergeben sich durch die kristallographische Anisotropie (Allen 1972). Die Oberflächenenergie wird gewöhnlich in J/m^2 bzw. mJ/m^2 , die Oberflächenspannung in N/m angegeben.

Betrachtet man nun ein aus den beiden Phasen α und β zusammengesetztes System, so läßt sich die Adhäsionsarbeit W_a , d.h. die Arbeit, die zur Trennung der beiden Phasen aufgewendet werden muß, aus den entsprechenden Grenzflächenenergien berechnen.

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad (5.3),$$

d.h. die Adhäsionsarbeit ergibt sich aus der Differenz aus der Summe der Oberflächenenergien der einzelnen Phasen (γ_α und γ_β) und der Energie der gemeinsamen Grenzfläche $\gamma_{\alpha\beta}$. Die Adhäsionsarbeit gibt die Reduzierung der freien Energie des Gesamtsystems durch die Bildung der neuen Grenzfläche an. Insofern kann mit Hilfe dieses Wertes auch die Neigung der beiden Einzelphasen abgeschätzt werden, eine gemeinsame Grenzfläche zu bilden. Nach Zorll (1974) drückt W_a "formal den Grad der Bindung .. aus."

Dazu ist allerdings zunächst die Kenntnis der Oberflächenenergien verschiedener Werkstoffe nötig. Die Methoden zur Bestimmung dieser Werte können in zwei Gruppen zusammengefaßt werden:

- thermodynamische und
- mechanische Verfahren.

Hierauf wird in den Abschnitten 5.3 und 5.4 näher eingegangen. Zunächst werden die in den Versuchen verwendeten Werkstoffe charakterisiert.

5.2 Versuchsmaterial

Untersucht wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene, hauptsächlich keramische Biowerkstoffe. Wenn möglich geschah dies unter Anwendung mehrerer Verfahren, um anschließend Methoden und Ergebnisse miteinander zu vergleichen und zu versuchen, den Sicherheitsgrad der angegebenen Werte zu erhöhen. Die verwendeten Werkstoffe wurden im wesentlichen schon in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. In den nun folgenden Abschnitten werden weitere Daten angegeben, die für die durchgeführten Experimente wichtig sind.

5.2.1 Al₂O₃

Hierbei handelte es sich um von der Fa. Friedrichsfeld/Mannheim geliefertes Material (Al 23). In einem Fall - wie bei der Versuchsdurchführung näher

Material	Al 23	Al 25
Hauptbestandteil typisch (% Al ₂ O ₃)	99,7	99,7
minimum (% Al ₂ O ₃)	>99,5	>99,5
Dichte [Mg/m ³]	3,7 - 3,95	2,8
Korngröße [µm]	10 - 20	50 - 150
offene Porosität [%]	0	20 - 30
∅ Porengröße [µm]	-	5 - 20
Härte (Knoop, 100g)	2300	-
Druckfestigkeit [N/mm ²]	3000	300
Biegefestigkeit [N/mm ²]	350	70
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	350000	-
Schmelzpunkt [K]	2303	2303
Ausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ /K]	8,1	8

Tab. 5.1: Eigenschaften von Al 23 und Al 25 (Friedrichsfeld)

beschrieben wird – wurde auch Al 25 eingesetzt. Die Eigenschaften dieser Werkstoffe sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Das Gefüge von Al 23 ist in den Abbildungen 5.2 und 5.3 in geschliffenem und poliertem wie auch in geätztem Zustand zu sehen.

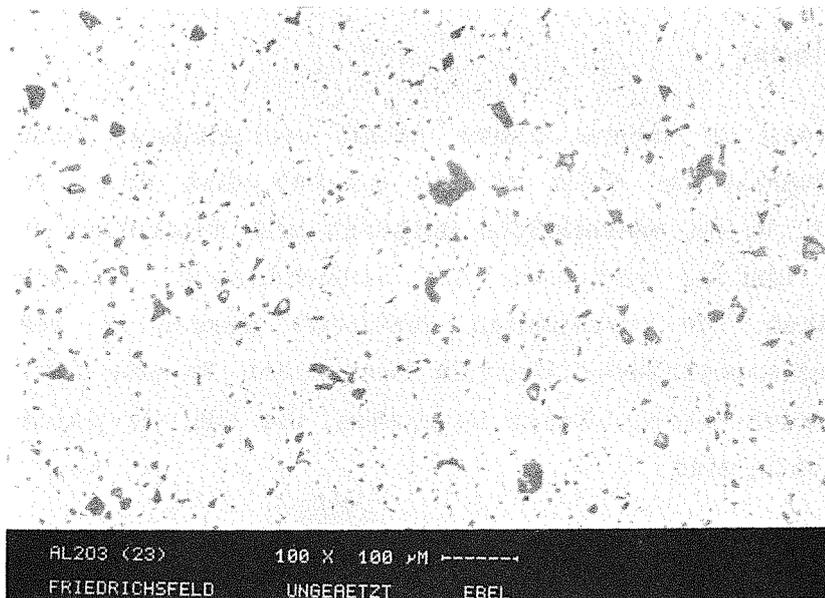


Abb. 5.2: Al 23 geschliffen und poliert

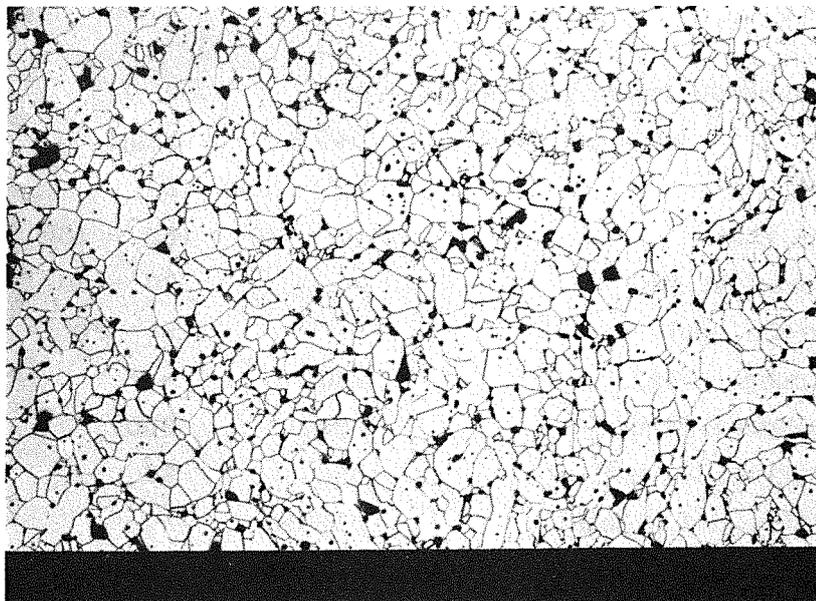


Abb. 5.3: Al 23 geätzt (Vergrößerung: 100 x)

Mit diesem Material wurden die einzelnen Versuchsverfahren zunächst getestet, da es sich um einen häufig untersuchten Werkstoff handelt, zu dem in der Literatur eine Vielzahl von Daten vorliegt. Außerdem war das Material in verschiedenen Dimensionen zu akzeptablen Konditionen verfügbar.

Weiterhin wurden einige Versuche mit in der Medizintechnik eingesetztem Al_2O_3 durchgeführt. Die minimalen Spezifikationen wurden schon in Tabelle 2.15 erwähnt. Auch dieses Material stammt von der Fa. Friedrichsfeld. Man erkennt in Abbildung 5.4 deutlich das wesentlich feinkörnigere Gefüge.

Einige Eigenschaften des Materials waren vom Hersteller mit einem zu großen Toleranzbereich bzw. gar nicht angegeben und wurden experimentell bestimmt. Die in Zusammenhang mit den Bruchversuchen relevanten Dichtewerte werden bei der Darstellung der übrigen Meßergebnisse mit aufgeführt.

Der Elastizitätsmodul E und die Poissonzahl ν wurden nach dem Ultraschallverfahren bestimmt. Gemäß den Gleichungen

$$E = v_l^2 \cdot \rho \cdot (1+\nu)(1-2\nu)/(1-\nu) \quad [\text{GPa}] \quad (5.4) \text{ und}$$

$$\nu = (0,5 v_l^2 - v_t^2)/(v_l^2 - v_t^2) \quad (5.5)$$

ist hierzu die Messung der Geschwindigkeit der longitudinalen (v_l) und transversalen (v_t) Schallwellen notwendig. Die Messungen erfolgten mit einem 10 MHz und einem 4 MHz Prüfkopf. Für Al_2O_3 ergaben sich folgende Ergebnisse:

Material	Dichte [Mg/m ³]	v_l [m/s]	v_t [m/s]	E [GPa]	ν
Al 23	3,903	10720	6215	376	0,247
Al_2O_3 (med.)	3,88	10620	6280	377	0,232

Tab. 5.2: Schallgeschwindigkeiten, E-Modul und Poissonzahl von Al_2O_3

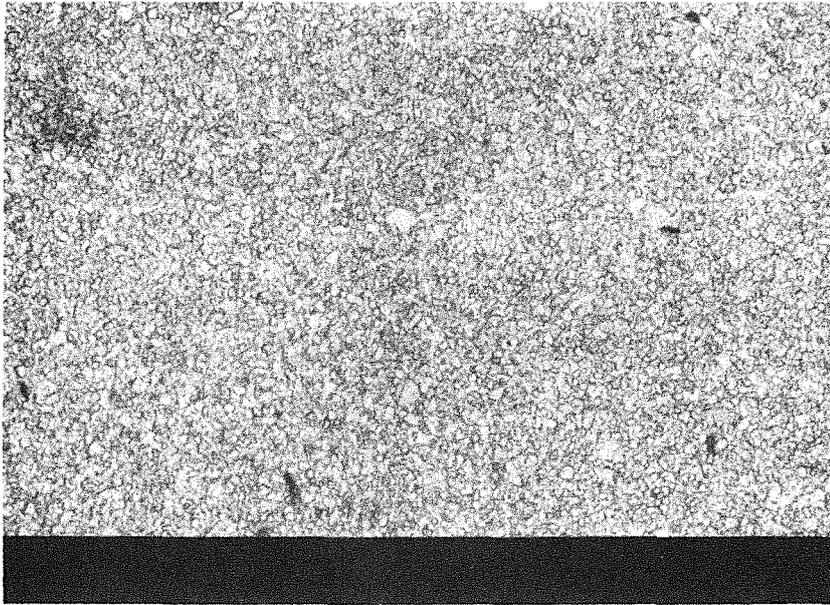


Abb. 5.4: Al₂O₃ (med. grade) Gefügestruktur (geätzt, 200 x)

5.2.2 Hydroxylapatit, Tricalciumphosphat

Diese Werkstoffe wurden ebenfalls von der Fa. Friedrichsfeld geliefert, waren jedoch wegen zu hoher Porosität (ca. 82 - 90 % TD) nicht für alle Messungen geeignet. Insbesondere waren zur Bestimmung der Bruchenergien andere Probenabmessungen als für die Benetzungsversuche erforderlich.

Deshalb wurden außerdem Proben aus Hydroxylapatit im IMP pulvertechnologisch hergestellt. Ausgangsmaterial war ein von der Fa. Merck/Darmstadt geliefertes Hydroxylapatitpulver für Biokeramik (No. 2196). In Abb. 5.5 ist die Verteilung der Partikeldurchmesser dieses Pulvers dargestellt. Diese wurde mit einem Cilas 715 Analysator bestimmt. Abbildung 5.6 zeigt eine REM-Aufnahme einiger HA Partikel, Abbildung 5.7 das Diagramm der Röntgenfeinstrukturuntersuchung von Hydroxylapatit.

Das Pulver weist eine Füllichte von 0,2439 Mg/m³ (= 7,72 %TD) und eine Klopfdichte von 0,3774 Mg/m³ (= 11,94 %TD) auf.

Es mußten für die einzelnen Versuche verschiedene Probengeometrien hergestellt werden. So waren für die Benetzungsversuche scheibenförmige Proben mit einem Durchmesser von etwa 20 mm und einer Höhe von ca. 3 -

5 mm am besten geeignet, während für die Bruchversuche Proben mit einem Querschnitt von 8 x 8 mm und einer Länge von 50 mm benötigt wurden.

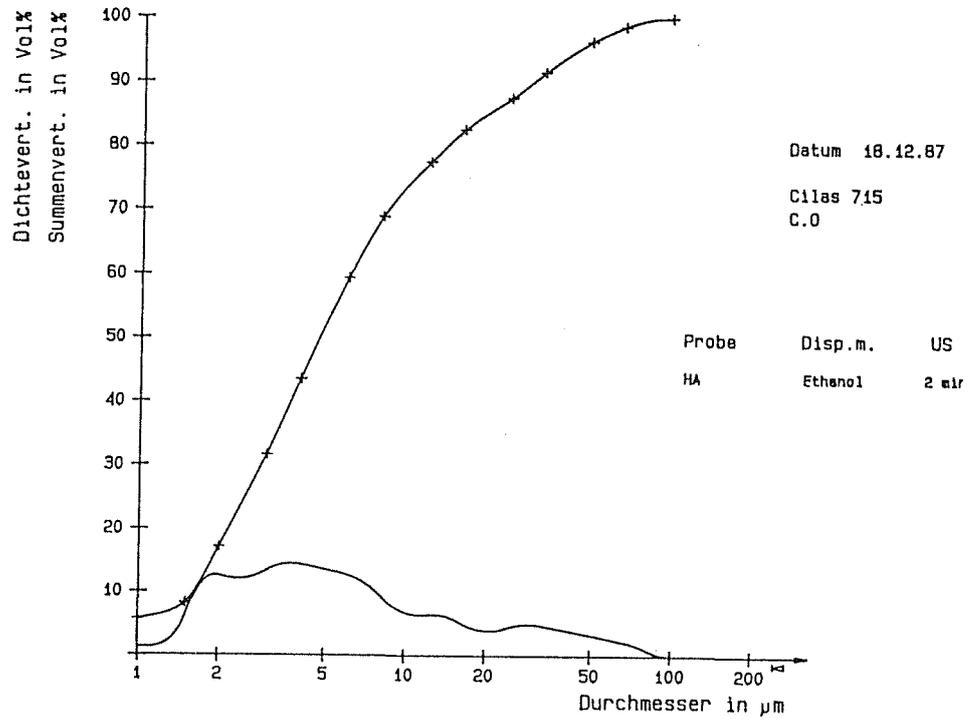


Abb. 5.5: Verteilung der Partikeldurchmesser von HA-Pulver (Merck No. 2196)

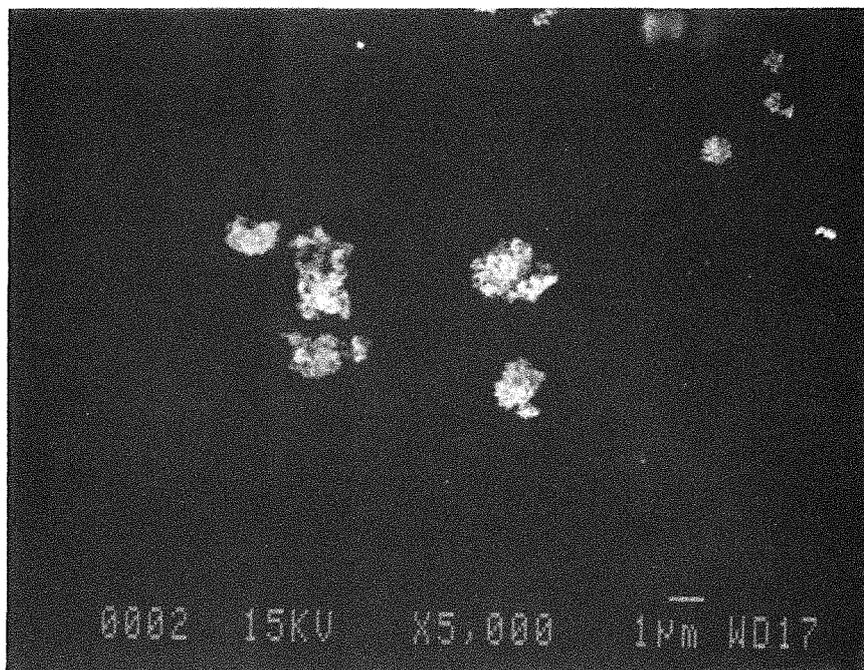


Abb. 5.6: REM-Aufnahme von Hydroxylapatit-Partikeln

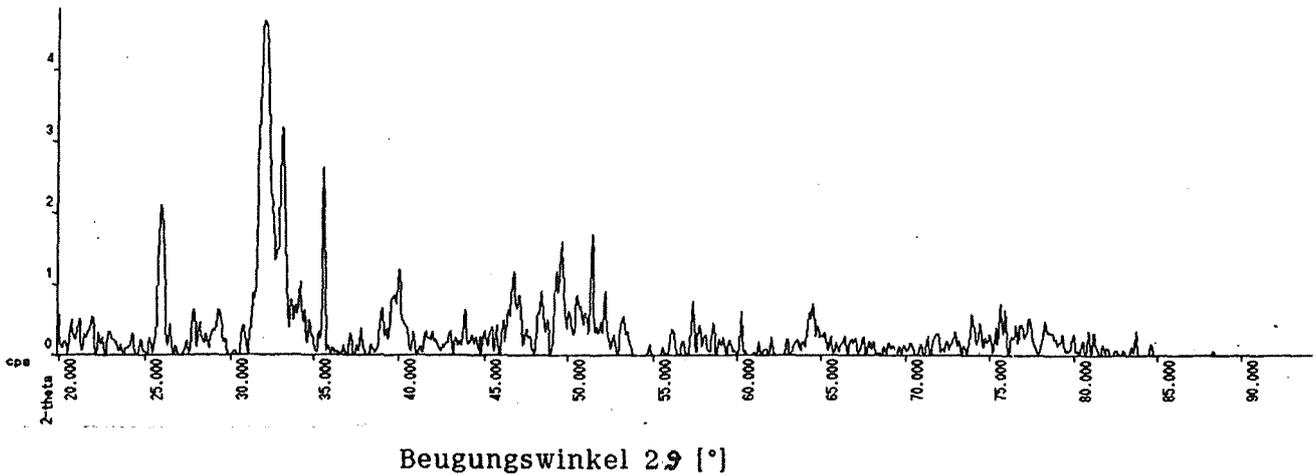


Abb. 5.7: Röntgenbeugungsdiagramm von Hydroxylapatit

Zunächst war beabsichtigt, an kleinen Proben Untersuchungen zum Preß- und Sinterverhalten dieses Materials durchzuführen. Die Proben sollten kaltgepreßt und anschließend gesintert werden. Doch zeigte sich bald, daß die an kleinen Proben (Matrizendurchmesser 10 mm) erzielten Ergebnisse nicht auf größere Proben (\varnothing 28 mm bzw. 80 x 15 mm) übertragbar waren. Während beispielsweise die kleinen Grünlinge den in Abb. 5.8 skizzierten Zusammenhang zwischen Dichte und Preßdruck aufwiesen, ergaben sich bei den größeren Proben schon bei deutlich niedrigeren Drücken Risse quer zur Preßrichtung. Dies trat bei den kleinen Proben vereinzelt erst ab 80 MPa auf, bei den großen Preßlingen war es ab 20 - 30 MPa Preßdruck möglich.

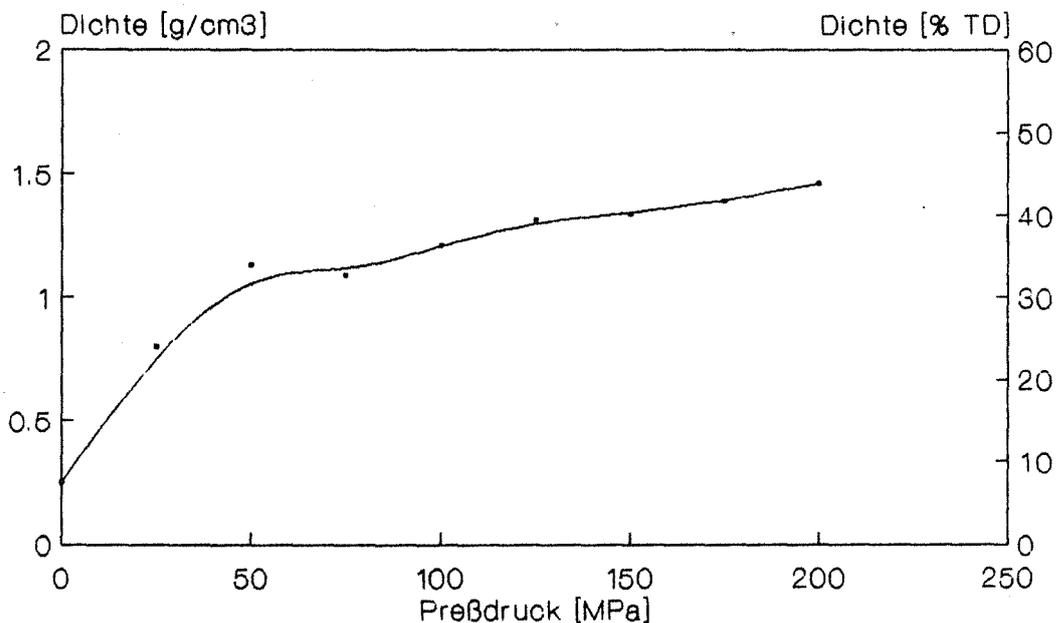


Abb. 5.8: Grünlingsdichte in Abhängigkeit vom Preßdruck

Bezüglich der Sintertemperaturen findet man wie bereits erwähnt in der Literatur widersprüchliche Angaben. Für das hier verwendete Pulver treten nach Herstellerangaben ab 1673 K Zersetzungs- und Umwandlungserscheinungen auf. Bei Sintertemperaturen unterhalb 1373 K wiesen die Proben offene Porosität auf. Für die Hydroxylapatitproben ergab sich folgender Dichteverlauf in Abhängigkeit von der Sintertemperatur:

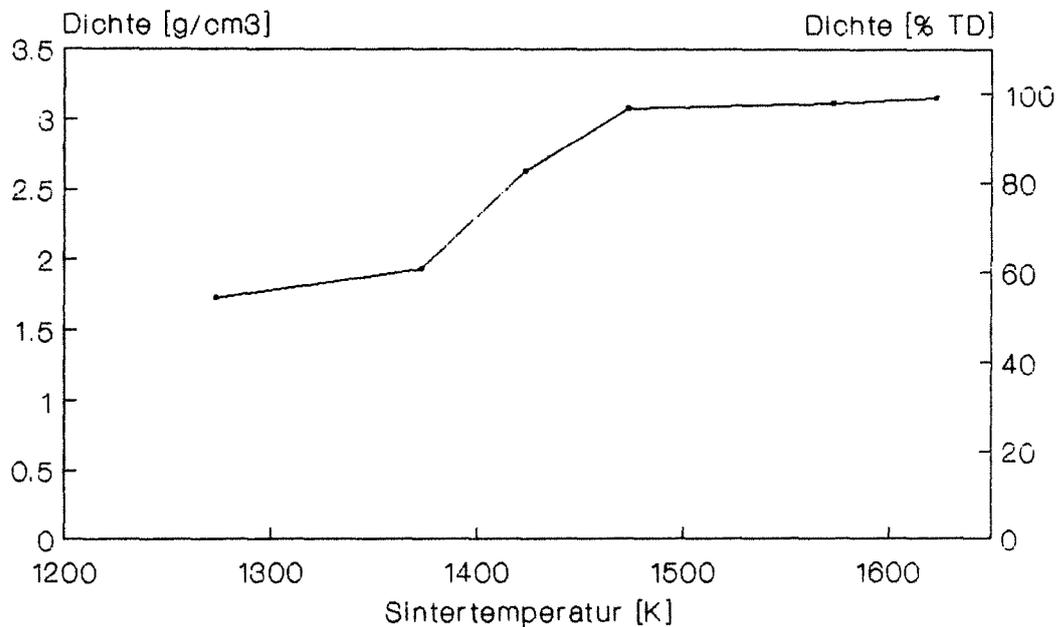


Abb. 5.9: Dichte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Es konnte eine maximale Enddichte von $3,15 \text{ Mg/m}^3$ (= 99,7% TD) erreicht werden (100 MPa, 1623 K, 3h). Allerdings war dies mit den kleinen Proben auch nur in einigen Fällen möglich. Die Mehrzahl der Proben dieser Dimension hatte eine Dichte zwischen $3,10$ und $3,11 \text{ Mg/m}^3$ (98,10 - 98,4 % TD).

Bei den größeren Proben waren derartige Werte nicht zu erreichen. Für die bei den Bruchversuchen eingesetzten Materialien lag die Dichte zwischen 96,0 und 97,0 % TD. Hierbei wurde eine Sintertemperatur von 1623 K und eine Sinterdauer von 3 Stunden gewählt. Der Preßdruck zur Herstellung der Grünlinge betrug 10 MPa. Sämtliche Proben wurden unter Luft gesintert. Die genauen Angaben zur Dichte sind zusammen mit anderen Meßergebnissen in Tabelle 5.27 aufgeführt. Alle Dichtewerte wurden nach der Auftriebsmethode gemessen. Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen das Gefüge der Hydroxylapatitproben in ungeätzttem und geätzttem Zustand.

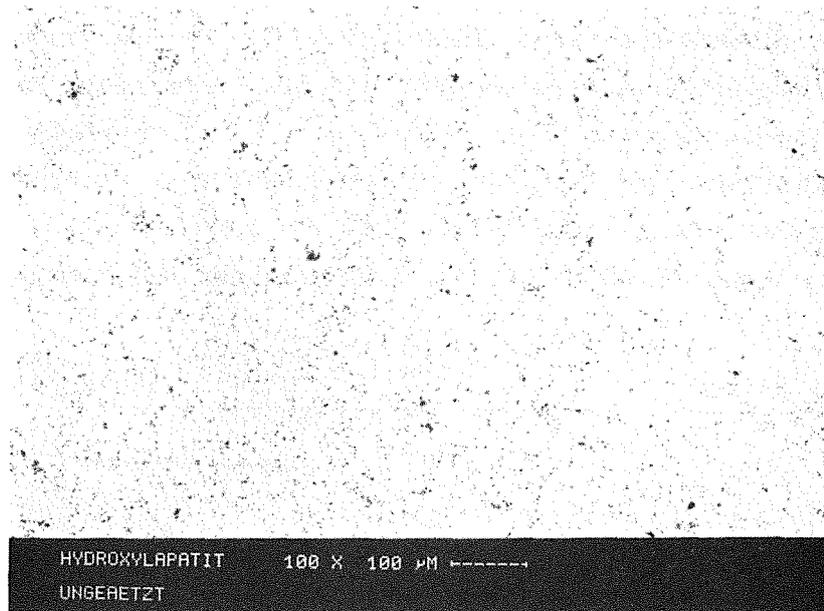


Abb. 5.10: Gefügaufnahme von Hydroxylapatit, ungeätzt

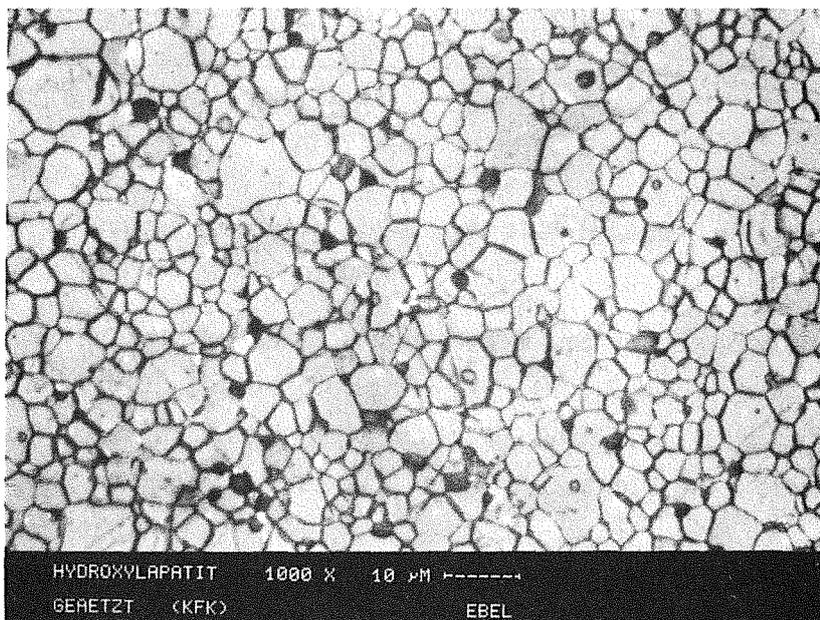


Abb. 5.11: Gefügaufnahme von Hydroxylapatit, geätzt

Die für Benetzungsversuche und Untersuchungen am Interferenzmikroskop benötigten Proben wurden geschliffen und poliert. Hierzu mußten spezielle

Halterungen hergestellt werden, da auch dieses Material mechanisch kaum belastbar war. Bei Verwendung von üblicherweise in der Schliﬀpräparation benutzten Einbettmassen (z.B. Technovit) kam es zur Rißbildung und Zerschneiden der Proben.

Für die Bruchversuche wurden die entsprechenden Proben auf ein Maß von 8,00·8,00 mm geschliﬀen. Problematisch war auch hierbei das Aufspannen. Außerdem setzten sich die Schleifscheiben schnell zu. Gröbere Schleifscheiben führten allerdings zu einem Zerschneiden der Proben. Die Ausschulquote allein bei dieser Präparation belief sich bei einigen Chargen auf mehr als 50 %.

Für den Elastizitätsmodul und die Poissonzahl wurden folgende Werte gemessen:

Material	Dichte [Mg/m ³]	v _l [m/s]	v _t [m/s]	E [GPa]	ν
HA	3,15	6910	3810	117	0,281

Tab. 5.3: Schallgeschwindigkeiten, E-Modul und Poissonzahl von HA

Der hier gemessene Elastizitätsmodul stimmt genau mit dem von Park (1984) angegebenen Wert überein.

Für das schon gesintert bezogene Material ergab sich bei deutlich höherer Porosität ein E-Modul zwischen 54 und 68 GPa und eine Poissonzahl $\nu = 0,257$.

5.2.3 Glaskohlenstoff

Auch über dieses Material wurde schon in vorangegangenen Kapiteln berichtet. Für die Versuche wurde Glaskohlenstoff (Sigradur K) der Fa. Sigr/Meltingen benutzt. Einige physikalische Eigenschaften dieses Materials sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt:

Dichte [Mg/m ³]	1,54
offene Porosität [%]	0
Vickershärte [HV]	340
Biegefestigkeit [MPa]	210
Elastizitätsmodul [MPa]	35000
Druckfestigkeit [MPa]	580
mittl. lin. Ausdehnungs- koeffizient (293-473K)[10 ⁻⁶ /K]	3,5

Tab. 5.4: Physikalische Eigenschaften von Sigradur K (Datenblatt der Sigr GmbH/Meitingen)

Eigene Messungen ergaben einen E-Modul von 33 GPa und eine Poissonzahl von $\nu = 0,18$.

Die Proben für die Bruchversuche hatten eine Dimension von 50·4·8 mm, für andere Versuche wurde Plattenmaterial mit einer Dicke von 4 mm gewählt.

5.2.4 Glaskeramik

Es wurde die Glaskeramik Ceravital (Fa. Leitz/Wetzlar) verwendet. Abb. 5.12 zeigt ein Gefügebild des Materials in geätztem Zustand:

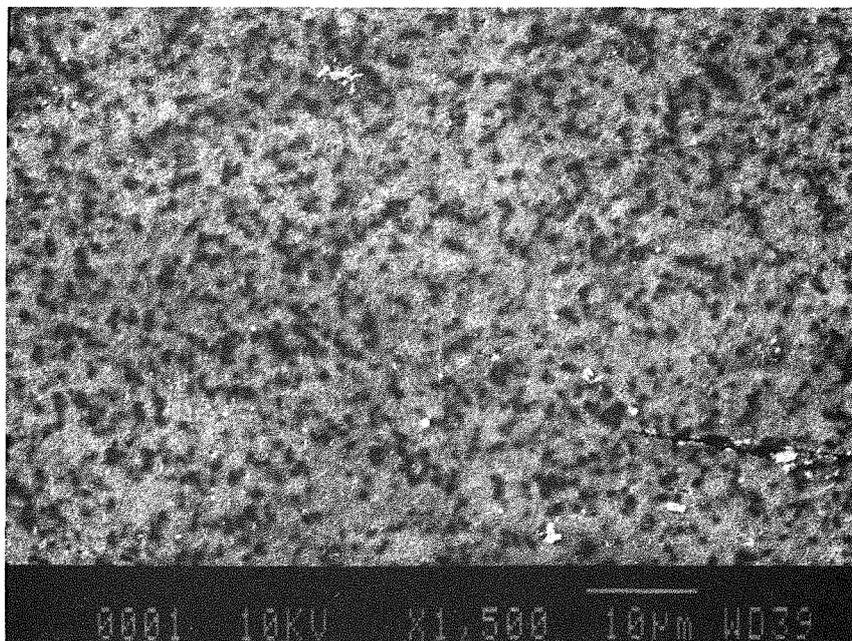


Abb. 5.12: Gefügebild Ceravital Glaskeramik (REM), geätzt, V = 1500 x

Eine Analyse ergab für die dunkle gegenüber der hellen Phase eine höhere Si- und niedrigere Ca-Konzentration. Die Messung von E-Modul und Poissonzahl ergab bei einer Dichte von $2,815 \text{ Mg/m}^3$: $E = 91 \text{ GPa}$, $\nu = 0,27$.

5.2.5 Titan

Es handelte sich hierbei um Reintitan, das die Firmen Krupp/Bochum und Sulzer/Winterthur freundlicherweise zur Verfügung stellten. Das Material lag in Plattenform mit den Dimensionen $\varnothing 15 \text{ mm}$ und 3 mm Höhe bzw. $20 \cdot 20 \cdot 3 \text{ mm}$ vor. Abbildung 5.13 zeigt das Gefüge des verwendeten Materials:

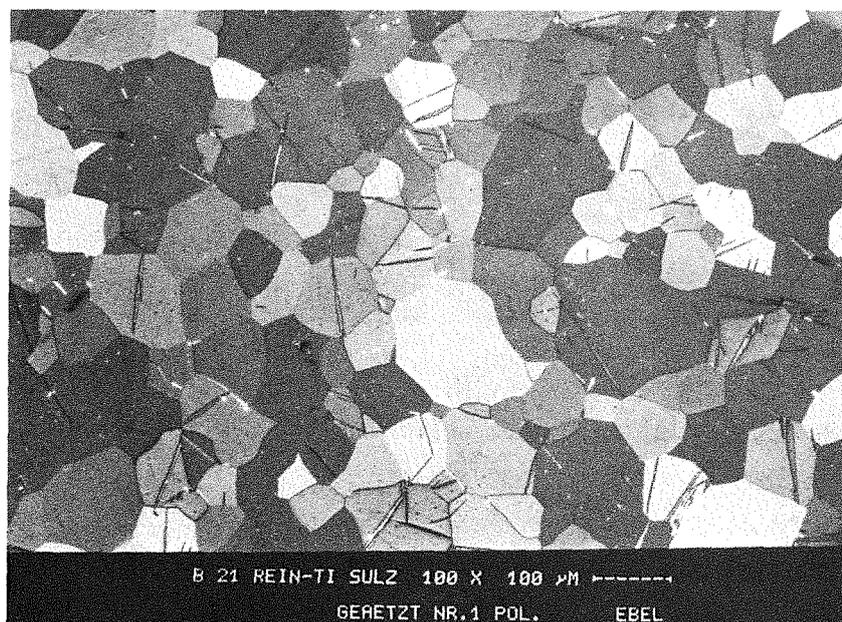


Abb. 5.13: Gefügebild von Reintitan, geätzt, $V = 100\times$

Legierungen wie beispielsweise TiAl6V4 eignen sich aufgrund der Mehrphasigkeit nicht für Untersuchungen nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode.

5.2.6 Co-Cr Legierung

Wie schon bei den Ti-Basislegierungen stellt sich auch bei den Co-Cr-Legierungen das Problem der Mehrphasigkeit. Es wurden jedoch einige Versuche mit der Schmiedelegierung Protasul 21 WF (Co-28Cr-6Mo) der Fa. Sulzer durchgeführt (Probendimension \varnothing 20 mm, Höhe 3 mm). Abb. 5.14 zeigt einen metallographischen Schliff dieser Legierung:

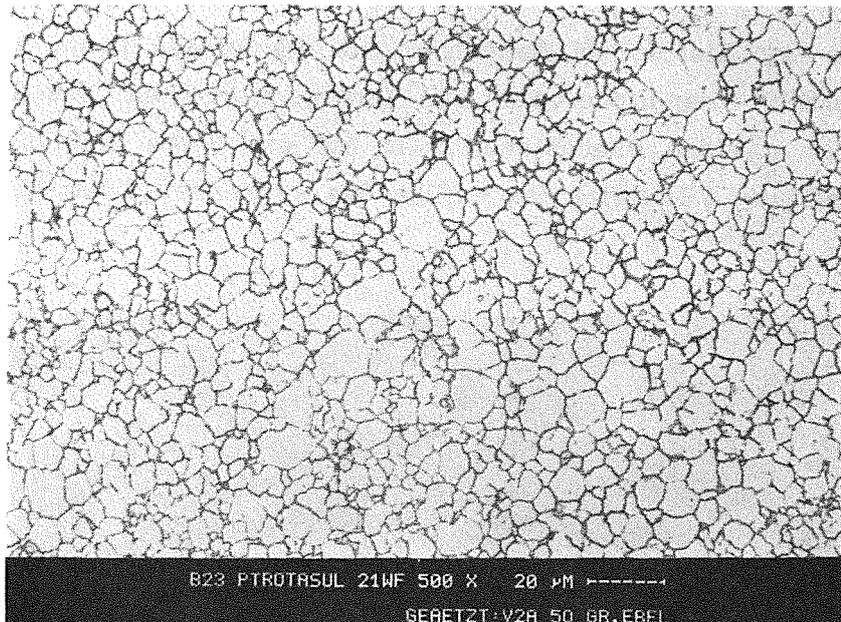


Abb. 5.14: Gefügebildung Co-Cr Legierung (Protasul 21 WF), geätzt, $V = 500x$

5.2.7 Knochenmaterial

Als Knochenmaterial wurde ein Teilstück eines Rinderfemurs verwendet. Es wurde zunächst mechanisch gereinigt und anschließend in verschiedene Abschnitte zersägt. Die für die Untersuchungen bestimmten Oberflächen wurden anschließend metallographisch präpariert und mit Diamantpaste bis zu $3 \mu\text{m}$ poliert. Die Abbildungen 5.15 und 5.16 zeigen entsprechende Schnitte:



Abb. 5.15: Schliffbild eines Rinderfemurs in Längsrichtung , V = 50x

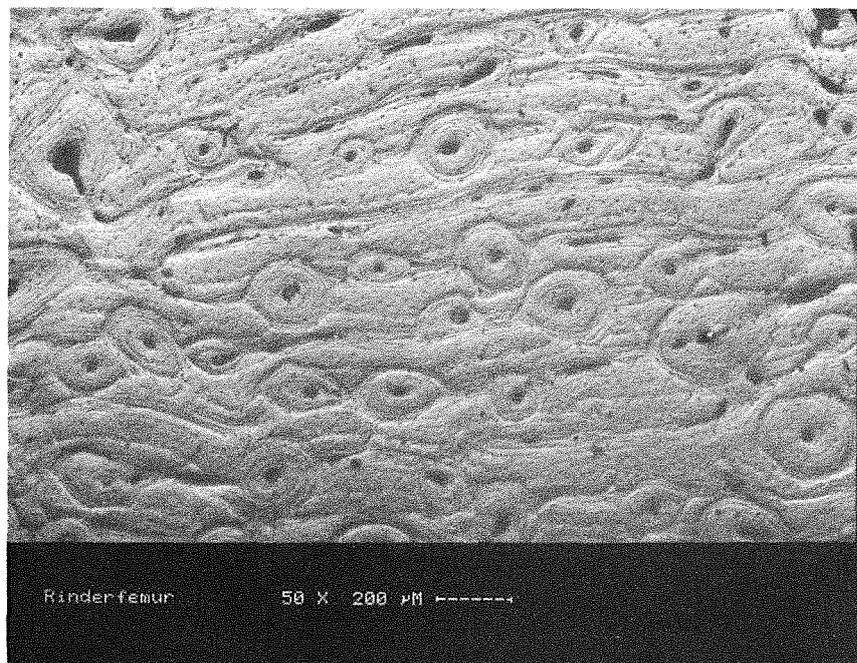


Abb. 5.16: Schliffbild eines Rinderfemurs (Querschliff) , v = 50x

Da anzunehmen war, daß der Knochen in diesem Zustand für die beabsichtigten Untersuchungen eine zu große plastische Verformbarkeit aufweist, wurden zusätzlich einige Stücke bei 393 K während 40 h getrocknet. In Abbildung 5.17 sind deutlich die durch diesen Trocknungsprozeß entstandenen Risse zu erkennen.



Abb. 5.17: Schlibbild eines Rinderfemurs nach Temperaturbehandlung,
V = 50x

5.2.8 Benetzungsmaterialien

5.2.8.1 Kupfer, Zinn

Als Benetzungsmaterialien für die keramischen Stoffe wie auch für die Versuche nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode wurden die Metalle Kupfer und Zinn gewählt. Diese Stoffe haben den Vorteil, daß sie nicht mit den jeweiligen Festkörpern reagieren und in der Literatur Daten zur Oberflächenspannung bzw. Benetzungswinkeln vorhanden sind, so daß die eigenen Ergebnisse dadurch zumindest teilweise kontrolliert werden konnten.

Beide Materialien wurden von der Fa. Ventron Alfa Produkte/Karlsruhe in Drahtform bezogen. Der Kupferdraht ($T_s = 1356 \text{ K}$) lag mit einem Durchmesser von 3,18 mm und einer Reinheit von >99,999 Gew.% vor. Beim Zinndraht ($T_s = 505 \text{ K}$ /Reinheit >99,9985 Gew.%) betrug der Durchmesser 2,0 mm.

5.2.8.2 Glasfritte

Zur Benetzung der metallischen Unterlagen wurde ein keramischer Werkstoff gesucht. Da aber die Schmelzpunkte der meisten Keramiken über denen der verwendeten Metalle liegen, kamen schließlich nur Gläser in die engere Wahl. Diese sollten aus möglichst wenig Komponenten bestehen, um das Risiko von Reaktionen mit dem Festkörper zu reduzieren. Ein weiteres Problem bestand in der Tatsache, daß die bislang für Benetzungsversuche verwendeten Gläser ein gutes Benetzungsverhalten mit fast jedem Festkörper aufwiesen, d.h., der Benetzungswinkel lag unterhalb von 90° , so daß eine Bestimmung der Oberflächenenergie des Glases nach der hier verwendeten Methode des liegenden Tropfens nicht möglich war.

Nach verschiedenen Versuchen mit diversen Gläsern verschiedener Hersteller blieb nur eine Glasfritte übrig, die obige Anforderungen weitgehend erfüllte. Es handelte sich hierbei um eine Glasfritte der Fa. Reibold & Strick (Typ A 8962) mit folgender Zusammensetzung:

	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃
Gew. %	16,30	47,20	36,50

Tab. 5.5: Chemische Zusammensetzung der Glasfritte A 8962 (Reibold & Strick)

Die Glasfritte wurde in einem Platintiegel bei 1573 K in Argonatmosphäre geschmolzen und kontrolliert (70 K/h) abgekühlt. Anschließend wurde aus diesem Block das Glas in den für die Versuche benötigten Dimensionen herausgesägt.

5.3 Thermodynamische Verfahren

Zu diesen Techniken gehören die Methode des liegenden Tropfens oder auch die Mehrphasengleichgewichtsmethode. Andere Verfahren wie beispielsweise die Methode des hängenden Tropfens, der Steighöhe in Kapillaren, des Maximaldrucks in Gasblasen oder die Ring-, Platten- oder Bügelmethode sind in hinreichender Anzahl in der Literatur beschrieben (z.B. White 1962, Weser 1980), so daß an dieser Stelle darauf verzichtet werden kann.

5.3.1 Methode des liegenden Tropfens

Diese Methode ist eines der am häufigsten angewandten Verfahren zur Bestimmung von Oberflächenenergien bzw. Oberflächenspannungen von Fluiden. Es kann zudem der Benetzungswinkel der Flüssigkeit mit der jeweiligen Unterlage angegeben werden. Weitergehende Informationen wie z.B. die Oberflächenenergie der Festkörperunterlage kann man durch diese Technik in Zusammenhang mit interferometrischen Messungen an Furchen- und Dihedralwinkeln indirekt erhalten.

Die Young-Dupré Gleichung beschreibt die Spannungsverhältnisse und den Benetzungswinkel:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \Theta$$

In Abbildung 5.18 sind noch einmal die entsprechenden Größen dargestellt:

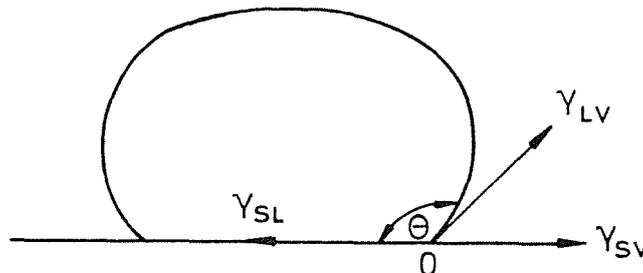


Abb. 5.18: Grenzflächenspannungen und Benetzungswinkel am liegenden Tropfen

Der Benetzungswinkel kann als Maß für das Benetzungsverhalten bzw. die

Benetzbarkeit des im festen Zustand vorliegenden Werkstoffs durch die Flüssigkeit angesehen werden. Je nach Größe dieses Winkels spricht man von vollständiger Benetzung oder Spreitung ($\Theta = 0^\circ$), unvollständiger ($0^\circ < \Theta < 90^\circ$) oder schlechter Benetzung ($90^\circ < \Theta < 180^\circ$). Bei $\Theta = 180^\circ$ liegt völlige Unbenetzbarkeit vor.

Die Ergebnisse der Benetzungsversuche allein sind für die hier untersuchte Fragestellung nur von begrenzter Aussagekraft, da zum einen nur die Oberflächenenergie der flüssigen Phase ermittelt werden kann und auch die Kenntnis des Benetzungswinkels keine quantitative Aussage über die Oberflächenenergie der festen Unterlage ermöglicht. Dies wird erst durch weitere Versuche im Rahmen der Mehrphasengleichgewichtsmethode, die im Abschnitt 5.3.2 beschrieben wird, möglich. Für letzteres Verfahren benötigt man allerdings die im Benetzungsversuch ermittelten Größen.

5.3.1.1 Versuchsaufbau

Abbildung 5.19 zeigt schematisch die Benetzungsapparatur, in der die Versuche durchgeführt wurden. Die Aufheizung der Probe erfolgt induktiv. Als Suszeptor dient ein Graphittisch, der in einem Graphitrohr (Sekundärspule) befestigt ist. Dieser Aufbau befindet sich in einem in zwei Endköpfen gelagerten Quarzglasrohr (\varnothing 50 mm, Wandstärke 2mm). Zur Erwärmung verwendet man einen Hochfrequenzgenerator und eine Kupferspirale (Primärspule), die das Quarzrohr umschließt. Durch den Erweichungsbereich des Quarzglas ist die maximale Versuchstemperatur auf etwa 2000 K begrenzt. Je nach Arbeitstemperatur werden Glasrohre verschiedener Länge gewählt, um die am Ende des Rohres befindlichen wassergekühlten Vakuumdichtungen nicht zu beschädigen. Die Temperaturmessung erfolgt durch NiCr-Ni bzw. PtRh-Pt Mantelthermoelemente, die in einer Bohrung des Graphittisches angebracht werden können. Für höhere Temperaturen steht ein Pyrometer zur Verfügung.

Am rechten Endkopf ist der Anschluß für eine Vakuumpumpe angebracht. Beide Endköpfe sind an den Stirnseiten durch 10 mm dicke Quarzglasfenster verschlossen. Durch das linke Fenster kann der Versuchsablauf mit Hilfe eines Zeiss Epi-Technoskops (6 - 40 fache Vergrößerung) beobachtet und fotografiert werden. Auf der rechten Seite der Anlage können alternativ

eine Lampe zur besseren Ausleuchtung der Probe oder ein Pyrometer installiert werden. Bei höheren Temperaturen ist aufgrund der Eigenstrahlung von Probe und Suszeptor eine Beleuchtung nicht notwendig. Die Anlage kann sowohl unter Vakuum ($<10^{-4}$ mbar) wie auch unter Schutzgasatmosphäre betrieben werden.

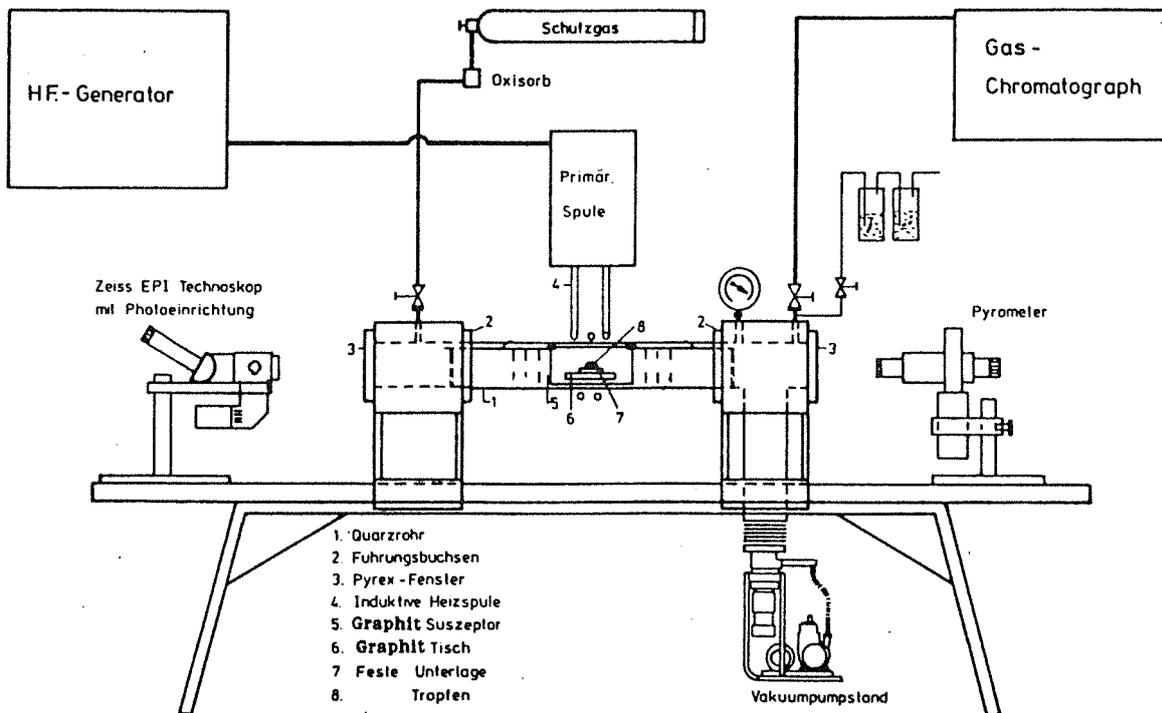


Abb. 5.19: Schematische Abbildung der Benetzungsapparatur

5.3.1.2 Versuchsdurchführung

Die zu benetzenden Materialien lagen jeweils als Plättchen von 2 - 3 mm Höhe und 15 - 25 mm Durchmesser vor. Sie wurden geschliffen und poliert; in der letzten Stufe mit 3 μ m Diamantpaste. Bis auf eine Ausnahme hatten alle Benetzungswerkstoffe eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 2 - 3,2 mm und einer Höhe von etwa 1 - 2 mm. Um die Versuche nach der Methode des liegenden Tropfens überhaupt durchführen zu können, muß naturgemäß der zu benetzende Werkstoff einen höheren Schmelzpunkt haben als der Tropfen.

Sowohl das Tropfenmaterial wie auch die Unterlage wurden vor Beginn und

nach Abschluß des Versuches gewogen, um eventuelle Abdampfverluste feststellen zu können.

Um die Anlage zu beschicken, wurde eines der Fenster geöffnet, die Probe danach auf dem Graphittisch plziert und dieser horizontal ausgerichtet. Nach Verschließen der Stirnseite des Endkopfes, wurde die Anlage evakuiert, um sie danach mit Argon zu fluten. Sämtliche Versuche wurden unter strömendem, hochreinem Argon (>99,9999 Vol.%) durchgeführt.

Anschließend wurde der Ofen aufgeheizt und der Schmelzpunkt des jeweiligen Tropfenmaterials zur Kontrolle der Temperaturanzeige langsam angefahren. Die Benetzungsversuche begannen in der Regel bei einer Temperatur leicht oberhalb (≈ 20 K) des entsprechenden Schmelzpunktes, damit trotz eventueller Abweichungen bei der Temperaturregelung ein Gleichgewichtszustand eingestellt werden konnte. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurde der Versuchsablauf fotografisch im Abstand von etwa zwei bis fünf Minuten festgehalten. Der einzelne Versuch wurde durchgeführt bis sich ein Gleichgewichtszustand - erkennbar an sich nicht verändernder Tropfengeometrie - eingestellt hatte und danach abgebrochen. Meistens war dies nach 60 bis 90 Minuten der Fall.

Das Filmmaterial (24x36 mm) mußte möglichst feinkörnig sein, um Ungenauigkeiten bei der Ausmessung der Tropfen durch zu großes Korn zu vermeiden. In der Regel wurde Agfaortho (15 DIN) gewählt. Nachteilig wirkten sich in einigen Situationen die längeren Belichtungszeiten bei diesem Film aus.

5.3.1.3 Versuchsauswertung

Bei der Auswertung der Methode des liegenden Tropfens müssen prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden:

- der Benetzungswinkel liegt oberhalb 90°
- der Benetzungswinkel ist kleiner als 90° .

Wie im folgenden gezeigt wird, ist im ersten Fall die Bestimmung des Benetzungswinkels wie auch der Oberflächenenergie des Tropfens möglich. Im zweiten Fall kann mit diesem Versuch nur der Benetzungswinkel gemessen werden. Es wird zunächst die Versuchsauswertung für $\Theta > 90^\circ$ behandelt.

5.3.1.3.1 Versuchsauswertung für $\Theta > 90^\circ$

Nach Entwicklung und Vergrößerung der während des Versuchs gemachten Aufnahmen wurde die Tropfengeometrie vermessen. Das jeweils erste Bild eines Versuchs zeigte das Tropfenmaterial bei Raumtemperatur und ermöglichte so eine genaue Bestimmung des Vergrößerungsfaktors. Bei den übrigen Aufnahmen wurden die in Abb. 5.20 dargestellten Meßgrößen bestimmt.

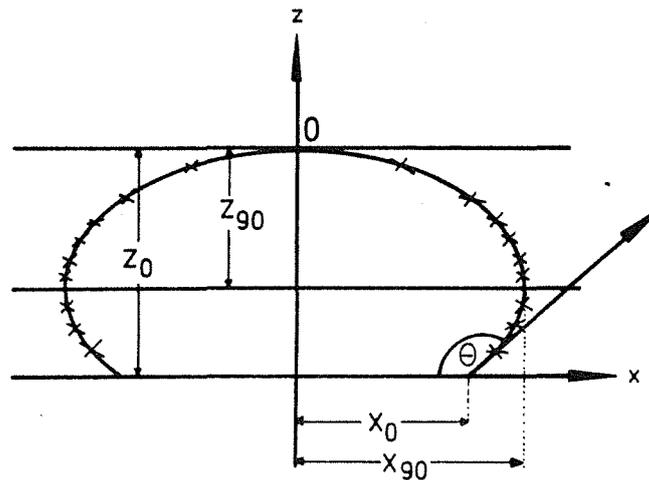


Abb. 5.20: Zur Charakterisierung der Tropfengeometrie benötigte Meßgrößen

Die Oberflächenenergie der Flüssigkeit ergibt sich aus:

$$\gamma_v = \rho \cdot g \cdot b^2 / \beta \quad (5.6)$$

ρ : Dichte, g : Erdgravitation, β u. b : Formfaktoren des Tropfens

Die Auswertemethodik basiert auf dem Tabellenwerk von Bashforth und Adams, das im KfK auf einem Rechner implementiert ist.

Bashforth und Adams gingen bei der Erstellung ihrer Tabellen von der LaPlace'schen Kapillaritätsgleichung aus, die den Druck bzw. die Druckdifferenz an der Stelle P eines Tropfens angibt (Zagar und Bernhardt 1966, Hondros 1970))

$$\gamma_{LV} (1/R_1 + 1/R_2) = g \cdot \rho \cdot z + k \quad (5.7)$$

Hierbei bedeuten R_1 und R_2 den maximalen und minimalen Krümmungsradius, ρ die Dichte, g die Erdgravitation, z die Höhe bzw. den vertikalen Abstand

zum Punkt O (Abb. 5.21) und k eine Konstante. Es sei nun Φ der Winkel, den die Normale im Punkt P mit der Rotationsachse bildet, und x gebe die horizontale Koordinate an. Dann kann R_2 auch ausgedrückt werden als:

$R_2 = x/\sin \Phi$. R_1 sei die Strecke PC' und wird mit r bezeichnet.

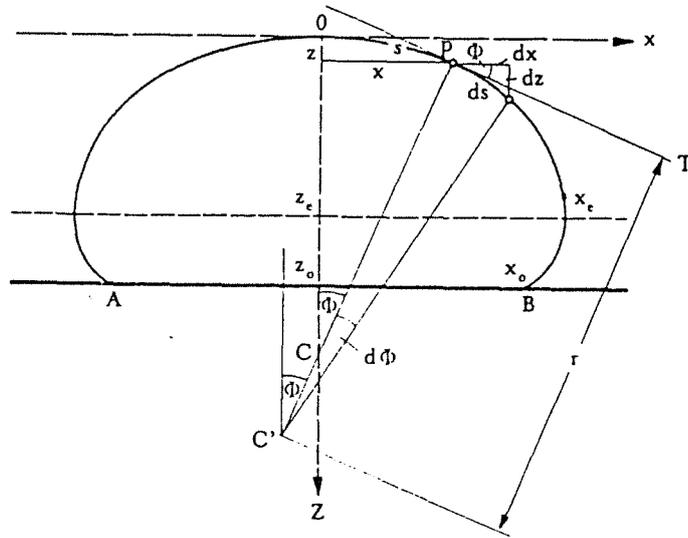


Abb. 5.21: Geometrie des liegenden Tropfens

Wenn man den Koordinatenursprung in den Scheitelpunkt des Tropfens legt, d.h. $z = 0$ ist, gilt $R_1 = R_2 = b$ und damit $k = 2\gamma_{lv}/b$.

Damit ergibt sich für Gleichung (5.7)

$$\gamma_{lv} \left(\frac{1}{r} + \frac{\sin \Phi}{x} \right) = 2\gamma_{lv}/b + g \cdot \rho \cdot z \quad \text{bzw.} \quad (5.8)$$

$$\frac{1}{(r/b)} + \frac{\sin \Phi}{(x/b)} = 2 + \frac{(z/b)(g \cdot \rho \cdot b^2/\gamma_{lv})}{1} \quad (5.9)$$

Der Wert $g \cdot \rho \cdot b^2/\gamma_{lv}$ wird als Parameter β bezeichnet und definiert die Form des Tropfens, während die Größe des Tropfens von b abhängt (Zagar und Bernhardt). Als Lösung ergibt sich nach weiteren Umformungen eine Differentialgleichung 2. Ordnung. Diese haben Bashforth und Adams mit einem Näherungsverfahren bestimmt und x/b , z/b und V/b^3 ($V \hat{=}$ Volumen des Tropfens) für bestimmte Winkel und β -Werte tabelliert.

Um die Oberflächenenergie der flüssigen Phase zu erhalten, müssen neben dem Tropfengewicht die in Abb. 5.20 skizzierten **Meßgrößen** aus dem Versuch bekannt sein. Aus der Tropfengeometrie und dem -gewicht läßt sich die Dichte der Flüssigphase berechnen. Der Vergleich mit dem bekannten Dichtewert des Tropfens zeigt, inwieweit sich die bei obiger Berechnung

vorausgesetzte rotationsellipsoide Form im Versuch eingestellt hat. Die Differenz der beiden Dichtewerte lag bei den hier durchgeführten Versuchen unter 5 %.

5.3.1.3.2 Versuchsauswertung für $\Theta < 90^\circ$

In diesem Fall kann man den Durchmesser des Rotationellipsoids x_{90} (bzw. x_0) und z_{90} nicht messen. Es ist deshalb nach obigen Verfahren nicht möglich, die Oberflächenspannung des Tropfens zu ermitteln.

Der Tropfen wird als ein Kugelsegment angesehen und der Benetzungswinkel nach

$$\Theta = 2 \cdot \arctan(z_0/x_0) \quad (5.10)$$

berechnet (Zagar u. Bernhardt 1966). z_0 ist die Höhe des Tropfens, x_0 die halbe Tropfenbreite.

Bei allen Versuchen nach der Methode des liegenden Tropfens dürfen keine Wechselwirkungen zwischen der Flüssigphase und dem Festkörper oder der Gasphase auftreten. Auch muß eine eventuelle Blasenbildung im Tropfenmaterial vermieden werden.

5.3.1.4 Ergebnisse der Benetzungsversuche

5.3.1.4.1 Al_2O_3

Zur Überprüfung der Anlage und Versuchsmethodik wurden zu Beginn verschiedene Versuche mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ durchgeführt. Hierbei wurde insbesondere das in der Implantologie verwendete hochreine Al_2O_3 wie auch Al 23 benutzt. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 1373 K, 1493 K, 1573 K, und 1773 K vorgenommen und hieraus eine Regressionsfunktion der Benetzungswinkel und Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Temperatur abgeleitet. Abbildung 5.22 zeigt zwei Beispiele (1373 und 1773 K) des Cu Tropfens. Man erkennt deutlich die schlechte Benetzung des Al_2O_3 :

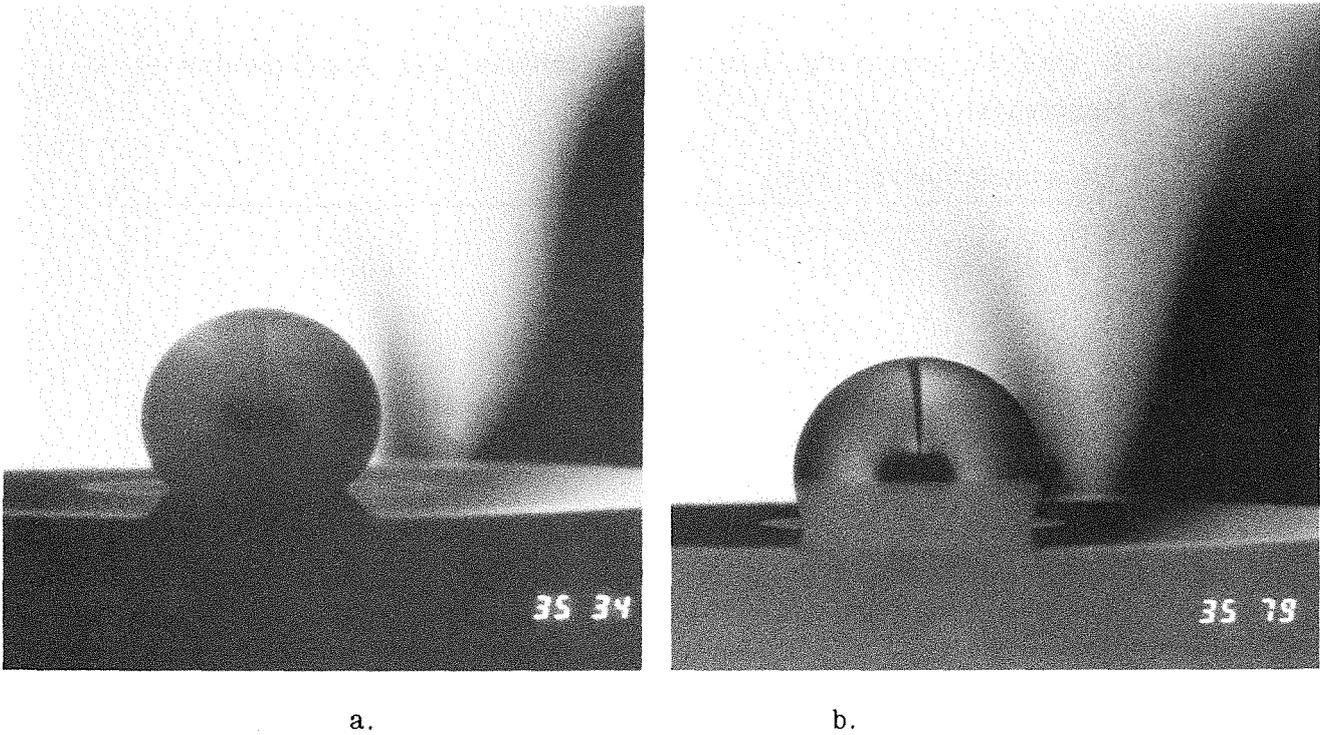


Abb. 5.22: Cu - Tropfen auf Al_2O_3 Unterlage bei 1373 (a) und 1773 K (b)

Es ließen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede im Benetzungsverhalten zwischen Cu und Al 23 und Al_2O_3 (med.) feststellen. Die für Al_2O_3 (med.) ermittelten Benetzungswinkel, Oberflächenenergien und zugehörigen Adhäsionsarbeiten sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengefaßt (Standardabweichung für $n=4$).

Temp. [K]	Θ [Grad]	γ_{lv} [J/m ²]	W_{ad} [J/m ²]
1373	$137,47 \pm 1,39$	$1,388 \pm 0,060$	0,366
1493	$135,92 \pm 0,94$	$1,308 \pm 0,058$	0,368
1573	$123,58 \pm 1,61$	$1,299 \pm 0,039$	0,580
1773	$117,13 \pm 1,33$	$1,143 \pm 0,084$	0,622

Tab. 5.6: Benetzungswinkel, Oberflächenenergien und Adhäsionsarbeiten für das System Cu/ Al_2O_3

Der Verlauf von Benetzungswinkeln und Oberflächenspannungen des Kupfers über der Temperatur ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Zum

Vergleich sind in Abbildung 5.23 die Ergebnisse von Angelopoulos et al. (1988) eingetragen

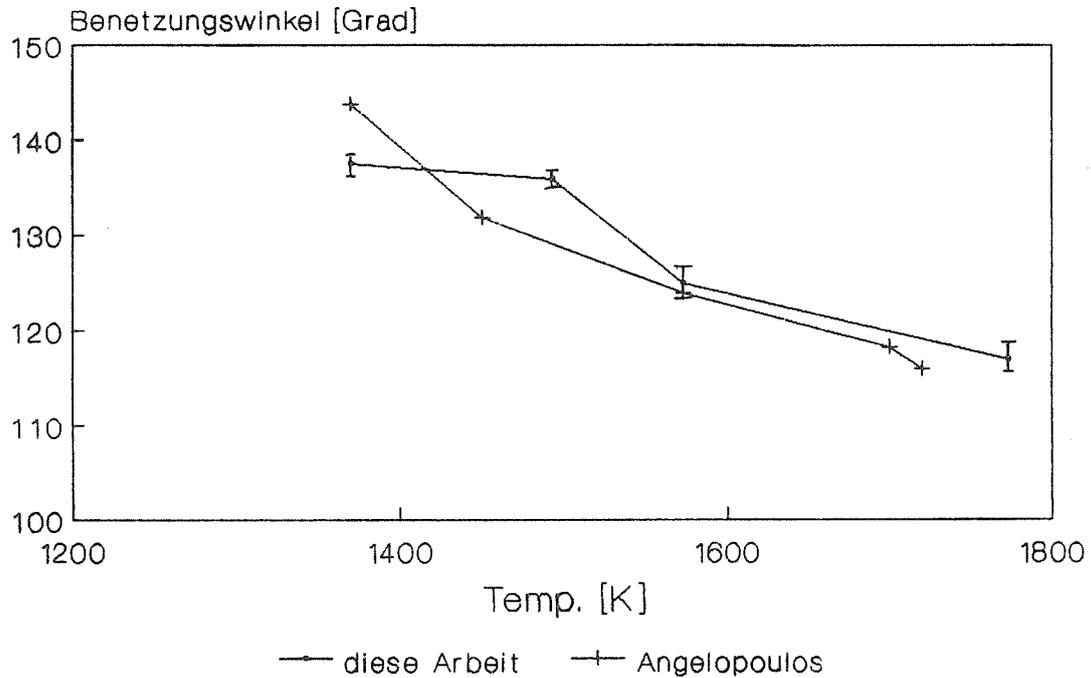


Abb. 5.23: Temperaturabhängigkeit des Benetzungswinkels im System Cu - Al₂O₃

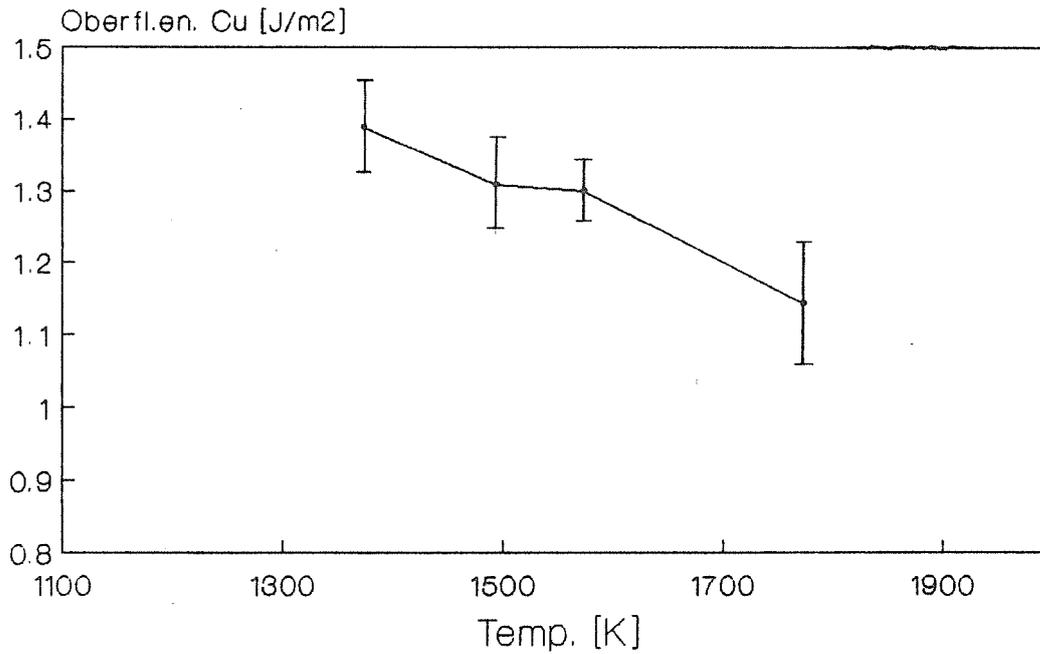


Abb. 5.24: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung im System Cu - Al₂O₃

Aus diesen Daten ergeben sich für den Benetzungswinkel und für die

Oberflächenenergie folgende Regressionsgleichungen:

$$\begin{aligned} \Theta(T) &= 138,42^\circ - 0,0549^\circ (T-T_s) & R(\Theta,T) &= 0,89 \\ \gamma_v(T) &= 1,403 \text{ J/m}^2 - 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2 \cdot (T-T_s), & R(\gamma,T) &= 0,97 \\ W_{ad} &= 0,34 \text{ J/m}^2 + 7,13 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2 \cdot (T-T_s) & R(W_{ad},T) &= 0,78 \end{aligned}$$

Für weitere Berechnungen werden für 1973 K extrapoliert:

$$\Theta (1973 \text{ K}) = 105,45^\circ, \quad \gamma_v = 1,033 \text{ J/m}^2.$$

Obige Werte ergeben eine gute Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturwerten. So geben beispielsweise Kozakevitch und Urbain (1957) bei 1473 K unter Argon $\gamma_v = 1,3 \text{ J/m}^2$ an. Pawlek et al. (1961) und Gans et al. (1963) ermittelten bei 1373 K $\gamma_v = 1,27 \text{ J/m}^2$ bzw. $1,28 \text{ J/m}^2$. Zagar und Bernhardt (1966) maßen bei 1393 K einen Benetzungswinkel von $\Theta = 134^\circ$ und eine Oberflächenspannung von $\gamma_v = 1,19 \text{ J/m}^2$. Sämtliche Angaben basieren auf der Methode des liegenden Tropfens.

5.3.1.4.2 Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Benetzungsversuche mit Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat durchgeführt. Als Benetzungsmaterial wurde hier nicht Cu verwendet, da die Schmelztemperatur mit 1356 K in diesem Fall etwas hoch liegt. Es wurde als Hilfsmaterial Sn mit einem Schmelzpunkt von 505 K gewählt. Das Benetzungsverhalten wurde bei 523 K, 773 K, 1023 K, 1273 K, 1473 K und 1573 K getestet.

Es waren keine Wechselwirkungen der Materialien untereinander erkennbar, die Tropfen ließen sich nach Abkühlung rückstandslos von der Unterlage entfernen und zeigten keine Blasenbildung. Auch im Rahmen einer zusätzlich vorgenommenen AES-Analyse war keine Reaktion zwischen dem geschmolzenen Zinn und der Unterlage festzustellen; im Querschliff war keine Diffusion von Ca, O, P oder Sn nachzuweisen. Abbildung 5.25 zeigt eine Aufnahme der Grenzfläche.

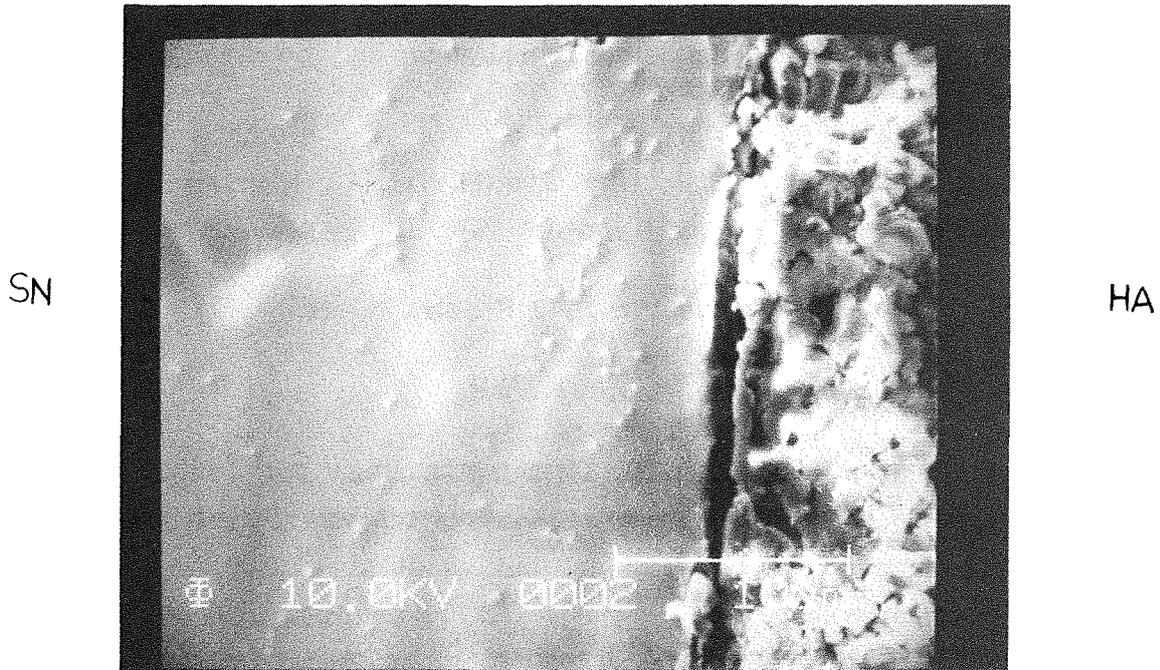


Abb. 5.25: Grenzfläche Hydroxylapatit - Sn

Für die einzelnen Temperaturen ergaben sich folgende Benetzungswinkel und Oberflächenspannungen:

Temp. [K]	Θ [Grad]	γ_v [J/m ²]	W_{ad} [J/m ²]
523	159,6 ± 3,4	0,509 ± 0,073	0,032 ± 0,009
773	159,1 ± 4,1	0,562 ± 0,100	0,037 ± 0,010
1023	155,5 ± 5,3	0,494 ± 0,014	0,047 ± 0,027
1273	139,4 ± 8,7	0,353 ± 0,067	0,090 ± 0,043
1473	125,7 ± 2,4	0,334 ± 0,072	0,142 ± 0,041
1573	122,7 ± 1,0	0,325 ± 0,103	0,148 ± 0,029

Tab. 5.7: Benetzungswinkel, Oberflächenenergien und Adhäsionsarbeiten für das System HA-Sn (Standardabweichungen für n=4)

Die Abbildungen 5.26 und 5.27 zeigen die Temperaturabhängigkeit des Benetzungswinkels und der Oberflächenspannung:

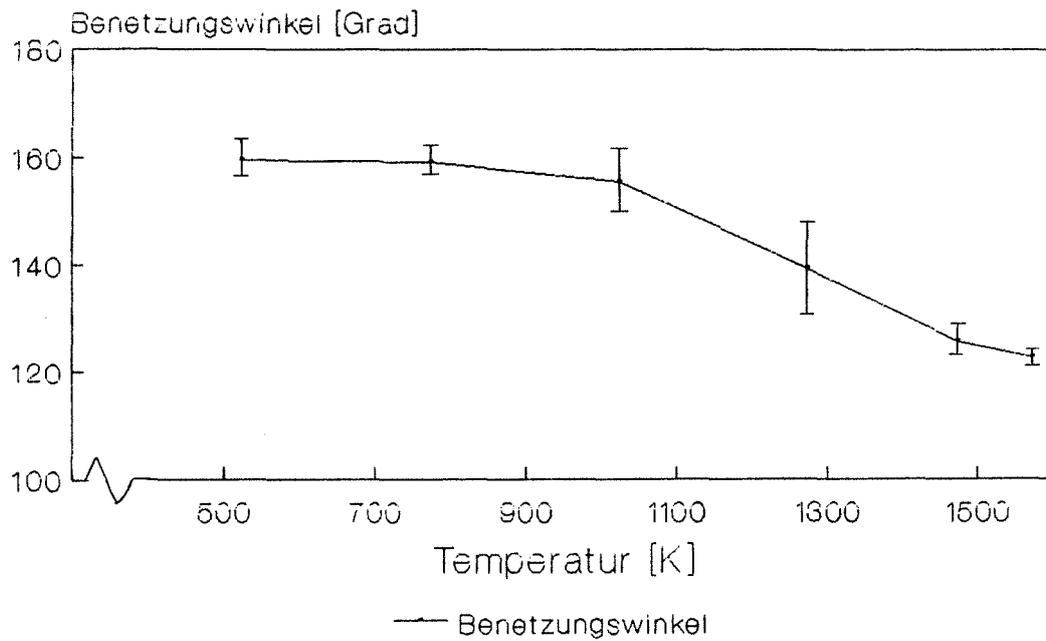


Abb. 5.26: Temperaturabhängigkeit des Benetzungswinkels im System Sn - Hydroxylapatit

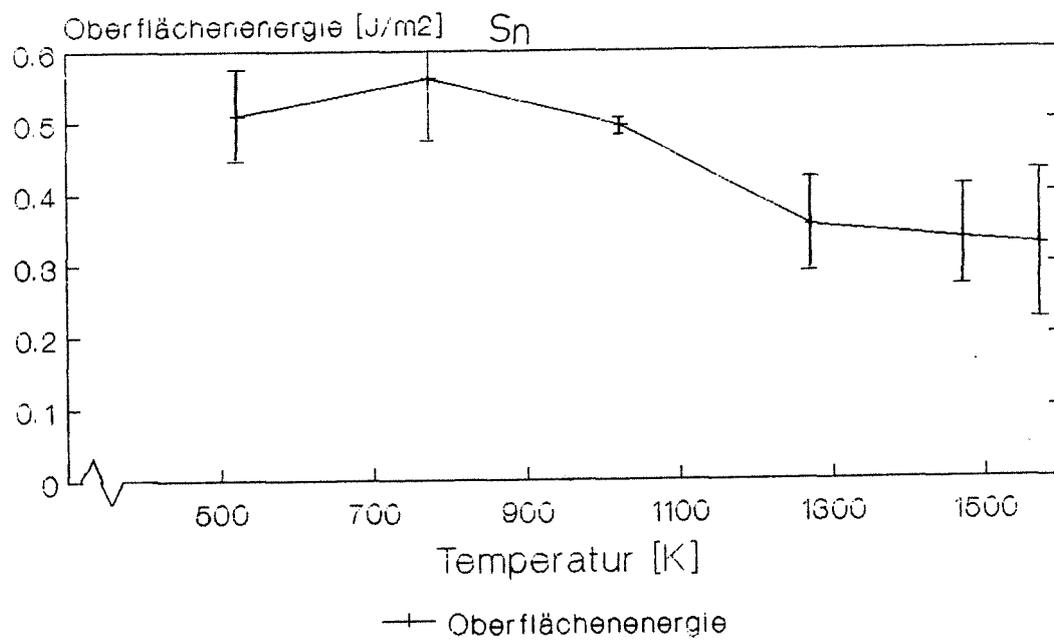


Abb. 5.27: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung im System Sn - Hydroxylapatit

Aus obigen Daten konnten folgende Funktionen für die Abhängigkeit von der Temperatur gebildet werden:

$$\begin{aligned}\Theta(T) &= 167^\circ - 0,03877^\circ \cdot (T-T_s) & R(\Theta, T) &= 0,945 \\ \gamma_v(T) &= 0,5674 \text{ J/m}^2 - 0,2295 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \cdot (T-T_s), & R(\gamma, T) &= 0,906 \\ W_{ad} &= 0,01 \text{ J/m}^2 + 0,12066 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \cdot (T-T_s) & R(W_{ad}, T) &= 0,943\end{aligned}$$

Auch in diesem Fall ergibt der Vergleich mit Literaturdaten eine gute Übereinstimmung. So veröffentlichten beispielweise Sauerwald und Schmidt (1927) für 505 K einen Wert von $\gamma_v = 0,518 \text{ J/m}^2$. Allen und Kingery (1959), Monma und Suto (1960) und Gans und Parthey (1966) gaben $\gamma_v = 0,50 \text{ J/m}^2$ (1073 K), $\gamma_v = 0,45 \text{ J/m}^2$ (573 K) und $\gamma_v = 0,61 \text{ J/m}^2$ (563 K) an.

An TCP wurden Benetzungsversuche bei 523 K, 773 K, 1023 K und 1273 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (\pm Standardabw. für $n=4$):

Temp. [K]	Θ [Grad]	γ_v [J/m ²]	W_{ad} [J/m ²]
523	157,9 \pm 0,9	0,474 \pm 0,040	0,035 \pm 0,003
773	156,1 \pm 2,8	0,561 \pm 0,027	0,048 \pm 0,009
1023	148,2 \pm 6,9	0,443 \pm 0,063	0,068 \pm 0,018
1273	132,7 \pm 6,2	0,376 \pm 0,054	0,135 \pm 0,032

Tab. 5.8: Benetzungswinkel, Oberflächenenergien und Adhäsionsarbeiten für das System TCP-Sn

Der Verlauf von Benetzungswinkel und Oberflächenspannung über der Temperatur ist graphisch in den Abbildungen 5.28 und 5.29 dargestellt:

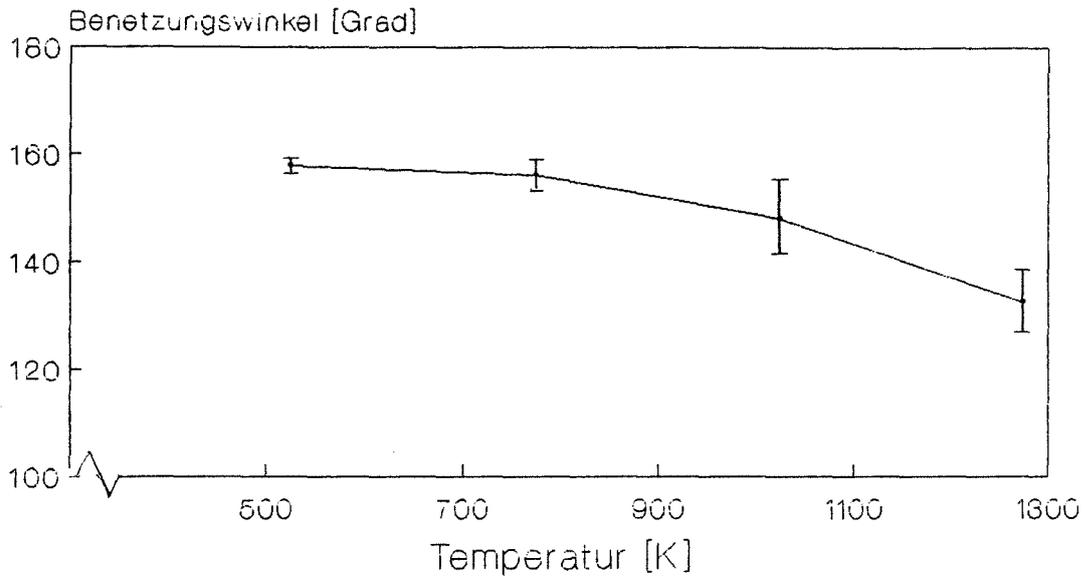


Abb. 5.28: Temperaturabhängigkeit des Benetzungswinkels beim System TCP-Sn

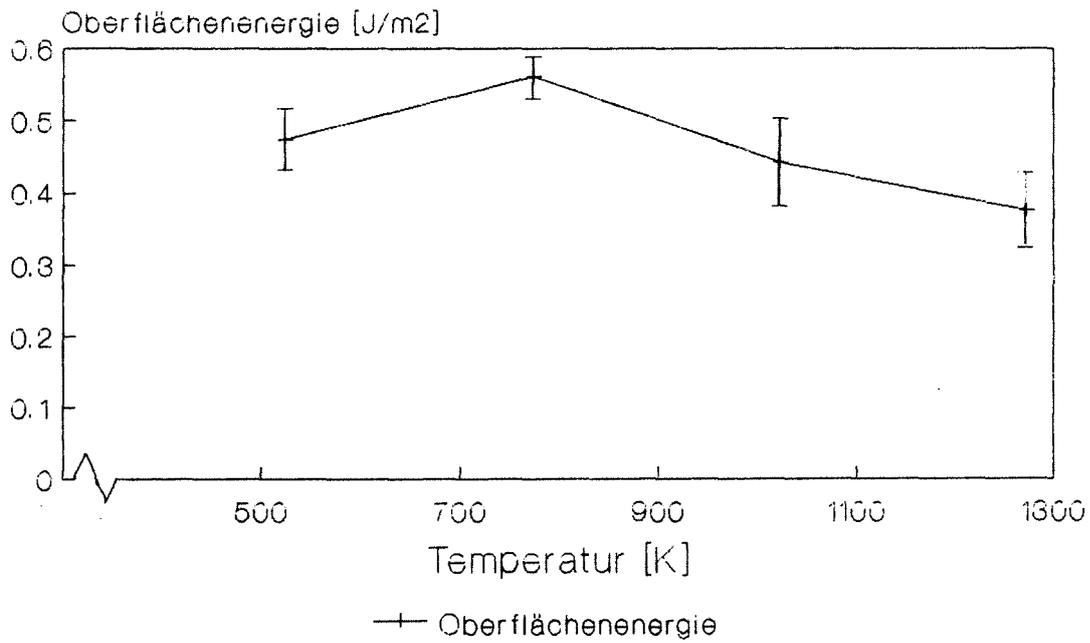


Abb. 5.29: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Sn

Daraus resultierten folgende Funktionen für die Temperaturabhängigkeit:

$$\begin{array}{ll} \Theta (T) = 161,9^\circ - 0,0334^\circ \cdot (T-T_s) \text{ [K]} & R (\Theta, T) = 0,94 \\ \gamma_v (T) = 0,528 - 0,165 \cdot 10^{-3} \cdot (T-T_s) \text{ [Jm}^{-2}] & R (\gamma, T) = 0,69 \\ W_a (T) = 0,02 + 0,129 \cdot 10^{-3} \cdot (T-T_s) \text{ [Jm}^{-2}] & R (W_a, T) = 0,94 \end{array}$$

Es ergab sich eine gute Übereinstimmung bei der Oberflächenenergie sowohl zwischen diesen beiden Versuchsreihen wie auch mit den oben erwähnten Literaturdaten. Auffällig ist der erhöhte Wert bei 773 K, der sich jedoch auch innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen bewegt.

5.3.1.4.3 Titan und Co-Cr

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Benetzungsversuche an den Systemen Titan/Glas 8962 und Co-Cr/Glas 8962 vorgenommen. Allerdings konnte mit diesen Werkstoffen nicht die Oberflächenspannung des Glases ermittelt werden, da in jedem Fall der Benetzungswinkel deutlich unter 90° liegt. Es blieb damit nur die Möglichkeit, γ_v theoretisch abzuleiten oder an einer deutlich schlechter benetzbaren Oberfläche zu messen.

Nach Dietzel (1942) ergibt sich unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Komponenten im Innern wie an der Oberfläche des Glases die gleiche ist, für die Oberflächenspannung des hier verwendeten Glases ein theoretischer Wert von $\gamma_v = 0,214 \text{ N/m}$ (1173 K). K.H. Ludwig (Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung) hat bei 1088 K eine Oberflächenspannung von $\gamma_v = 0,168 \text{ N/m}$ gemessen. Er benutzte dabei eine Au-Unterlage.

Die Benetzungsversuche mit Titan wurden in zwei Serien durchgeführt. Bei der ersten Serie lagen die Versuchstemperaturen im wesentlichen unterhalb der Gitterumwandlungstemperatur (1155 K) des Titans, bei der zweiten Serie darüber. Für die beiden Gitterarten ergaben sich verschiedene Benetzungswinkel, wobei die Werte für α -Ti deutlich niedriger lagen. Die Temperatur zu Beginn des Versuchs ist bedeutsam, da sich, wie die Ergebnisse zeigen, der höhere Benetzungswinkel auch nach Überschreiten der Umwandlungstemperatur nicht einstellt. Es scheinen zwischen Glas und α -Ti deutlich höhere Adhäsionskräfte zu bestehen als bei Glas und β -Ti.

Temperatur [K]	Θ - Serie 1	Θ - Serie 2
	Versuchsbeginn 1088 K	Versuchsbeginn 1173 K
1088	12,1 ± 1,7	-
1123	12,5 ± 0,2	-
1173	12,9 ± 0,5	28,9 ± 4,9
1373	-	26,6 ± 2,0
1473	-	24,3 ± 1,7

Tab. 5.9: Benetzungswinkel Ti - Glas 8962

Obwohl der Temperaturbereich, in dem das Benetzungsverhalten der Niedertemperaturmodifikation untersucht werden kann, bedingt durch den Erweichungspunkt des Glases (1088 K) recht klein ist, wurden die weiteren Experimente nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode in diesem Bereich vorgenommen. Dies geschah aus zwei Gründen. Zum einen ist die Hochtemperaturmodifikation bei den hier diskutierten Anwendungsbereichen nicht so bedeutsam, zum anderen steigt die Reaktionsneigung des Materials mit steigender Temperatur. Besonders den letzten Aspekt sollte man bei der angewandten Versuchstechnik vermeiden.

Die Benetzungswinkel bei der Co-Cr Legierung lagen noch wesentlich niedriger:

Temp. [K]	1088	1123	1173	1273	1323
Θ [°]	14,2±3,0	9,0±1,1	5,5±1,2	2,6±0,5	2,0

Tab. 5.10: Benetzungswinkel Protasul 21WF/Glas 8962

Allerdings traten bei den hohen Temperaturen Reaktionen auf, die sich durch starke Verfärbungen des Glases zeigten. Zusätzlich im Hinblick auf die weiteren Untersuchungen durchgeführte Glühbehandlungen der Co-Cr Legierung ergaben Karbidausscheidungen besonders an den Korngrenzen, so daß weitere Experimente mit diesem Material nicht in Frage kamen.

5.3.2 Mehrphasengleichgewichtsmethode

5.3.2.1 Versuchsprinzip

Bei dieser Methode handelt es sich um ein indirektes Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern. Es werden hierfür die an der Oberfläche bei verschiedenen Gleichgewichtszuständen vorliegenden Kontaktwinkel bestimmt. Abhängig vom jeweiligen Kontaktmaterial bzw. der umgebenden Atmosphäre treffen verschiedene Grenzflächenspannungen zusammen:

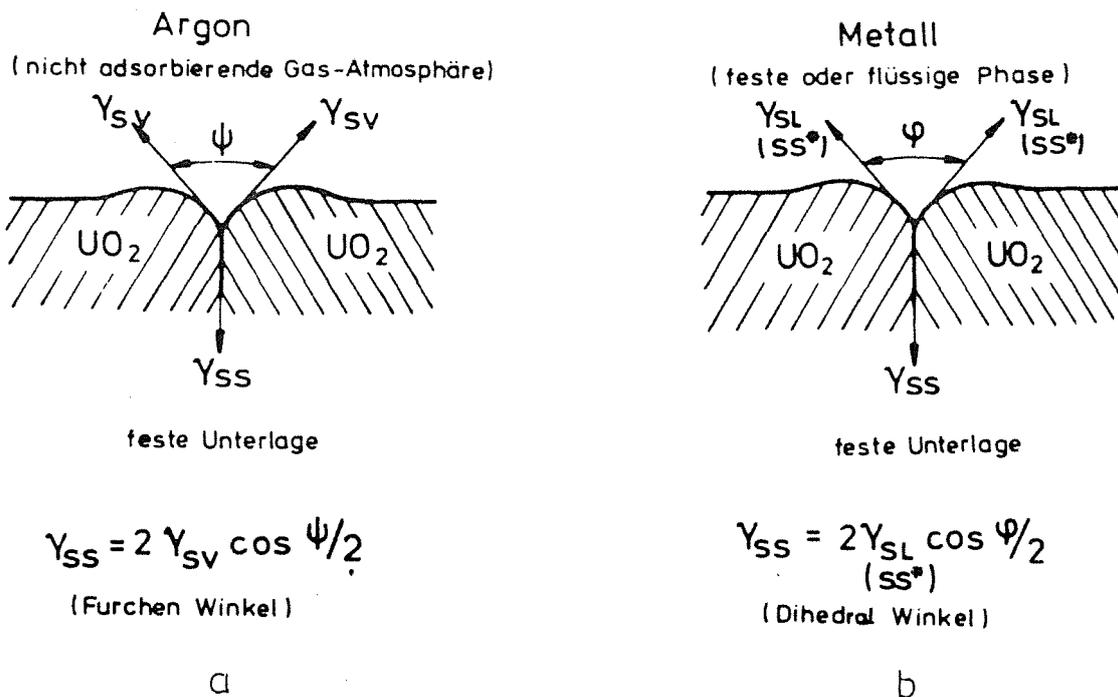


Abb. 5.30: Kontaktwinkel und Grenzflächenenergien am Durchstoßpunkt von Korngrenzen (Nikolopoulos 1974)

Der Fall a. bezeichnet den sich unter einer Gasatmosphäre ausbildenden Furchenwinkel ψ , während bei b. eine feste oder flüssige Phase (z.B. ein Metall) vorliegt. Zusammen mit der Young-Dupré Gleichung ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{sv} \cdot \cos (\psi/2) \quad (5.11)$$

$$\gamma_{ss} = 2 \cdot \gamma_{sl} \cdot \cos (\phi/2) \quad (5.12)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \Theta \quad (5.13)$$

Löst man nun dieses Gleichungssystem nach γ_{sv} auf, so kann man auf

diesem Wege bei Kenntnis der übrigen Variablen die Oberflächenenergie der festen Unterlage errechnen:

$$\gamma_{sv} = \frac{\gamma_{lv} \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi/2}{(\cos \varphi/2 - \cos \varphi/2)} \quad (5.14)$$

Die Größen γ_{lv} und θ liegen als Ergebnisse der Benetzungsversuche vor. Durch Einsetzen der entsprechenden Daten in obiges Gleichungssystem können die übrigen Grenzflächenenergien (γ_{sl} , γ_{ss}) berechnet werden.

Für die Mehrphasengleichgewichtsmethode werden also zunächst Hilfsmaterialien bestimmt, um dann die entsprechenden Kontaktwinkel ermitteln zu können. Diese Hilfsmaterialien (Cu, Sn, Fritte 8962) waren im Rahmen der Benetzungsversuche schon ausgewählt worden.

Bei Aluminiumoxid wurde zusätzlich der Einfluß adsorbierter Metaldämpfe auf den Furchenwinkel und die Oberflächenenergie untersucht. Hierzu wurden außerdem die Furchenwinkel ψ^* in einer Gas-Metaldampf Atmosphäre bestimmt (Abbildung 5.31) und die Oberflächenenergie nach folgender Formel ermittelt (Nikolopoulos 1974, Nikolopoulos u. Ondracek 1982):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cdot \frac{\cos \theta \cdot \cos \varphi/2 \cdot \cos \psi^*/2}{\cos \varphi/2 \cdot (\cos \varphi/2 - \cos \psi^*/2)} \quad (5.15)$$

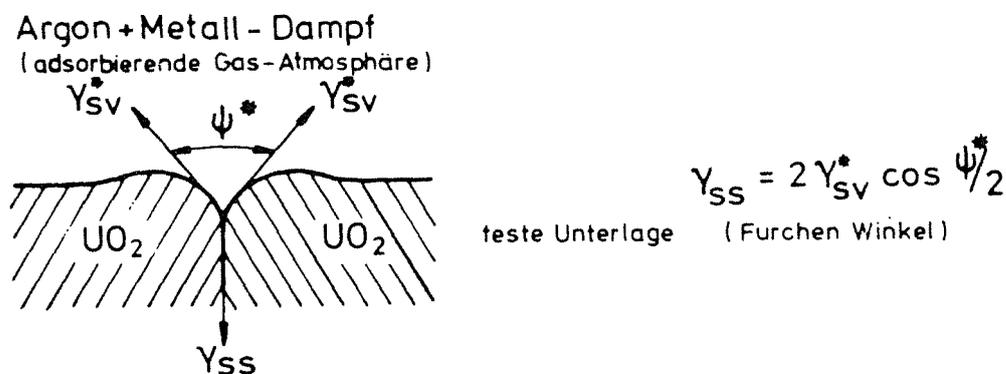


Abb. 5.31: Kontaktwinkel und Grenzflächenenergien an einer Korngrenze unter Gas-Metaldampf Atmosphäre (Nikolopoulos 1974)

5.3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Messung der Kontaktwinkel setzt in jedem Experiment die gleichen Zustandsbedingungen voraus. Sämtliche Versuche müssen deshalb bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Hilfsmaterials durchgeführt werden. Zur Messung der Furchen- und Dihedralwinkel wird die Probe thermisch geätzt, d.h. bei einer Temperatur, die in der Regel zwischen 60 und 90 % der Schmelztemperatur des Festkörpers liegt, längere Zeit geglüht. Danach erfolgt ein Abschrecken der Probe, um den Gleichgewichtszustand, der sich bei der entsprechenden Temperatur eingestellt hat, einzufrieren. Die Korngrenzen sind dann direkt unter dem Mikroskop zu erkennen und können interferometrisch ausgemessen werden. Falls die erstarrte Metallphase nicht von der Probe gelöst werden kann, muß man Schlitze senkrecht zur Probenoberfläche anfertigen und hieran direkt die Größe der Kontaktwinkel bestimmen.

Eine Problematik besteht darin, die richtige Temperatur-Zeit Kombination für die Ätzung zu ermitteln. Sind die Korngrenzen zu stark ausgebildet, ist aufgrund der begrenzten Schärfentiefe des Mikroskops keine zuverlässige Messung möglich.

Aus dem Interferenzbild am Mikroskop kann man nach dem von Amelinckx 1953 abgeleiteten Zusammenhang den Furchen- bzw. Dihedralwinkel errechnen:

$$\operatorname{tg} (\psi/2) = \frac{\operatorname{tg} (\alpha/2) \cdot 2 \cdot d}{1,11 \cdot \lambda \cdot m} \quad (5.16)$$

α : Auslenkungswinkel

d : Interferenzstreifenabstand

m : Vergrößerungsfaktor

λ : Wellenlänge des verwendeten
monochromatischen Lichts

Die Methode basiert auf der Annahme, daß die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche bzw. den Interferenzstreifen verlaufen. Da man nicht sicher angeben kann, ob dies tatsächlich der Fall ist, werden pro Probe und Temperatur mehrere, teilweise über hundert Aufnahmen ausgewertet. Unter der Annahme, daß Abweichungen von der Senkrechten zufällig sind, kann man den Furchenwinkel als Mittelwert der Häufigkeitsverteilung schätzen.

Die Furchen- und Dihedralwinkel werden jeweils für mehrere Temperaturen

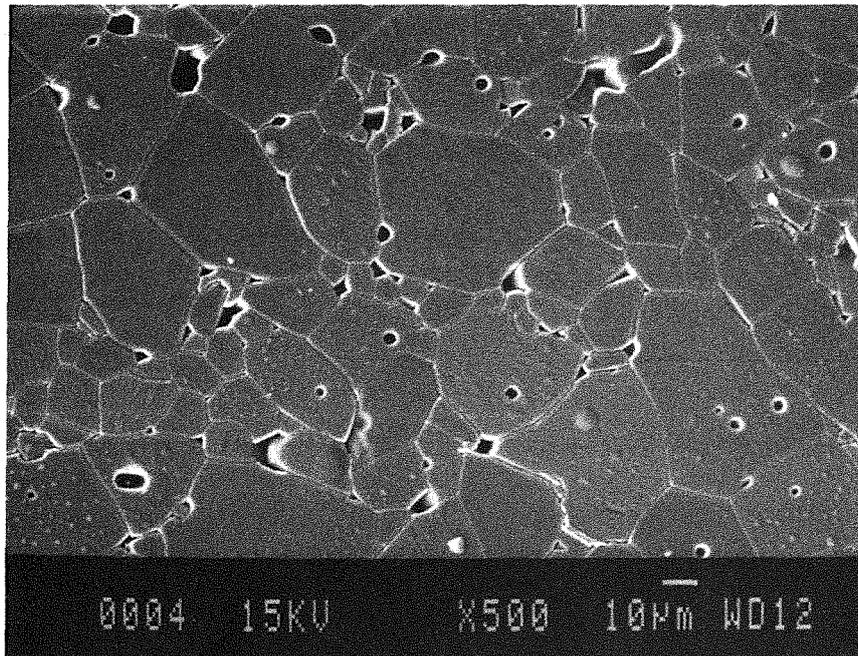
ermittelt, um anschließend eine Temperaturfunktion der Oberflächenenergie ableiten zu können.

5.3.2.3 Versuchsauswertung

5.3.2.3.1 Al_2O_3

Die Proben wurden thermisch geätzt bei 1573 K, 1773 K und 1973 K. Versuche bei tieferen Temperaturen erbrachten keinen ausreichenden Ätzzustand, so daß die Kontaktwinkel nur ungenau bestimmbar gewesen wären.

Die Ausbildung der Kontaktwinkel wurde auch für unterschiedliche Glühzeiten untersucht. Sobald sich der Gleichgewichtswinkel eingestellt hatte, ergab sich durch Verlängerung der Glühzeit keine Veränderung mehr. Bei zu langen Glühzeiten wurden die Winkel jedoch so tief, daß die Schärfentiefe des Mikroskops für eine zuverlässige Auswertung nicht mehr ausreichend war. Die Glühzeiten lagen je nach Temperatur zwischen 0,5 und 16 h. Abbildung 5.32 zeigt das Gefüge einer thermisch geätzten Probe sowohl ohne als auch mit Überlagerung durch Interferenzstreifen.



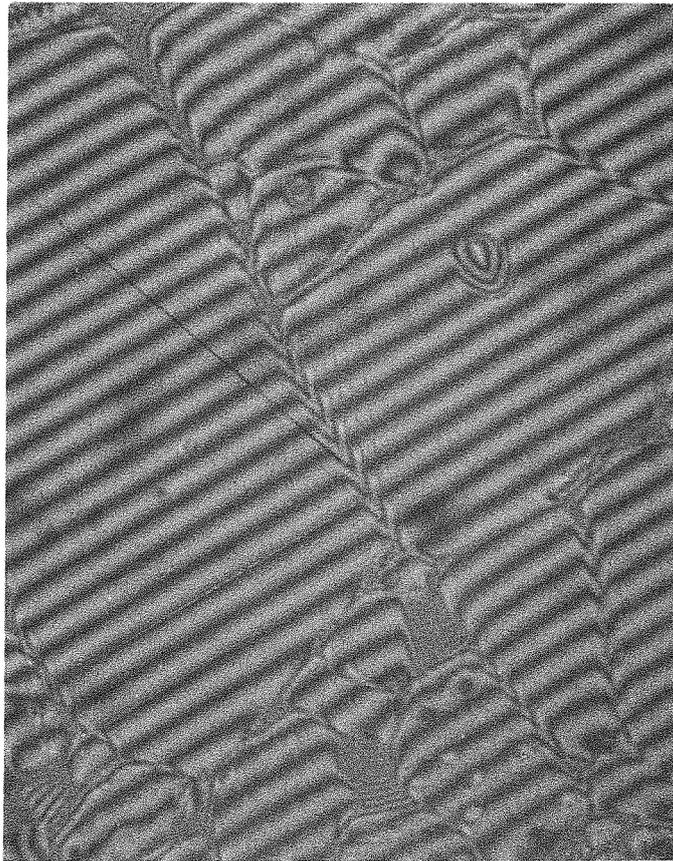


Abb. 5.32: Thermisch geätzte Al_2O_3 Probe (1773 K, 2h), REM-Gefügebild (a.)
 $V = 500x$, mit Interferenzstreifen (b.) $V = 1500x$

Es wurden beim Al_2O_3 für die drei angegebenen Temperaturen folgende Furchenwinkel und Dihedralwinkel (\pm Standardabweichung) bestimmt:

Temperatur [K]	Furchenwinkel φ [°]	Dihedralwinkel φ [°]
1573	$136,08 \pm 9,38$ (n=30)	$150,46 \pm 5,63$ (n=18)
1773	$137,56 \pm 6,58$ (n=82)	$150,74 \pm 7,14$ (n=41)
1973	$148,58 \pm 5,04$ (n=48)	$154,26 \pm 5,22$ (n=30)

Tab. 5.11: Furchen- und Dihedralwinkel beim Al_2O_3

Abbildung 5.33 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Kontaktwinkel:

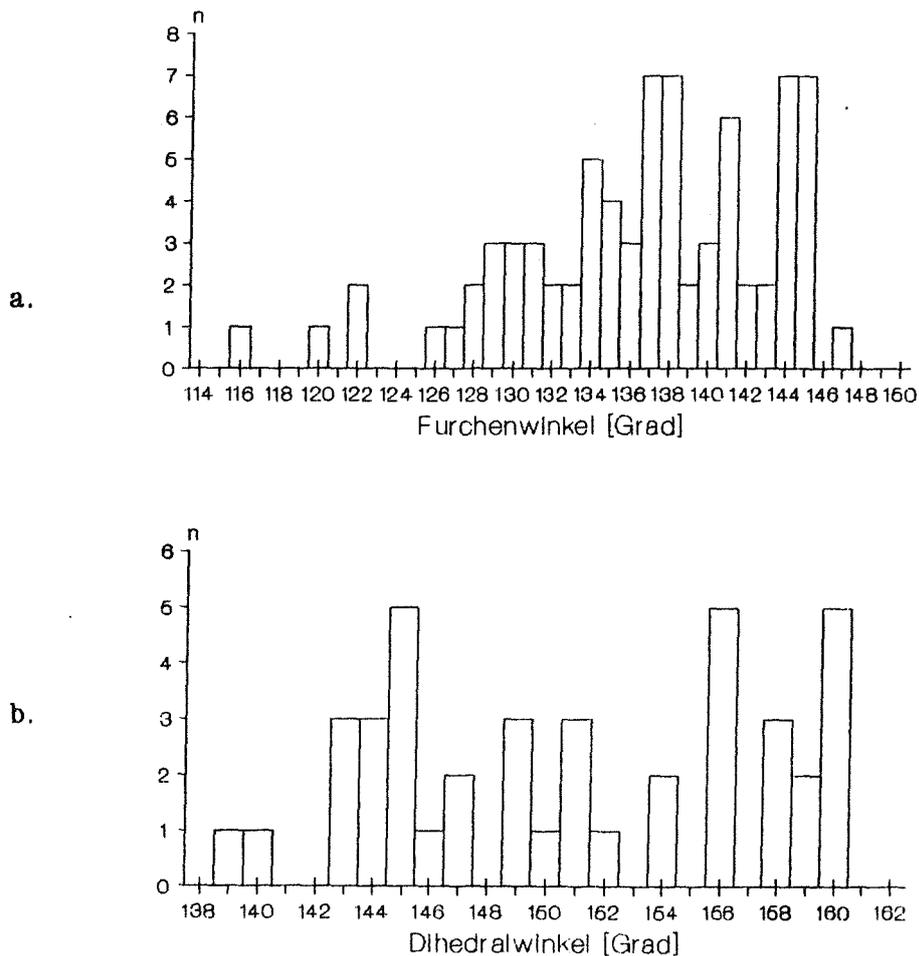


Abb. 5.33: Häufigkeitsverteilung der Furchen- (a.) und Dihedralwinkel (b.) bei Al_2O_3 (1773 K)

Auf der Basis dieser Werte ergeben sich als Regressionsgeraden:

$$\varphi_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 85,33 + 0,0313 \cdot T [^\circ] \quad R = 0,84$$

$$\varphi_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 134,98 + 0,0095 \cdot T [^\circ] \quad R = 0,81$$

Hieraus resultiert für die Extrapolation auf 1373 K: $\varphi(1373\text{K}) = 128,24$
 $\varphi(1373\text{K}) = 148,02$

Damit kann man nun nach Gleichung 5.14 die Oberflächenenergie von Al_2O_3 berechnen. Dies ist hier für das Temperaturintervall von 1373 K bis 1973 K geschehen, wobei zu beachten ist, daß bei 1373 K die Daten für Furchen- und Dihedralwinkel und bei 1973 K der Benetzungswinkel und die Oberflächenenergie der flüssigen Phase extrapoliert sind. Außerdem sind die Grenzflächenenergien γ_{ss} und γ_{sl} angegeben:

Temperatur [K]	γ_{sv} [J/m ²]	γ_{ss} [J/m ²]	γ_{sl} [J/m ²]
1373	1,747	1,526	2,769
1573	1,539	1,151	2,258
1773	1,204	0,871	1,725
1973	1,122	0,608	1,365

Tab. 5.12: Grenzflächenenergien an Al₂O₃-Cu

Daraus läßt sich die Temperaturfunktion der Oberflächenenergie von Al₂O₃ schätzen:

$$\begin{aligned} \gamma_{sv} &= 3,25 - 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J/m}^2], \quad T \text{ in [K]} & R(\gamma, T) &= 0,96 \\ \gamma_{ss} &= 3,58 - 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J/m}^2] & R(\gamma, T) &= 0,99 \\ \gamma_{sl} &= 6,00 - 2,37 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J/m}^2] & R(\gamma, T) &= 0,99 \end{aligned}$$

Die Auswirkungen einer Metall-Gas Atmosphäre auf die Furchenwinkel wurden bei einigen Proben untersucht. Es zeigte sich, daß die Änderungen gegenüber der reinen Gasatmosphäre nur minimal sind.

Bei 1573 und 1973 K wurden die Furchenwinkel mit $135,94^\circ \pm 6,70^\circ$ bzw. $149,00^\circ \pm 5,50^\circ$ ermittelt. Die Berechnung von γ_{sv} mit Gleichung 5.15 ergab 1,53 bzw. 1,19 J/m².

5.3.2.3.2 Hydroxylapatit

Zur Bestimmung der Furchenwinkel wurden die HA Proben bei 1473 und 1573 K unter Argon während 36 h geglüht. Bei kürzeren Glühzeiten war der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht, während längere Zeiten - bis zu 100 h - keine Verbesserung brachten. Niedrigere Glühtemperaturen ergaben keine auswertbaren Ergebnisse.

Die Versuche konnten nur an den selbst hergestellten Proben durchgeführt werden, da bei höherer Porosität eine zu starke Ablenkung der Interferenzstreifen erfolgt.

Bei 1473 K wurden an zwei Proben insgesamt 141 Furchenwinkel bestimmt. Die mittlere Winkelgröße betrug dabei:

$$\psi_1 = 145,69^\circ \pm 5,08^\circ, n = 26$$

$$\psi_2 = 145,75^\circ \pm 3,92^\circ, n = 115$$

Insgesamt ergibt sich für den Furchenwinkel: $\psi_{1473\text{K}} = 145,74^\circ \pm 4,14^\circ$.

Bei 1573 K wurden an drei Proben insgesamt 123 Winkel gemessen. Hier betrug die mittlere Größe des Furchenwinkels:

$$\psi_1 = 151,04^\circ \pm 4,52^\circ, n = 28$$

$$\psi_2 = 149,11^\circ \pm 3,76^\circ, n = 55$$

$$\psi_3 = 150,13^\circ \pm 3,98^\circ, n = 40$$

Für den Furchenwinkel bei 1573 K ergibt sich: $\psi_{1573\text{K}} = 149,88^\circ \pm 4,06^\circ$.

Abbildung 5.34 zeigt die Verteilung der Furchenwinkel bei diesen Temperaturen:

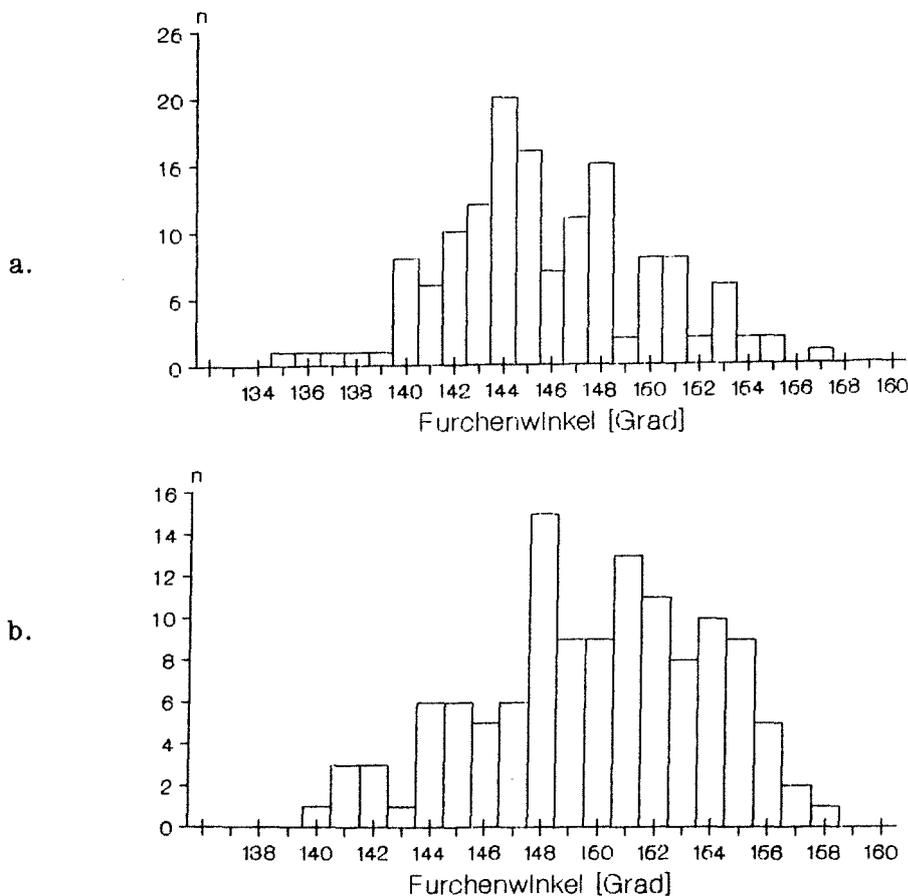


Abb. 5.34 : Häufigkeitsverteilung der Furchenwinkel von HA bei 1473 K (a) und 1573 K (b)

Die thermische Ätzung für die Dihedralwinkel lieferte nur bei den Temperaturen 1373 K und 1473 K auswertbare Ergebnisse. Allerdings waren

bei diesen Proben nicht so viele Winkel wie bei den Furchenwinkeln auszumessen. Die Zahl reichte dennoch, um gesicherte Werte anzugeben:

$$\varphi_{1373\text{K}} = 146,39^\circ \pm 4,28^\circ, n = 69$$

$$\varphi_{1473\text{K}} = 150,28^\circ \pm 4,85^\circ, n = 92$$

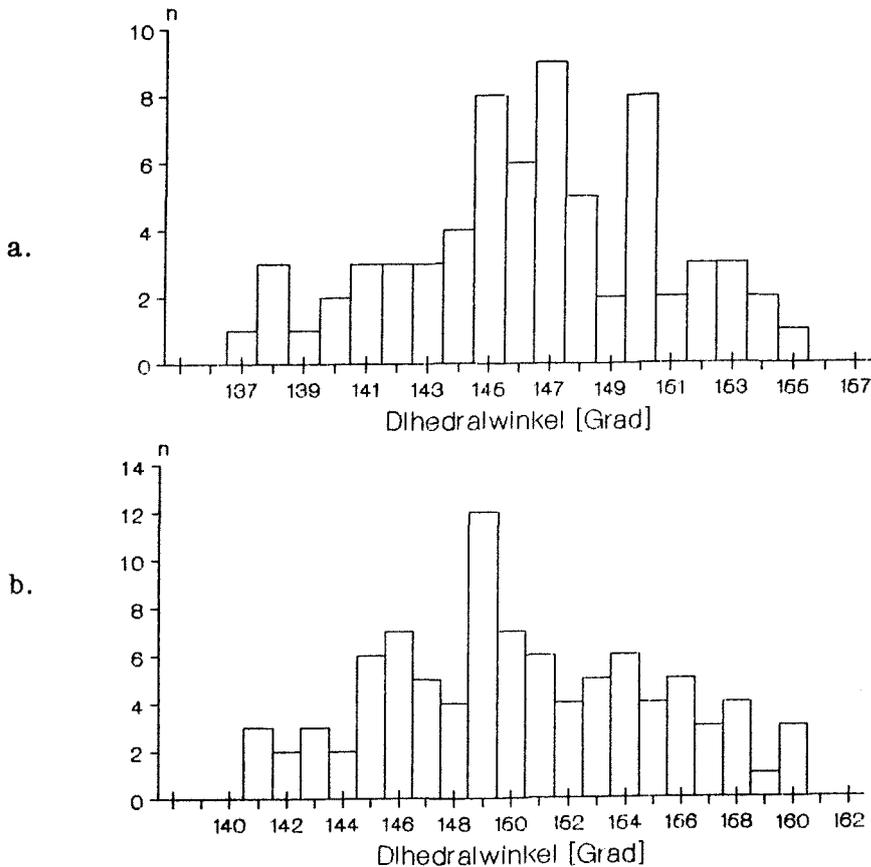


Abb. 5.35: Häufigkeitsverteilung der Dihedralwinkel von HA bei 1373 K (a) und 1473 K (b)

Da nicht alle Kontaktwinkel bei der gleichen Temperatur gemessen werden konnten (dies war nur bei 1474 K der Fall), mußten die übrigen Werte inter- bzw. extrapoliert werden. Dabei ergaben sich folgende Größen:

	θ	ψ	φ
1373 K	133,35	141,60	146,39
1473 K	129,47	145,74	150,28
1573 K	125,59	149,88	154,17

Tab. 5.13: Kontaktwinkel am System HA-Sn

Die Oberflächenspannung von Sn wurde für 1373 K mit $\gamma_v = 0,3682 \text{ N/m}$

interpoliert. Durch Einsetzen in Gleichung 5.14 konnte die Oberflächenenergie des Hydroxylapatits berechnet werden, wobei wie oben erwähnt für 1373 K der Furchenwinkel und für 1573 K der Dihedralwinkel extrapoliert wurde. Zusätzlich sind in Tabelle 5.14 noch die Grenzflächenenergien γ_{sl} zwischen Hydroxylapatit und Sn angegeben.

Temp. [K]	1373	1473	1573
γ_{sv} [J/m ²]	1,838	1,478	1,154
γ_{sl} [J/m ²]	2,091	1,697	1,342
γ_{ss} [J/m ²]	1,209	0,871	0,600

Tab. 5.14: Grenzflächenenergien von Hydroxylapatit-Sn

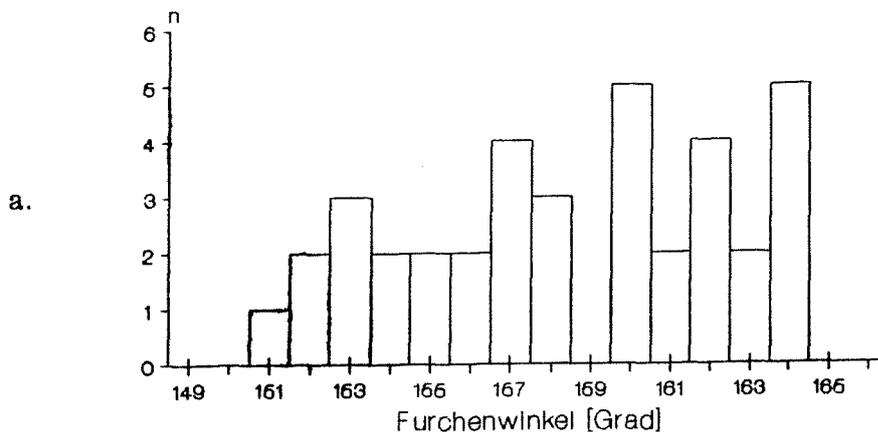
5.3.2.3.3 Titan

In diesem Fall war es wegen des engen Temperaturbereichs, in dem die Versuche durchgeführt werden konnten, nicht möglich, eine Temperaturfunktion der Oberflächenenergie zu erhalten. Die Kontaktwinkel wurden bei 1123 K gemessen:

$$\varphi_{1123K} = 158,95^\circ \pm 3,96^\circ \quad n = 37$$

$$\varphi_{1123K} = 156,32^\circ \pm 4,50^\circ \quad n = 48$$

Die Häufigkeitsverteilung der beiden Winkel stellt sich wie folgt dar:



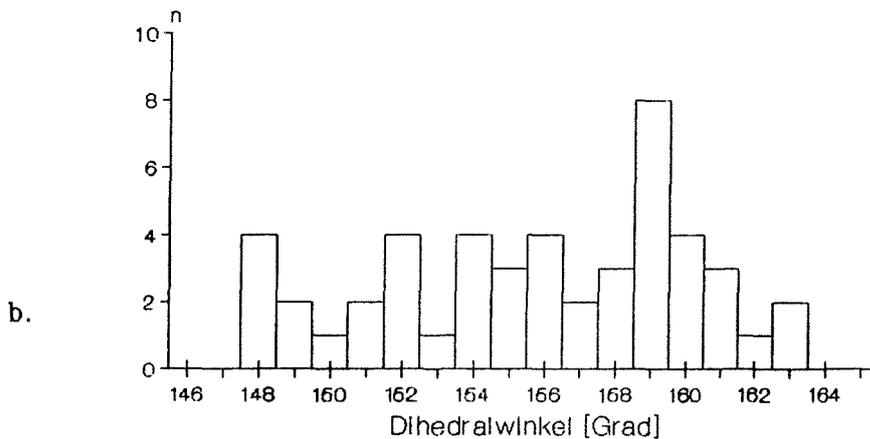


Abb. 5.36: Häufigkeitsverteilung von Furchen- (a) und Dihedralwinkeln (b) bei Ti

Zusammen mit den Ergebnissen der Benetzungsversuche und der Oberflächenspannung des Glases ($0,216 \text{ J/m}^2$ bei 1123 K) erhält man als Oberflächenenergie vom Titan: $\gamma_{\text{Ti}} = 1,92 \text{ J/m}^2$. Für die anderen Grenzflächenenergien ergibt sich: $\gamma_{\text{ss}} = 0,70 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\text{sl}} = 1,71 \text{ J/m}^2$.

Die Glühzeiten betragen zwischen 21 und 25 h. Schwierig war manchmal die Unterscheidung zwischen Korngrenzen und Subkorngrenzen, die bei einigen Proben aufgetreten waren. In diesen Fällen mußten zusätzliche Querschliffe angefertigt werden. Nachteilig erwies sich bei der Präparation die Verformungsempfindlichkeit und Reaktionsfreudigkeit des Materials. Abbildung 5.37 zeigt Interferenzstreifen an einer Titankorngrenze.

Der Vergleich mit Literaturdaten ergibt für $\gamma_{\text{Ti/sv}}$ bei 1873 K einen Wert von $1,7 \text{ J/m}^2$ (Koslikov et al. 1968) und für $1890 \pm 40 \text{ K}$ gibt Kumikov $\gamma = 1,96 \pm 0,03 \text{ J/m}^2$ ('zero creep') an. Im flüssigen Zustand wurden Daten zwischen $1,39 \pm 0,04 \text{ J/m}^2$ ($\approx 1950 \text{ K}$ / Peterson et al. 1958) und $1,65 \text{ J/m}^2$ (Allen 1963) gemessen. Miedema (1978) stellte folgende Temperaturabhängigkeit für γ_{Ti} fest:

$$\gamma_{\text{Ti/sv}}(T) = 2050 \text{ mJ/m}^2 - 13 \cdot 10^{-2} \text{ mJ/m}^2 \cdot T [\text{K}]$$

Für 1123 K ergibt sich damit ein Wert von $\gamma_{\text{Ti}} = 1,904 \text{ J/m}^2$, der sehr gut mit dem in dieser Arbeit experimentell ermittelten Wert übereinstimmt.

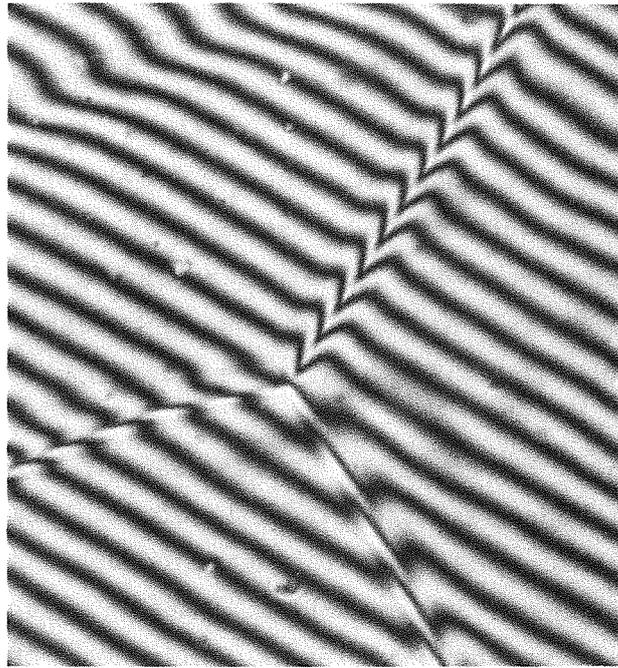


Abb. 5.37: Interferenzstreifen an einer Titankorngrenze, $V = 1500 \times$

5.4 Mechanische Verfahren

Im Gegensatz zu den in obigen Abschnitten aufgezeigten thermodynamischen Methoden gestatten die mechanischen Verfahren eine Bestimmung der Oberflächenenergie bei Raumtemperatur. In der Regel können sie jedoch nur bei sehr spröden Werkstoffen wie beispielsweise Keramiken angewendet werden. Die zu untersuchenden Materialien dürfen keinen plastischen Verformungsbereich aufweisen, da dieser entweder eine Rißbildung unterbinden bzw. die zur Rißausbreitung notwendige Energie unzulässig erhöhen würde.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Verfahren angewandt. Zunächst wurde die Oberflächenenergie durch Eindruckverfahren bestimmt, wobei sich prinzipiell zwei Methoden, die beide auf dem Eindruck eines Körpers in die Probenoberfläche beruhen, unterscheiden lassen. Aus den sich beim Überschreiten des elastischen Bereichs bildenden Rissen bzw. ihrer Geometrie kann u.a. auf die Oberflächenenergie geschlossen werden.

Die beiden Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Prüfkörpers. Während man einmal einen sphärischen Körper benutzt, wird beim zweiten Verfahren ein Diamant, meist nach Vickers, eingesetzt. Als großer Vorteil bei beiden Methoden gilt, daß man die Versuche mit sehr kleinen Proben durchführen kann.

Neben den eben dargestellten Möglichkeiten können auch andere Bruchparameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie ausgewertet werden. Die dritte hier angewendete Methode basiert auf der durch kontrollierte Bruchversuche ermittelten Bruchenergie. Unter Berücksichtigung der Bruchflächentopographie wird versucht, die Oberflächenenergie abzuleiten.

Die einzelnen Verfahren, ihre Durchführung und Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

5.4.1 Hertz'sches Eindruckverfahren

Beim Eindruck eines sphärischen Prüfkörpers wie beispielsweise einer Kugel aus Al_2O_3 in die Probe entsteht ein Spannungsfeld um den Eindruck. Während des Versuches wird die Last, die auf die Kugel wirkt, erhöht, bis sich bei der kritischen Last P_c ein Ringriß ausbildet. Bei weiterer Erhöhung der Last breitet sich dieser Riß kegelförmig in dem Probenkörper aus.

Abbildung 5.38 zeigt schematisch die Ausbildung eines derartigen Risses. Der erste Teil der Abbildung (a) gibt die Spannungsverteilung unter der Kugel an. An Fehlstellen wie Mikrorissen oder Poren, die in der Oberfläche vorhanden sind, startet das Rißwachstum bis sich schließlich ein Ringriß ausbildet (b), der sich bei weiterer Erhöhung der Last in den Probenkörper hinein ausbreitet (c).

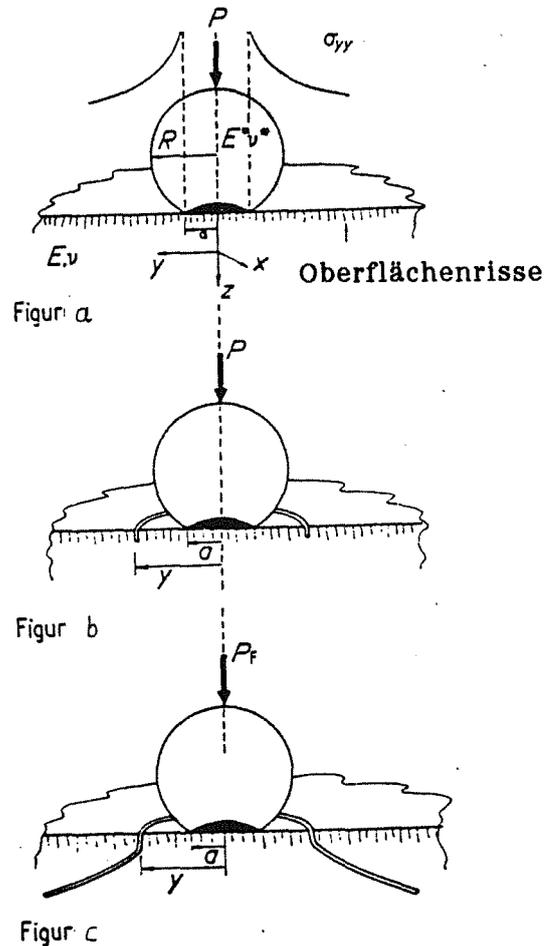


Abb. 5.38: Rißbildung bei Hertz'scher Pressung (nach T.R. Wilshaw 1971)

Als erster betrachtete Hertz 1896 die dabei entstehenden Spannungen und Verformungen. Er ging dabei von der Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes sowie von homogenem und isotropem Material aus (Beitz und Hüttner 1981). Es entsteht für eine mit der Last P beaufschlagte Kugel eine Kontaktfläche mit dem Radius a zur Probe (Lawn 1968):

$$a^3 = \frac{4kPR}{3E} \quad (5.17)$$

Hierbei bezeichnet E den Elastizitätsmodul der Probe, R den Kugeldurchmesser und k wird definiert als

$$k = \frac{9}{16} \left[(1 - \nu^2) + (1 - \nu'^2) \frac{E'}{E} \right] \quad (5.18)$$

mit

ν (ν') = Poissonzahl der Probe (der Kugel)

E' = Elastizitätsmodul der Kugel.

Durch den Faktor k wird ein eventuelles unterschiedliches elastisches Verhalten von Kugel und Probe berücksichtigt. Wenn möglich sollten beide aus dem gleichen Material bestehen. In diesem Fall gilt $k = 1$.

In Abb. 5.39 sind die entsprechenden Größen zusammengefaßt.

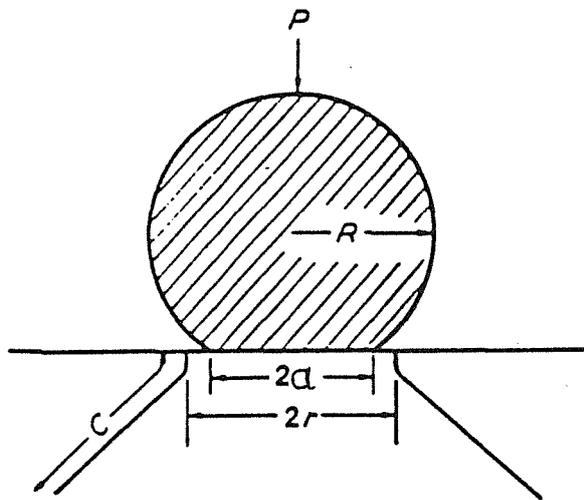


Abb. 5.39: Darstellung der Hertz'schen Pressung im Schnitt (nach Warren)

Matzke et al. (1983) gehen bei ihren Versuchen davon aus, daß der Fehler bei der Verwendung der projizierten Kontaktfläche gegenüber dem realen sphärischen Kugeleindruck in den weiteren Rechnungen weniger als 0,5 % ausmacht.

5.4.1.1 Versuchsauswertung

Es besteht ein, von Auerbach (1891) als erstem erkannter, linearer Zusammenhang zwischen der kritischen Last P_c und dem Radius der verwendeten Kugel:

$$P_c = A \cdot R \quad (5.19)$$

wobei A als Auerbach-Konstante bezeichnet wird. Diese Konstante ist proportional zur Bruchoberflächenenergie der Probe (Roesler 1956). Das Auerbach Gesetz ist anhand der hier durchgeführten Versuche in Abbildung 5.45 grafisch dargestellt.

Zwei Erklärungsansätze haben sich im Laufe der Zeit für diesen Zusammenhang herausgebildet. Das "flaw statistical argument" geht davon aus, daß die Rißausbildung an schon vorher vorhandenen Fehlstellen initiiert wird, so daß das Auerbach-Gesetz die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen dieser Fehlstellen widerspiegelt. Vertreter des "energy balance argument" hingegen erklären das Entstehen des kegelförmigen Risses durch das Gleichgewicht, das sich aus der beim Bruch freigesetzten Dehnungsenergie und dem Energiebetrag, der für die Bildung der neuen Oberfläche aufgewendet werden muß, ergibt (Matzke et al. 1980). Frank und Lawn (1967) haben in zahlreichen Experimenten letzteren Ansatz bestätigt, falls die Proben über eine ausreichende Zahl von Poren entsprechender Größe verfügen.

Um nun aus der kritischen Last, d.h. der Last bei der die Ringrisse entstehen, auf die jeweiligen Oberflächenenergien schließen zu können, bedienten sich Wilshaw (1971) und Warren (1978) bruchmechanischer Grundlagen und gelangten zu folgendem Zusammenhang, der die Beziehung zwischen der Rißlänge c (gemessen in die Probe hinein) und der zur weiteren Ausbreitung dieses Risses notwendigen Last P_e angibt. Diese Last wird auch oft als kritische Last P_c bezeichnet, die notwendig ist, um einen Ringriß der Länge c aus einer geeigneten Fehlstelle entstehen zu lassen:

$$P_e = \frac{\beta \cdot \gamma \cdot k \cdot R}{(1-\nu^2)} \cdot \frac{a}{c} \left[\int_0^c \phi(b) / (c^2 - b^2)^{1/2} db \right]^{-2} \quad (5.20)$$

$\phi(b)$ gibt die Hauptzugspannung im Abstand b von der Oberfläche in Richtung des Risses an. Der Parameter β ist eine Konstante und beschreibt den Widerstand des Materials gegenüber weiterer Rißausbreitung. Allerdings gibt es im Fall des Kegelrisses keine exakte analytische Lösung für diesen

Spannungsintensitätsfaktor (Matzke et al. 1983). Man kann deshalb nur Näherungslösungen angeben. So wird in den meisten Fällen der Spannungsintensitätsfaktor des Hertz'schen Risses gleich dem K_{Ic} -Faktor eines geraden Risses mit der Länge $2c$ gesetzt. In diesem Fall nimmt β den Wert $8\pi^3/27$ an. Für einige Carbide schlug Warren (1978) einen Wert von $\beta = 40$ vor. Er hatte diesen empirischen Wert aus der Oberflächenenergie der betreffenden Werkstoffe abgeleitet. Dies bedeutet, daß die reale durch den Riß entstandene Oberfläche wesentlich größer ist als die geometrisch errechnete. Abbildung 5.40 illustriert diese Erklärungsmöglichkeit für erhöhte γ bzw. K_{Ic} -Werte. Falls $\gamma = \alpha \cdot \gamma_{real}$ ist, so können nach Warren aus den möglichen Abweichungen des Risses vom angenommenen geradlinigen Verlauf 3- bis 4-fach höhere α -Werte folgen.

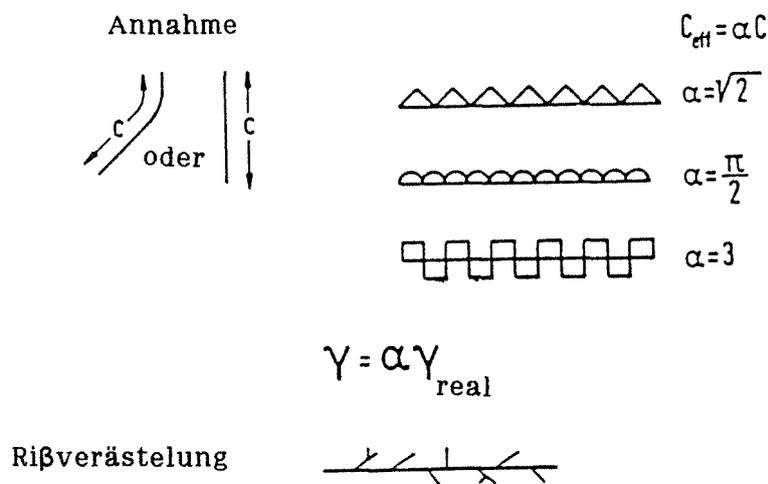


Abb. 5.40: mögliche Variation der Bruchflächenenergie in Abhängigkeit von der Rigeometrie (nach Warren 1978)

Das Integral in Gleichung 5.20 hängt sowohl von der Poissonzahl ν wie auch von der Lage des Risses in Bezug auf die Kontaktfläche ab. Warren (1978) leitete durch numerische Integration die zur weiteren Ausbreitung des Risses notwendige Last P als Funktion von der Rißlänge c ab. In Abbildung 5.41 sind diese Funktionen für zwei Fälle dargestellt. Wenn der Riß mit dem Umfang der Kontaktfläche zusammenfällt, liegt ein r/a Verhältnis von 1,0 vor. Meist wird der Riß jedoch außerhalb der Kontaktfläche liegen, so daß $r/a > 1,0$ ist. C ist in der folgenden Abbildung durch den Radius der Kontaktfläche normiert worden:

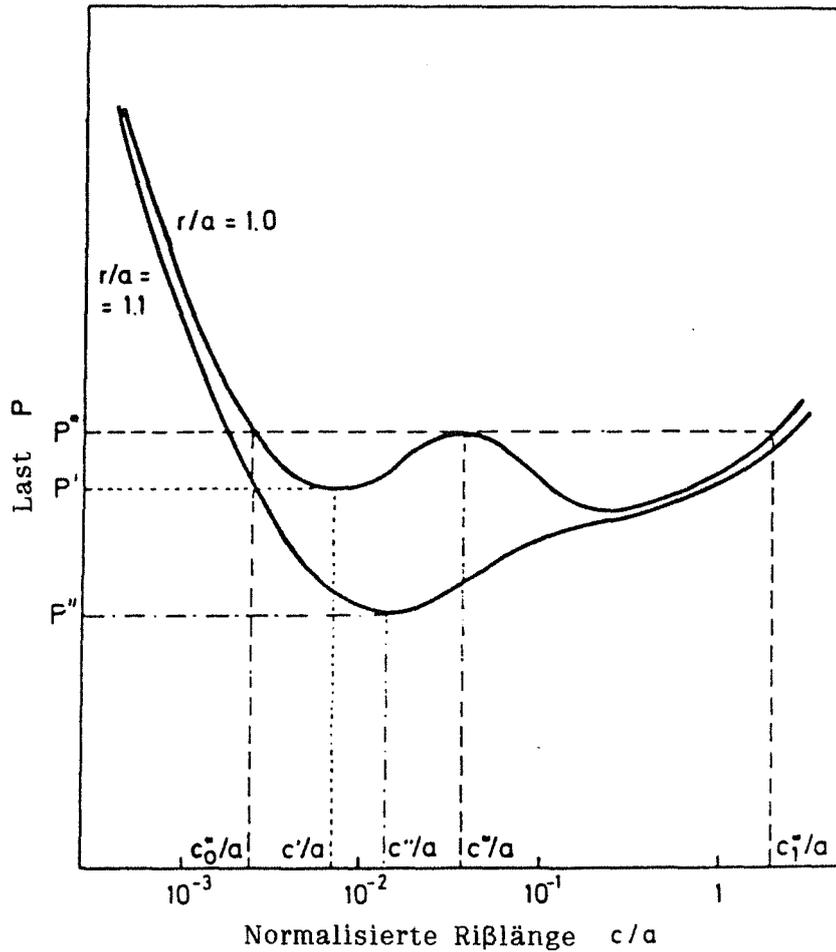


Abb. 5.41: Darstellung der zur Rißausbreitung nötigen Last in Abhängigkeit von der Rißlänge für zwei Ringridurchmesser (nach Warren 1978)

In der überwiegenden Zahl der Fälle liegt ein r/a Verhältnis von 1,05 bis 1,4 vor (Warren 1978). Dann ergibt sich für die $P - c/a$ Funktion ein Minimum wie dies am Beispiel $r/a = 1,1$ in Abb. 5.41 gezeigt ist.

Warren geht davon aus, daß, wenn Poren mit einer Mindestgröße von c''/a vorliegen, ein Hertz'scher Riß zuerst bei der Minimallast P'' entsteht:

$$P_c = P'' = \beta \cdot \frac{\gamma \cdot k \cdot R}{(1-\nu^2)} \cdot \frac{a}{c''} \cdot [\Phi'']^{-2} \quad (5.21)$$

Hierbei ist aus Vereinfachungsgründen das Integral in Gleichung 5.20 durch $[\Phi'']^{-2}$ ersetzt worden. Für ein gegebenes Material kann man einen Teil der Gleichung zur Konstanten B'' zusammenfassen:

$$P_c = P'' = B'' \gamma \cdot R \quad (5.22)$$

Man erkennt die eingangs erwähnte Proportionalität zwischen kritischer Last und Kugelradius.

Damit kann nun die Bruchflächenenergie γ durch Messung von P_c bestimmt werden, wenn $(a/c'')[\Phi'']^{-2}$ bekannt sind. Warren hat diesen Ausdruck für eine Reihe von r/a und ν Werten mittels numerischer Integration bestimmt:

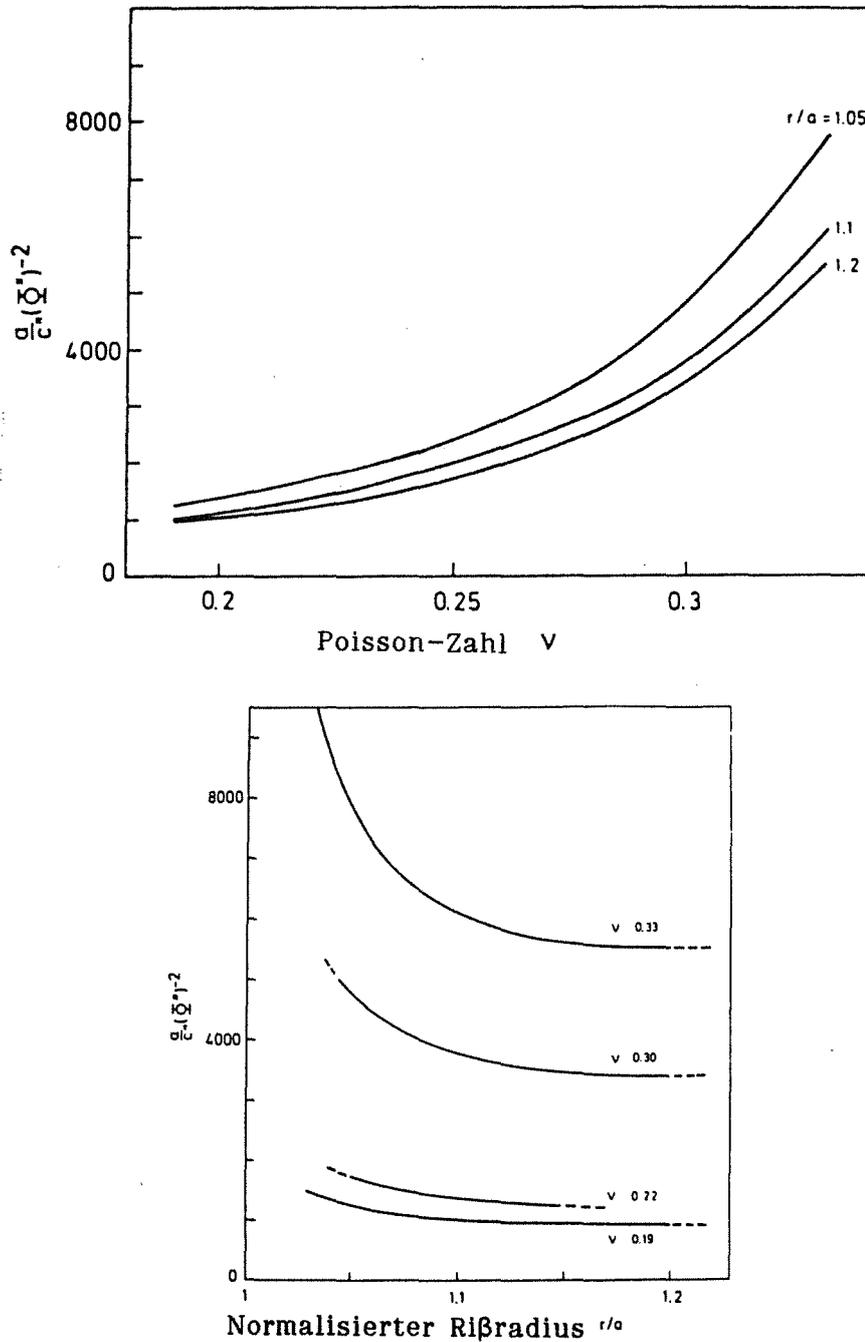


Abb. 5.42: Die Funktion $a/c''[\Phi'']^{-2}$ in Abhängigkeit von ν und r/a (Warren)

Die Bruchflächenenergie ergibt sich mit diesen Werten nach folgender Formel:

$$\gamma = \frac{P_c (1 - \nu^2)}{\beta \cdot k \cdot R \cdot (a/c') [\phi']^{-2}} \quad (5.23)$$

Der K_{Ic} -Faktor ist mit der so ermittelten Oberflächenenergie wie folgt verknüpft:

$$K_{Ic} = [2\gamma \cdot E / (1 - \nu^2)]^{1/2} \quad (5.24).$$

Zur Unterstützung bei der Rißerkennung wurde von einigen Autoren die Schallemission gemessen. Während das Geräuschniveau im unterkritischen Lastbereich recht niedrig lag, konnte die Ribildung aufgrund des starken Anstiegs der gemessenen Impulse gut verfolgt werden.

5.4.1.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden an einer Instron Universalprüfmaschine 8062 und den Werkstoffen Al₂O₃ (med.), Ceravital Glaskeramik, Hydroxylapatit, TCP und Sigradur Glaskohlenstoff durchgeführt. Als Prüfkörper wurden Al₂O₃ - Kugeln mit 4,5, 7 und 10 mm Durchmesser eingesetzt.

Die Materialien lagen als scheibchenförmige Proben vor, die mit Diamantpaste bis mindestens 6 µm poliert worden waren. Eine speziell konstruierte Halterung gewährleistete ein planparalleles Schleifen der Proben.

Es bestanden zunächst Bedenken bei der Anwendung dieser Methode, da die meisten Werkstoffe eine sehr hohe Dichte aufwiesen und damit zu wenig Poren für die Ribintilierung vorlagen. Einzig das Hydroxylapatit schien von Anfang an gut geeignet zu sein. Im Laufe der Präparation kam es insbesondere beim Al₂O₃ zu - kaum vermeidbaren - Ausbrüchen, die die Ribildung einleiten konnten.

Die Versuche begannen mit niedrigen Lasten, die dann laufend bis zur Entstehung der Ringrisse inkrementiert wurden. Die Lasterhöhungen betragen in der Regel 10 bis 20 N. Anschließend wurden die Eindrücke bzw. Risse unter dem Mikroskop betrachtet, vermessen und fotografiert.

Die Versuchsauswertung gestaltete sich in den meisten Fällen recht

schwierig, da sich oft nur sehr feine Risse ausbildeten. Manchmal waren sie nur im polarisierten Licht unter dem Mikroskop zu erkennen. Zur Auswertung kamen nur Risse, die gerade erkennbar waren bzw. sich kaum zu einem Ring geschlossen hatten. Ein Riß wie der in Abbildung 5.43 gezeigte deutet auf eine stark überhöhte Last hin.



Abb. 5.43: Rißausbildung bei stark überhöhter Last

Bei einigen Proben, die eine zu hohe Porosität aufwiesen, ergab sich beim Eindruck eine plastische Verformung wie dies in Abbildung 5.44 gezeigt wird. Es war in diesen Fällen - hauptsächlich bei TCP und einigen HA Proben von Friedrichsfeld - keine Auswertung möglich.

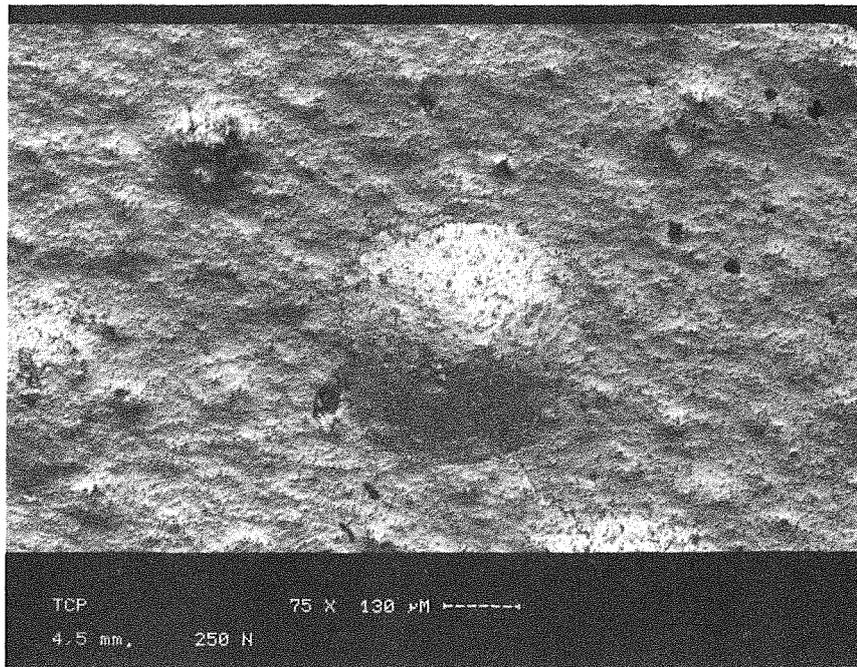


Abb. 5.44: Verformung einer TCP-Probe beim Eindruck der Kugel

Es wurde auch versucht, die Oberflächenenergie von Knochenmaterial nach dieser Methode zu ermitteln, doch verformte sich dieses ohne Bildung von Hertz'schen Rissen. Versuche mit dem getrockneten Material führten zu einem Bruch der Probe an den während des Trocknungsprozesses entstandenen Rissen.

5.4.1.3 Versuchsergebnisse

Für die untersuchten Materialien wurde mit den drei verwendeten Kugeln (4,5 , 7 und 10 mm ϕ) das Auerbach Gesetz bestätigt. In Abb. 5.45 ist dieser Zusammenhang zwischen der für die Entstehung des Hertz'schen Risses notwendigen kritischen Last P_c und dem Kugelradius R dargestellt.

Tabelle 5.15 zeigt die für Hydroxylapatit, Glaskohlenstoff, Ceravital, Al 23 und Al_2O_3 (med.) ermittelten Ergebnisse. In der Regel basieren diese Daten

auf drei bis fünf Versuchen. Bei der Auswertung der Versuche wurde $\beta = 8 \cdot \pi^3 / 27$ gewählt. Die Standardabweichung wurde nur ermittelt, wenn mindestens vier auswertbare Eindrücke vorlagen.

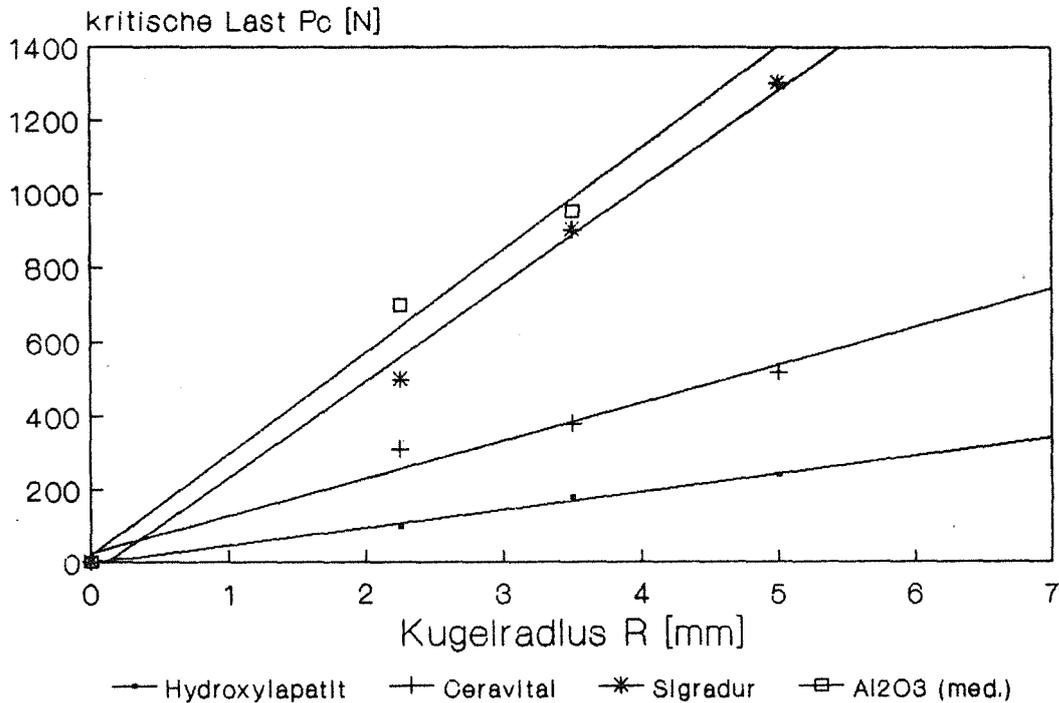


Abb. 5.45: Zusammenhang zwischen kritischer Last P_c und Kugelradius R bei verschiedenen keramischen Werkstoffen

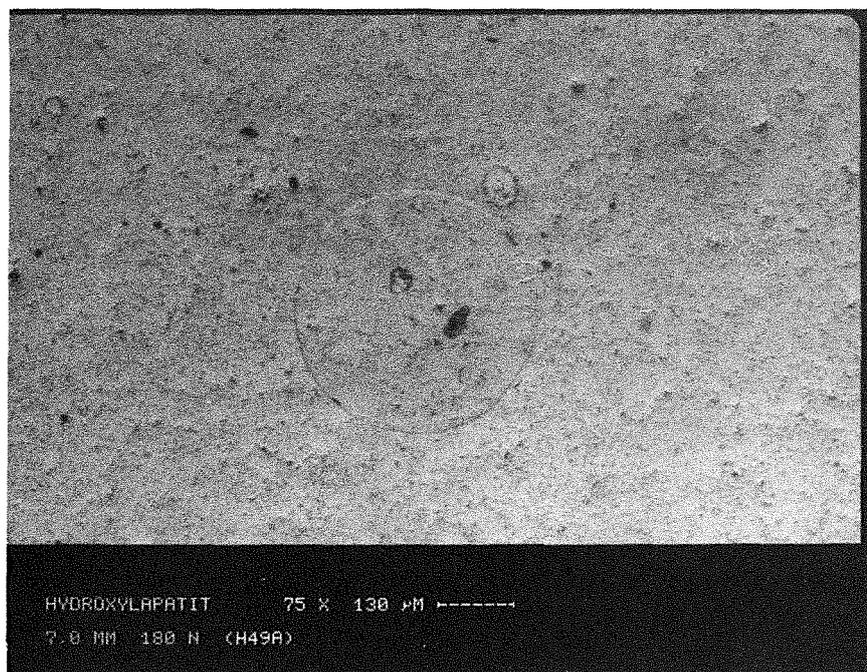
Material	R [mm]	P_c [N]	r/a	γ [J/m ²]	V [%]
HA	2,25	100	1,19	2,11	
	3,5	180	1,30	2,52	
	5,0	240	1,22	2,22	4,1
HA (Friedr.f.)	2,25	60	1,14	2,05	
Ceravital	2,25	310	1,41	7,93	2,2
	3,5	380	1,31	6,25	
	5,0	520	1,29	6,00	6,5

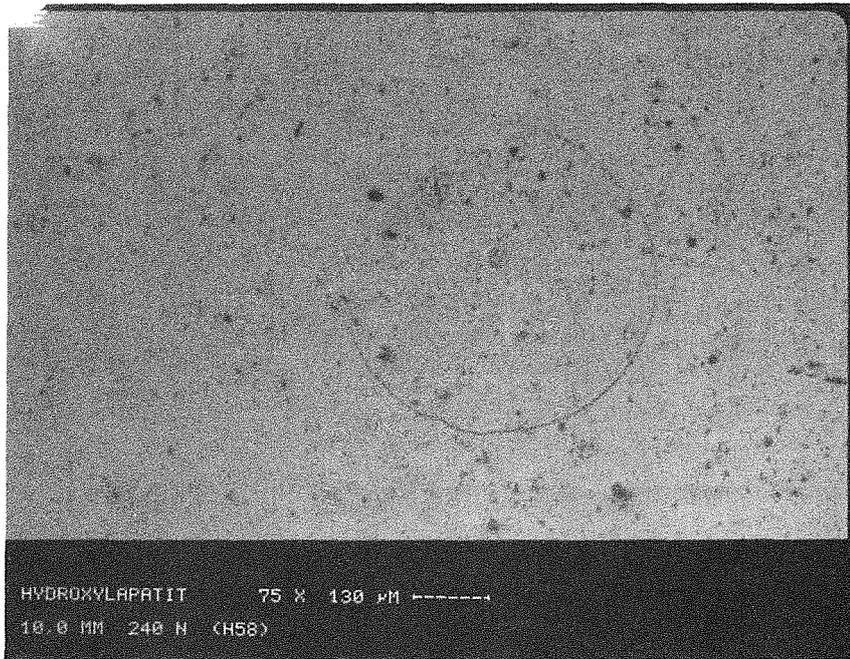
Material	R [mm]	P _c [N]	r/a	γ [J/m ²]	V [%]
Sigradur	2,25	500	1,08	39,73	
	3,5	900	1,06	41,79	
	5,0	1300	1,02	23,24	
Al ₂ O ₃ (med.)	2,25	700	1,16	19,87	6,8
	3,5	950	1,12	17,03	

Tab. 5.15: Versuchsergebnisse für einige keramische Werkstoffe

Eine gute Übereinstimmung der mit verschiedenen Kugeln gemessenen Oberflächenenergien läßt sich beim Hydroxylapatit feststellen. Auch die Abweichungen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen waren sehr gering. Es ergibt sich ein mittlerer Wert von $\gamma = 2,28 \text{ J/m}^2$. Abbildung 5.46 zeigt Beispiele von Ringrissen für $R = 3,5$ und $5,0 \text{ mm}$.

Wie schon oben erwähnt war die Riβerkennung oft schwierig. Eine Verbesserung insbesondere für die fotografische Dokumentation konnte durch polarisiertes Licht erreicht werden.





b

Abb. 5.46: Ringrisse in Hydroxylapatit, $R = 3,5$ mm, $P_c = 180$ N (a), $R = 5$ mm, $P_c = 240$ N (b), $V = 75$ x

An den von der Fa. Friedrichsfeld bezogenen porösen HA-Proben ergab sich in zwei Fällen eine Rißbildung. Die dabei ermittelten Ergebnisse sind obiger Tabelle zu entnehmen,

Bei Ceravital, Sigradur und Aluminiumoxid zeigt sich die Empfindlichkeit dieser Methode in Bezug auf Fehlstellen in der Probenoberfläche. Allerdings ergibt sich auch für die Glaskeramik eine gute Übereinstimmung der Resultate untereinander. Die Werte erscheinen allerdings auf den ersten Blick etwas hoch. Genaue Vergleichszahlen liegen in der Literatur nicht vor. Ein Vergleich mit Daten ähnlicher Gläser wie beispielsweise bei Weber et al. (1984) liefert $3,3 \text{ J/m}^2 < \gamma < 8,9 \text{ J/m}^2$.

Wesentlich schlechtere Ergebnisse ergaben sich bei Sigradur und Aluminiumoxid - vermutlich aufgrund einer zu hohen Probindichte. Beim Glaskohlenstoff waren bei gleichen Lasten erhebliche Unterschiede im Durchmesser des Ringrisses zu verzeichnen. Daraus resultierten stärkere Abweichungen sowohl innerhalb als auch zwischen den einzelnen Versuchsreihen. Der Variationskoeffizient lag bei bis zu 30 %. Die Abbildungen 5.47 und 5.48 zeigen jeweils ein Beispiel eines Hertz'schen Risses in diesen beiden Werkstoffen.

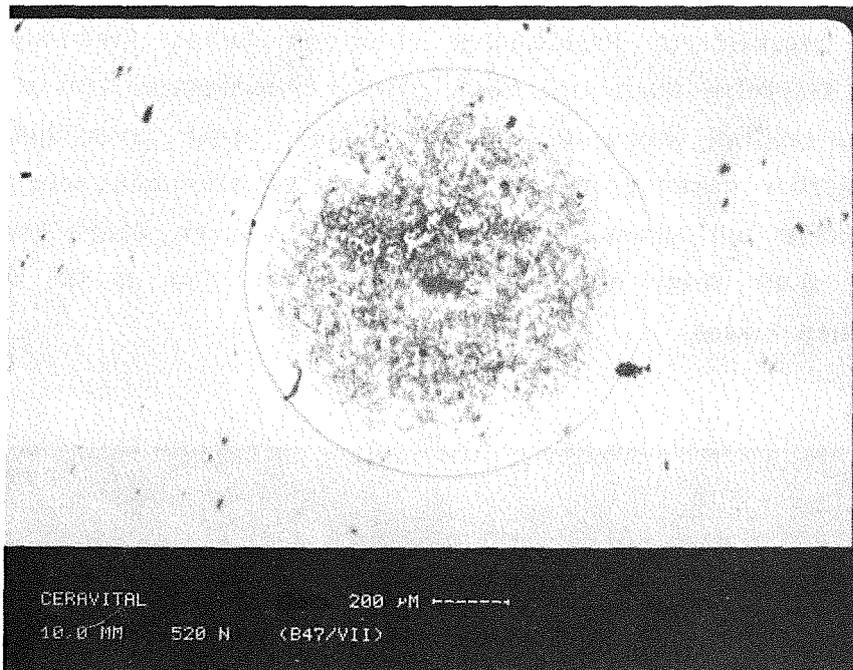


Abb. 5.47: Hertz'scher Ringriß in Ceravital Glaskeramik,
 $R = 5 \text{ mm}$, $P_c = 520 \text{ N}$, $V = 75x$

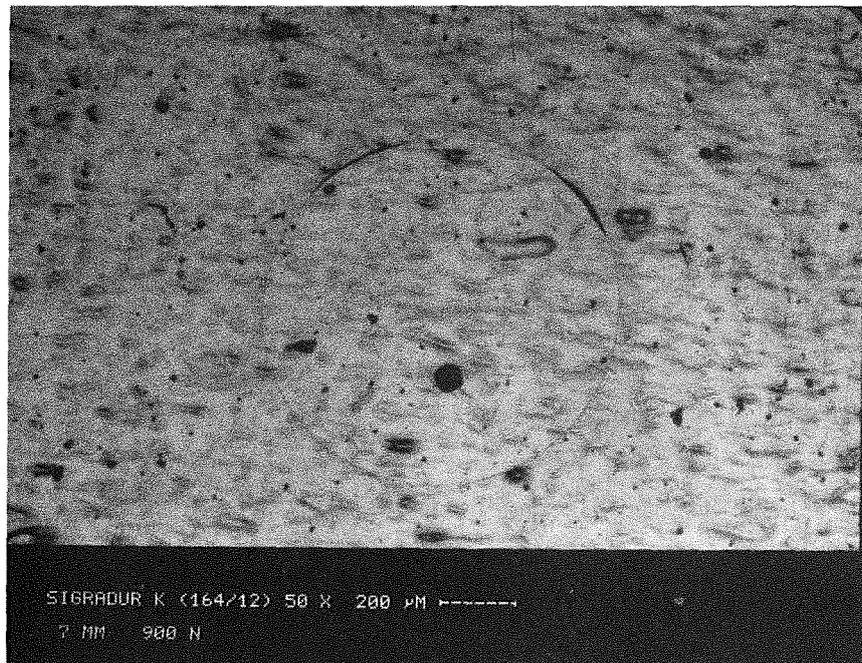


Abb. 5.48: Hertz'scher Ringriß in Glaskohlenstoff, $R = 3,5 \text{ mm}$,
 $P_c = 900 \text{ N}$, $V = 50x$

Die oben geschilderte Problematik einer zu hohen Probedichte schien zumindest teilweise auch auf Al_2O_3 (med.) zuzutreffen. Die kritische Last P_c bei der größten Kugel ($R = 5$ mm) konnte nicht zuverlässig angegeben werden. Hierbei waren entweder keine Risse zu erkennen oder es deuteten mehrere Risse bei einem Eindruck auf eine stark überhöhte Last hin. Abbildung 5.49 zeigt ein Beispiel eines bei 700 N ($R = 2,25$ mm) entstandenen Risses.

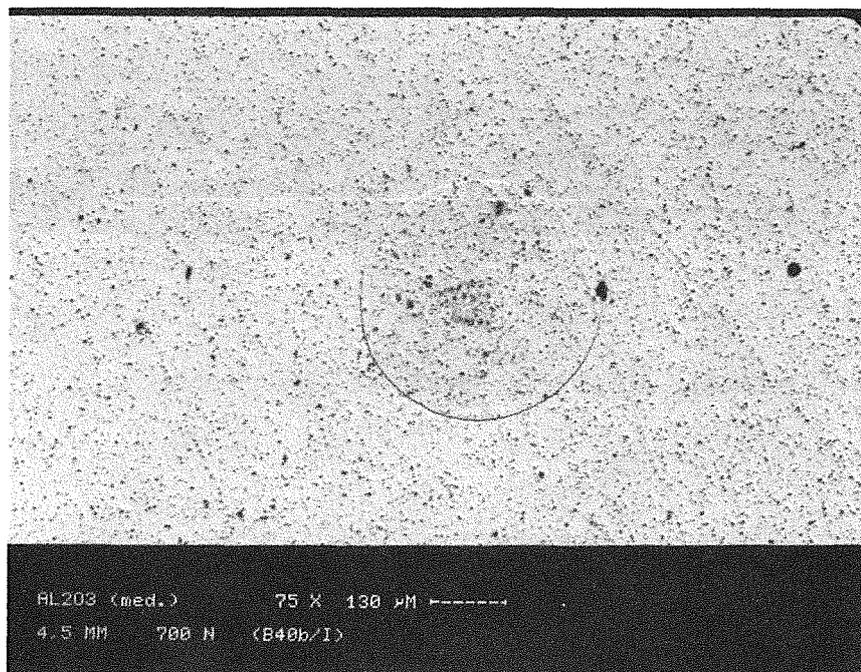


Abb. 5.49: Hertz'scher Ringriß in Al_2O_3 (med.), $R = 2,25$ mm, $P_c = 700$ N

Das Verfahren der Hertz'schen Pressung hat Vorteile bezüglich der Probedimension und der schnellen Versuchsdurchführung, weist jedoch in manchen Fällen prinzipielle Nachteile auf. Zum einen sind die Risse oft sehr schlecht erkennbar (evtl. Probenätzung etc.), zum anderen müssen zur Rißinitiierung Fehlstellen bestimmter Größe mit einer entsprechenden statistischen Verteilung vorliegen. Ist dies nicht der Fall, so tritt erst bei stark überhöhter Prüflast eine Rißbildung auf. Aus diesem Grund war die Untersuchung einiger Proben schwierig und die Ergebnisse sind mit entsprechender Vorsicht zu interpretieren.

Die gerade skizzierten Erschwernisse treten beim Eindruck mit einem

Vickers Diamanten nicht auf.

Ein Vergleich der durch die verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse und - sofern möglich - ein Vergleich mit Literaturdaten und eine Diskussion der Resultate erfolgt in Abschnitt 5.5.

5.4.2 Vickers-Eindruck

5.4.2.1 Versuchsprinzip

Bei diesem Verfahren treten zwei unterschiedliche Rißgeometrien, der Palmquist Riß wie auch der sogenannte 'half penny'-Riß, auf. Abb. 5.50 zeigt diese beiden Möglichkeiten und die entsprechenden Rißgrößen ;

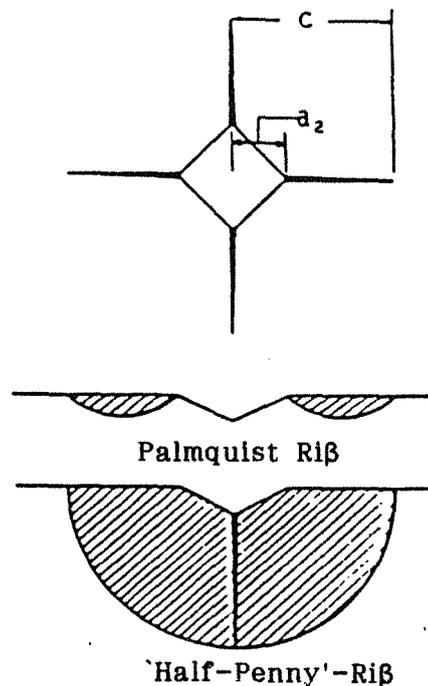


Abb. 5.50: Rißbildung und -geometrie beim Vickers Eindruck (nach Matzke 1987)

Der Spannungsintensitätsfaktor kann bei diesem Verfahren nach folgender Beziehung abgeleitet werden:

$$K_{Ic} = H \cdot a_1^{1/2} \cdot (E/H)^{2/5} \cdot g(c/a_1) \quad (5.25)$$

Hierbei ist H die Härte und $g(c/a_1)$ wird für den Fall $c > a_1$ empirisch

abgeleitet als $0,057 (c/a_1)^{-3/2}$ (Matzke 1987).

Damit ergibt sich γ aus:

$$\gamma = \frac{K_{Ic}^2 \cdot (1 - \nu^2)}{2 \cdot E} \quad (5.26)$$

Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Risse wesentlich leichter zu finden sind als bei der Hertz'schen Methode, da der Eindruck des Diamanten besser festzustellen ist. Weiterhin ist dieses Verfahren unabhängig von der Porenkonzentration der Probe.

Obwohl die oben angegebene Beziehung zunächst nur empirisch für 'half-penny' Risse abgeleitet worden war, wurde von verschiedenen Autoren gezeigt, daß sie sowohl für Palmquist als auch für 'half penny' Risse anwendbar ist (Weber et al. 1984, Laugier 1987).

Problematisch bei der Versuchsauswertung ist bisweilen die Messung der Rißlänge. Abb. 5.51 zeigt schematisch einige mögliche Rißgeometrien:

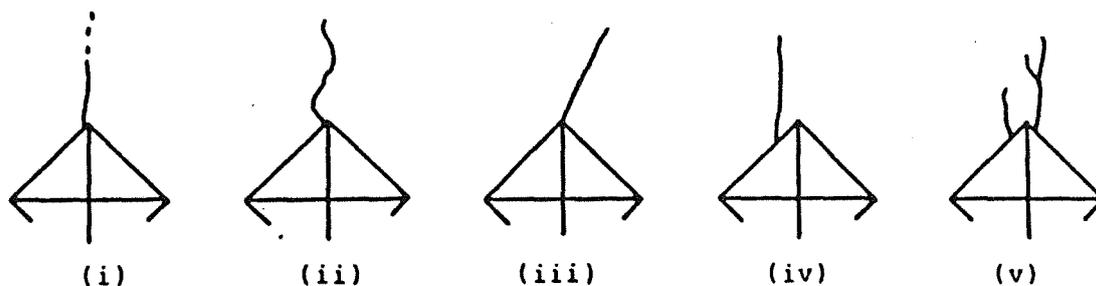


Abb. 5.51: Verschiedene Rißgeometrien beim Vickers-Eindruck (nach Warren et al. 1987)

Man mißt in diesen Fällen meist die - auf eine Linie parallel zur Diagonalen des Eindrucks - projizierte Länge des Risses.

5.4.2.2 Versuchsdurchführung

Bei Lasten von unterhalb 5 N wurden die Versuche an einem Leitz Mikrohärtetester durchgeführt. Ein weiteres Härteprüfgerät (Zwick) stand für höhere Lasten bis zu 100 N zur Verfügung. Die Proben wurden vor Versuchsbeginn geschliffen und bis auf 3 μm poliert. Für jedes Material erfolgten bei verschiedenen Lasten jeweils drei bis fünf Eindrücke, die anschließend vermessen (a_1 , c) und fotografiert wurden. In der Regel lag die Prüflast zwischen 0,98 N und 19,6 N. Es wurden Al 23, Al_2O_3 (med.), Hydroxylapatit und Ceravital untersucht. Außerdem wurden einige Versuche an Knochenmaterial durchgeführt. Beim Glaskohlenstoff waren auch bei hohen Lasten (ca. 20 N) keine Risse erkennbar. Eine weitere Erhöhung der Prüflast führte zur Bildung von Ringrissen innerhalb des Diamanteindrucks, so daß eine Rißlängenbestimmung nicht möglich war.

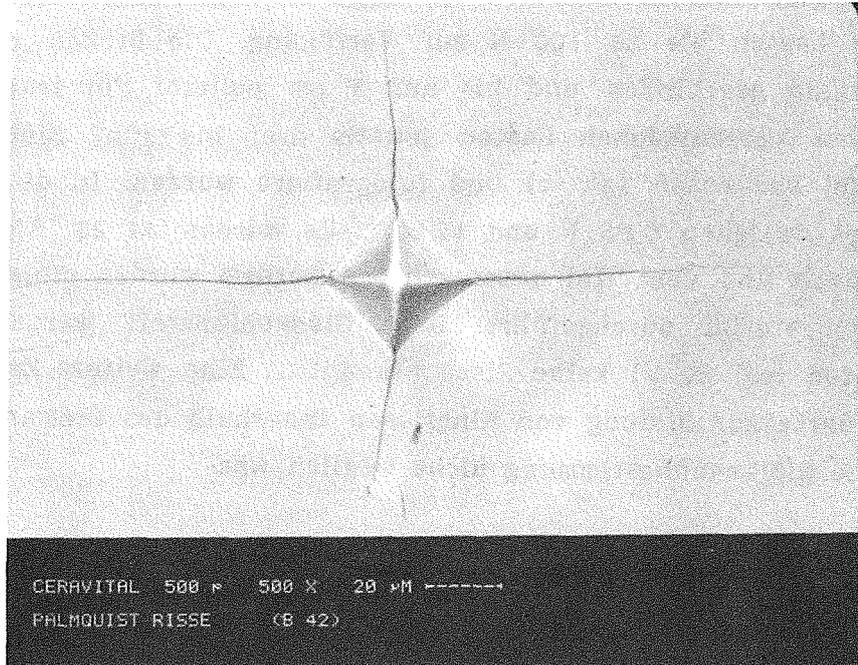
5.4.2.3 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Vickers Eindrücke sind in Tabelle 5.16 zusammengestellt. Die Standardabweichung der Oberflächenenergie wurde nur angegeben, wenn mindestens vier auswertbare Ergebnisse vorlagen.

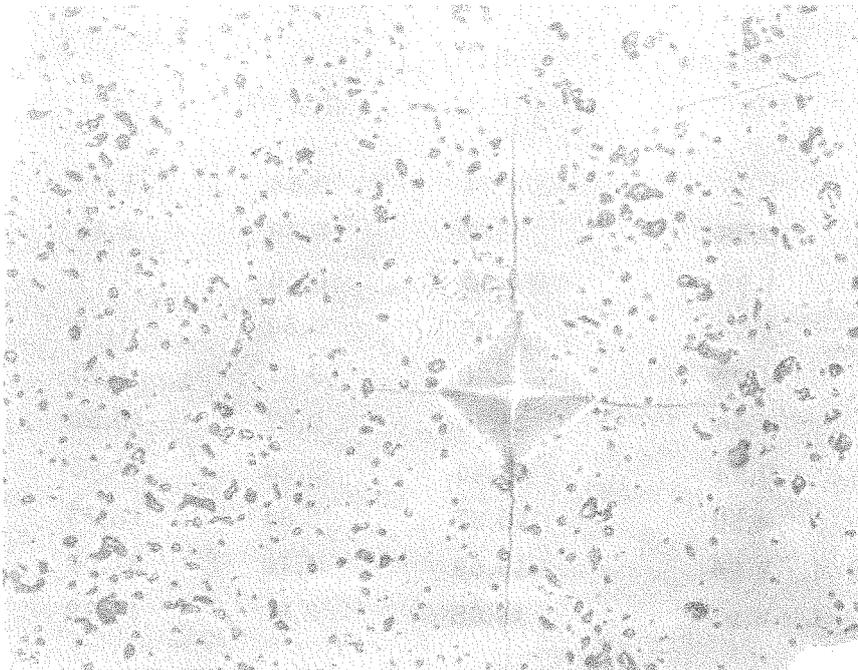
Material	Prüflast [N]	H [GPa]	K_{Ic} [$\text{MNm}^{-3/2}$]	γ [J/m^2]	s [J/m^2]
HA	1,96	4,24	0,68	1,84	0,12
Ceravital	0,98	5,55	0,68	2,39	0,32
	1,98	5,45	0,56	1,61	0,17
	2,94	5,69	0,59	1,78	0,21
	4,90	5,68	0,51	1,35	0,08
Al 23	1,96	16,15	2,87	10,59	
	2,94	16,46	2,32	6,75	
	4,90	15,37	3,34	13,96	
Al_2O_3 (med.)	2,94	18,89	4,10	21,06	
	4,90	19,08	3,82	18,22	

Tab. 5.16: H, K_{Ic} und γ durch Vickers-Eindruck ermittelt

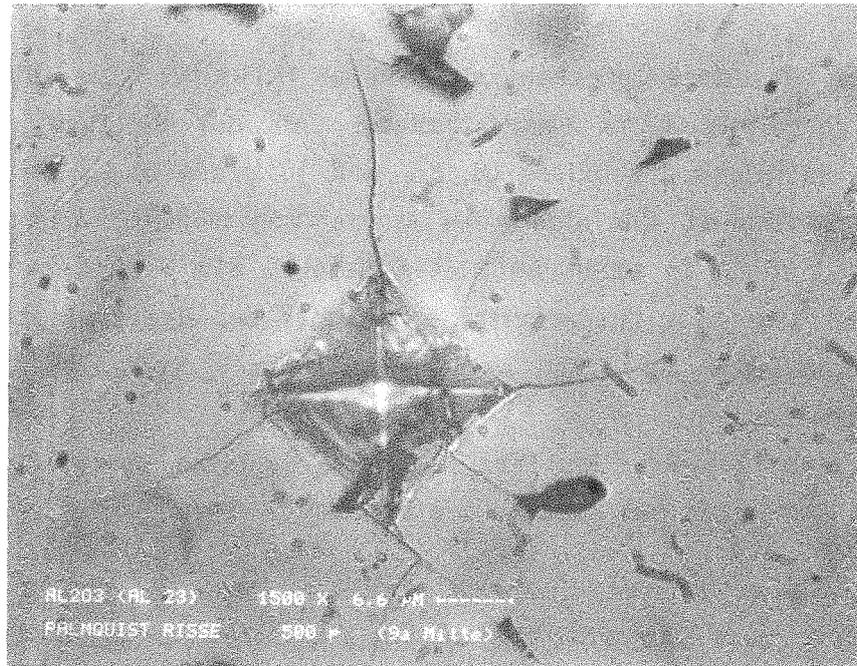
Die folgenden Abbildungen zeigen für die einzelnen Materialien die Rißausbildung infolge des Eindrucks.



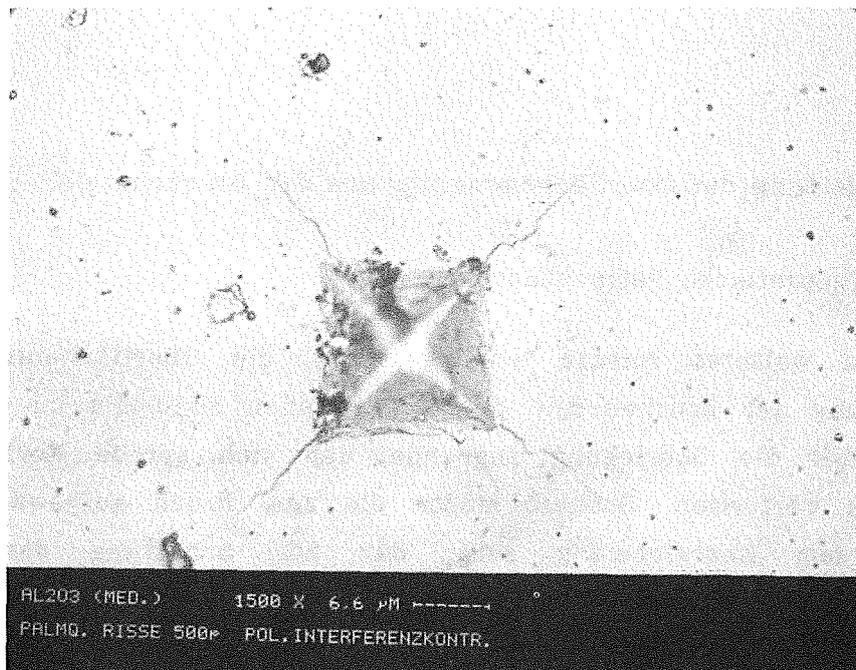
Ceravital (4,90 N), V = 500x



HA (1,96 N), V = 750x



Al 23 (4,90 N), V = 1500x



Al₂O₃ (med./ 4,9 N), V = 1500x

Abb. 5.52: Rißausbildung bei Ceravital, Hydroxylapatit, Al 23 und Al₂O₃ (med.) nach Vickers Eindruck

Sehr gute Resultate ergaben sich beim Ceravital. Die Rißausbreitung erfolgte geradlinig ohne Verzweigungen und die Rißlänge war gut zu erkennen. Sämtliche Ergebnisse (H , K_{Ic} und γ) liegen eng beieinander. Auch beim Hydroxylapatit war eine gute Auswertung möglich. Allerdings konnte die Prüflast nicht in einem so weiten Bereich wie beim Ceravital variiert werden. Im Gegensatz zu Ceravital ergibt sich bei Hydroxylapatit eine gute Übereinstimmung zu den mit anderen Verfahren bestimmten Oberflächenenergien.

Schlechter war die Situation für Al_2O_3 , da die Risse verzweigten und nicht immer an den Ecken des Eindrucks starteten.

Auch mit dem Vickers-Eindruck konnten beim Knochenmaterial keine auswertbaren Risse erzeugt werden. Der Rinderfemur läßt sich plastisch so weit verformen, daß entweder keine Risse erkennbar sind oder bei Lasten oberhalb 200 N (!) die Probe um den Eindruck herum zerbricht bzw. zerquetscht wird.

5.4.3 Ableitung der Oberflächenenergie aus der Bruchenergie

5.4.3.1 Theoretische Betrachtungen

In einem weiteren Ansatz wird versucht, die Oberflächenenergie durch Bestimmung der Bruchenergie des betreffenden Materials zu ermitteln. Es liegt dabei die Überlegung zugrunde, daß sich spröde Werkstoffe nicht plastisch verformen. Deshalb müßte die zum Bruch aufgewandte Energie gleich dem Energiebetrag sein, der zur Schaffung der zwei neu entstehenden Oberflächen notwendig ist, d.h.

$$G = 2 \cdot \gamma. \quad (5.27)$$

G wird als Energiefreisetzungsrate bezeichnet. Dieser Zusammenhang war zuerst von Griffith formuliert worden und es ist im Griffith'schen Gleichgewicht die zur Erzeugung der neuen Oberfläche aufzuwendende Energie gleich der Oberflächenenergie im thermodynamischen Sinne.

Allerdings kann man bei der Betrachtung der Oberfläche nicht - wie bisher

hauptsächlich aus Praktikabilitätsgründen geschehen - von der Projektion dieser Fläche ausgehen. Die 'wahre', dreidimensionale Bruchfläche ist in jedem Fall größer. Für die Bestimmung der Oberflächenenergie auf diesem bruchmechanischen Wege stellt sich damit eine zweiteilige Aufgabe. Zunächst müssen die Bruchenergien ermittelt und danach die entstandenen Bruchflächen möglichst genau ausgemessen werden.

Die meisten Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie sind, insbesondere bei Festkörpern, experimentell recht aufwendig. Deshalb sollte nun ein möglichst einfaches Verfahren getestet werden. Es war die Bestimmung der Bruchenergien der verwendeten keramischen Werkstoffe durch ein Pendelschlagwerk vorgesehen. Hierzu stand das Modell CPSA der Fa. Wolpert/Ludwigshafen zur Verfügung. Die maximal mögliche Schlagarbeit betrug 0,5 J (Charpy-Hammer).

Mit Al_2O_3 Stäben (Al 23) der Dimension 8·8·50 mm wurden unter Variation von Kerbform (Chevron notch und gerader Sägeschnitt) und -größe verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Die gemessenen Bruchenergien lagen jedoch für alle Serien deutlich höher als entsprechende Literaturwerte. Dies ist einmal auf Reibungskräfte der Probe an den Widerlagern des Pendelschlagwerkes beim Bruch zurückzuführen. Zum anderen wurde ein Teil der zugeführten Energie in kinetische Energie der Bruchstücke umgewandelt, d.h. diese wurden nach dem Bruch bis zu 50 cm weggeschleudert. Es wurde versucht, letzteres zu vermeiden, indem der Hammer des Pendelschlagwerkes nur so weit ausgelenkt wurde, daß seine Energie gerade zum Bruch der Probe ausreichte. Dennoch ließen sich mit dieser Methode keine verwertbaren Ergebnisse erzielen. In jedem Fall war die Rißausbreitungsgeschwindigkeit zu hoch. Es mußte demnach ein anderes Verfahren angewandt werden, das eine wesentlich niedrigere kontrollierte Rißausbreitungsgeschwindigkeit ermöglichte.

Zur bruchmechanischen Charakterisierung werden verschiedene Probengeometrien eingesetzt (CT, DT oder Biegebruchproben mit verschiedenen Kerbformen). Prinzipiell ließen sich Bruch- und Oberflächenenergien mit jeder Form bestimmen. Gilman (1960) beispielsweise bestimmte Oberflächenenergien durch Spaltung verschiedener Kristalle, wobei er eine Probengeometrie ähnlich der CT-Probe verwendete.

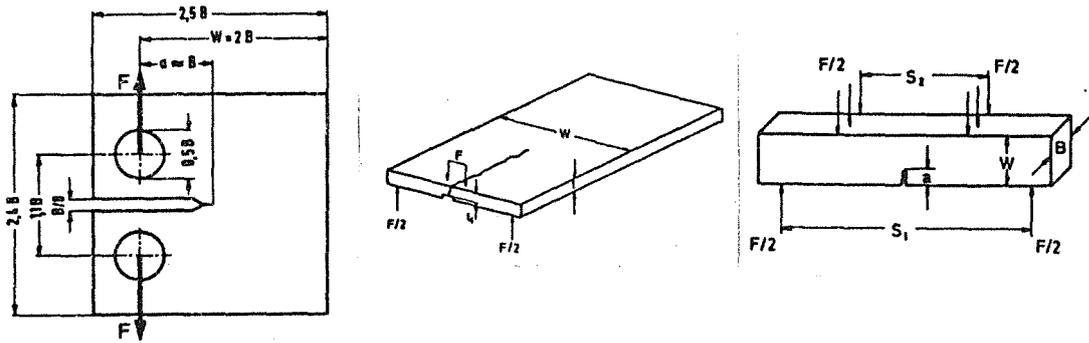


Abb. 5.53: CT, DT und Biegebruchprobe (Wellinger et al. 1976, Munz 1983)

Für diese Untersuchung wurden zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse für alle Materialien Biegeproben benutzt. Diese ließen sich mit vertretbarem Aufwand herstellen bzw. beziehen. Außerdem mußten die Bruchflächen der Proben der anschließenden Vermessung mit verschiedenen Verfahren zugänglich sein.

Es wurde der 3-Punkt Biegebruchversuch gewählt. Der wesentliche Unterschied liegt in der Rißkinetik. Im Gegensatz zum Pendelschlagwerk läßt sich die Vorschubgeschwindigkeit genau regeln, wobei auch sehr kleine Werte (z.B. $1 \mu\text{m/h}$) gewählt werden können. Auf die Bedeutung einer stabilen Rißausbreitung bei derartigen Versuchen hat Nakayama (1965) hingewiesen. Bei einem katastrophalen Bruch, wie in Abbildung 5.54 Fall A dargestellt, ist die in der Probe und der Maschine gespeicherte elastische Energie so groß, daß sich beim Anlegen der maximalen Spannung der Riß sofort schlagartig und unkontrolliert ausbreitet. In diesem Fall ist der zum Bruch der Probe notwendige Energiebetrag nicht genau bekannt. Teilabbildung C zeigt den Fall des kontrollierten Bruches, bei dem sich der Riß nach seiner Initiierung nur durch Aufwendung von zusätzlicher Arbeit weiter ausbreitet. Abbildung B zeigt den prinzipiellen Verlauf eines semistabilen Risses. Dieser verläuft zu einem großen Teil unkontrolliert geht dann jedoch in einen stabilen Riß über. Eine Bestimmung der Bruchenergie bzw. Oberflächenenergie nach diesem Prinzip ist nur in den letzten beiden Fällen zuverlässig möglich.

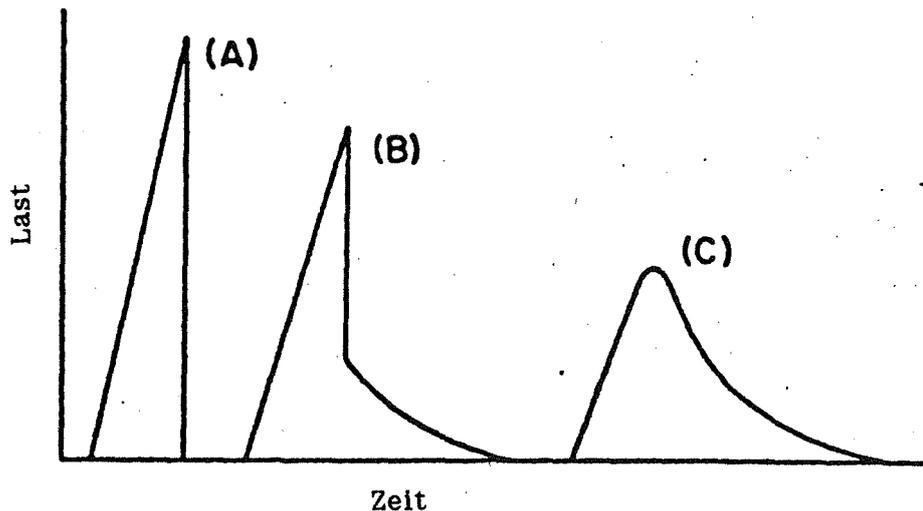


Abb. 5.54: Katastrophaler (A), semistabiler (B) und stabiler Bruch (C)

Eine stabile Rißausbreitung setzt zunächst einmal einen möglichst steifen Versuchsaufbau voraus. Außerdem üben die Kerbgeometrie und besonders die -tiefe einen entscheidenden Einfluß auf die Rißausbreitung aus. Für die hier durchgeführten Versuche wurden die Proben durch Sägeschnitte gekerbt. Die meisten Werkstoffe brechen bei einem Verhältnis Kerbtiefe (c) zu Probenhöhe (d) von unter 0,5 katastrophal, so daß hier in der Regel ein c/d Verhältnis $>0,5$ gewählt wurde.

Die zum Bruch der Probe notwendige Energie U wird als Integral der während des Versuchs aufgezeichneten Kurve - Kraft F vs. Mittendurchbiegung f_m der Probe - berechnet. Ohne Berücksichtigung der erst im zweiten Schritt genau bestimmten Bruchfläche, d.h. bei Verwendung der Projektion dieser Fläche, ergibt sich für die Oberflächenenergie:

$$\gamma = U / 2 \cdot b \cdot (d - c) \quad (5.28)$$

b : Probenbreite

Davidge und Tappin (1965) gehen davon aus, daß die Oberflächenenergie nicht für alle Phasen des Bruches gleich ist. Sie unterscheiden zwischen der nach obiger Methode (work of fracture) bestimmten Oberflächenenergie γ_r , die einen Mittelwert aus dem gesamten Bruchvorgang darstellt, und γ_i als der Oberflächenenergie bei Riinitilierung. Die Autoren führen dies hauptsächlich auf unterschiedliche Mechanismen der Rientstehung zurück sowie auf die Tatsache, daß je nach Material die Riinitilierung mehr oder

weniger Energie benötigt als die Rißausweitung.

Davidge und Tappin ermittelten γ_I durch Bestimmung von (dU/dA) . Diese Größe berechneten sie aus der Spannungsverteilung an der Kerbe:

$$\gamma_I = \frac{9 \cdot (1 - \nu^2) \cdot P_F^3 \cdot l^2 \cdot f(c/d)}{8 \cdot E \cdot b^2 \cdot (d - c)^3} \quad (5.29)$$

P_F bezeichnet die Bruchlast und $f(c/d)$ ist ein gemäß Abb. 5.55 von der Probenhöhe und Kerbtiefe abhängender Parameter.

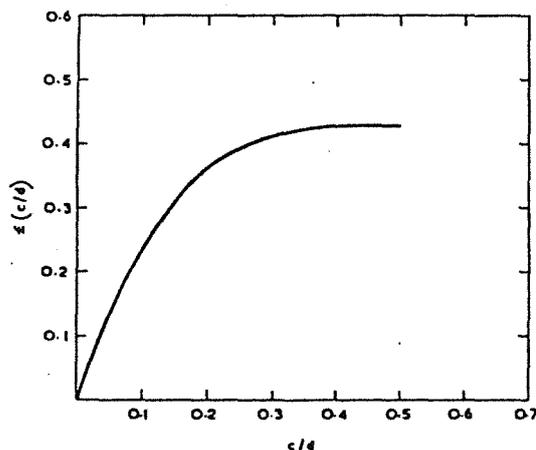


Abb. 5.55: Verlauf der Funktion $f(c/d)$ in Abhängigkeit von c/d

Eine genaue Herleitung dieses Zusammenhangs liefern B. Gross und J.E. Srawley (1965), J.E. Srawley und W.F. Brown (1964) sowie J.M. Corum (1966).

5.4.3.2 Bestimmung der Bruchenergien ausgewählter Werkstoffe

Nach diesem Verfahren wurden die Werkstoffe Al_2O_3 , Hydroxylapatit und Glaskohlenstoff untersucht. Die ersten beiden Materialien lagen in den Dimensionen 8-8-50 mm vor, letzteres in den Maßen 4-8-50 mm. Um eine gute Auflage zu gewährleisten, wurden die Proben geschliffen ($\pm 0,01$ mm). Sie wurden anschließend durch einen Sägeschnitt gekerbt. Das diamantbesetzte Sägeblatt hatte eine Dicke von 0,2 mm. Abb. 5.56 zeigt den Kerbgrund einer Al_2O_3 Probe.

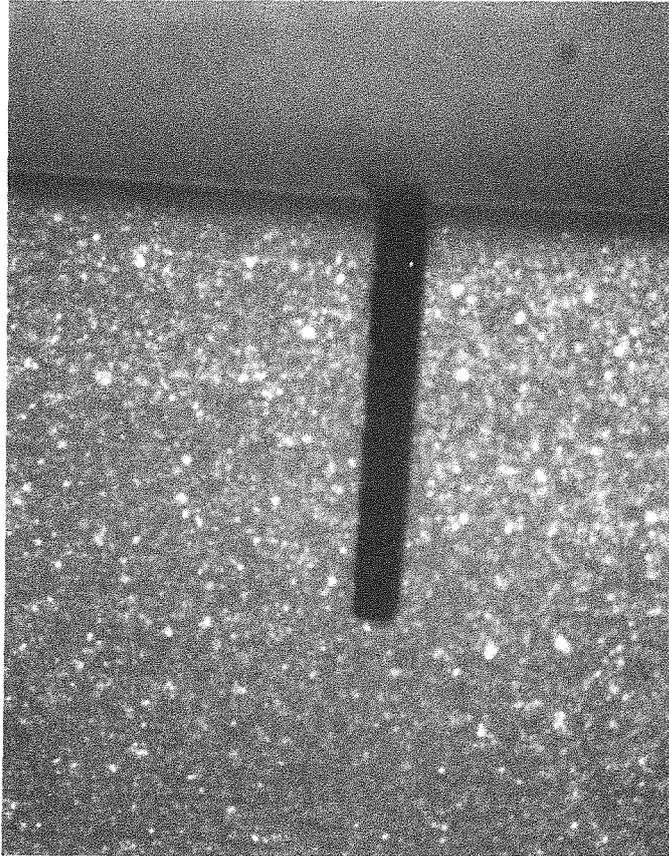


Abb. 5.56: Kerbgrund einer Al_2O_3 Probe.

Die Bruchversuche wurden an einer Universalprüfmaschine Instron Modell 8062 durchgeführt und dabei jeweils auf einem x-y Schreiber protokolliert. Bei den einzelnen Materialien wurde für jede Kerbgeometrie eine Serie von fünf bis zehn Proben getestet.

5.4.3.2.1 Al_2O_3

Bei Al_2O_3 war erst ab einer Kerbtiefe von 4 mm ein reproduzierbar stabiler Bruch zu erzielen. In Einzelfällen konnte ein kontrolliertes Bruchverhalten auch schon bei 3 mm Kerben beobachtet werden. Die Versuche wurden für Kerbtiefen von 4, 5 und 6 mm durchgeführt. Der prinzipielle Verlauf der $F - f_m$ Kurven ist für die drei Kerbgeometrien anhand von drei gemessenen Proben in Abb. 5.57 skizziert. Man erkennt, daß der Bruch in seinem gesamten Verlauf stabil ist.

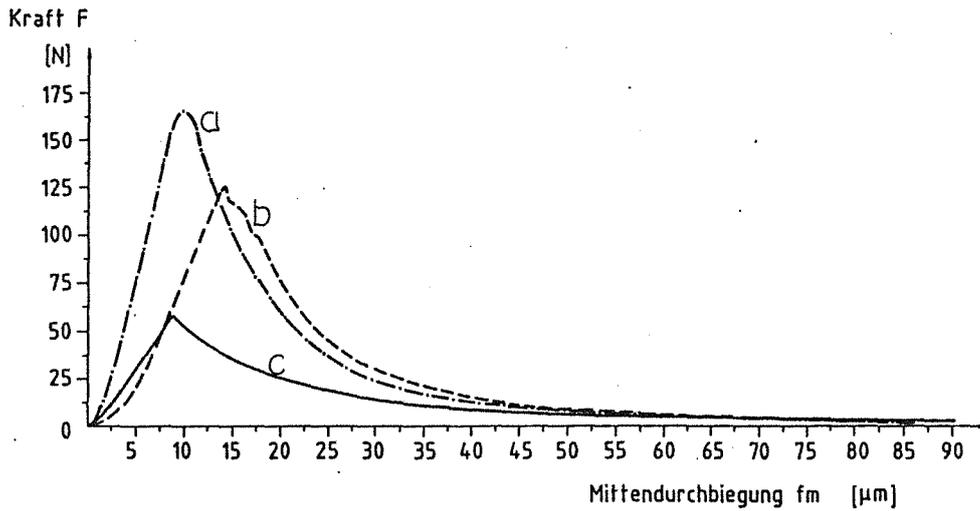


Abb. 5.57: Bruchverhalten von Al_2O_3 Biegebruchproben mit einem c/d Verhältnis von 0,5 (a), 0,625 (b) und 0,75 (c)

Die Vorschubgeschwindigkeit betrug in der Regel $50 \mu\text{m}/\text{h}$. Nach der Auswertung der Meßschriebe ergab sich für die verschiedenen Serien:

Kerbtiefe [mm]	Bruchenergie [J]	s [J]	V [%]
4	$3,15 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	7,73
5	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$0,14 \cdot 10^{-3}$	6,39
6	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-3}$	9,61

Tab. 5.17: Bruchenergien von Al_2O_3 für verschiedene Kerbtiefen

Bezieht man diese Werte nur auf die Projektionen der jeweiligen Bruchflächen, so erhält man folgende Daten für die Oberflächenenergie:

Kerbtiefe [mm]	γ_F [J/m^2]	s [J/m^2]	V [%]
4	49,44	3,85	7,80
5	46,11	2,94	6,38
6	51,96	4,90	9,40

Tab. 5.18: Oberflächenenergie von Al_2O_3 (WOF) ohne Berücksichtigung der Bruchflächentopographie

Eine detailliertere Zusammenstellung der einzelnen Ergebnisse findet sich

zusammen mit den Meßergebnissen der entsprechenden Bruchflächenausdehnung in Kapitel 5.4.3.4

Für γ_I ergaben sich bei den einzelnen Kerbtiefen folgende Werte:

Kerbtiefe [mm]	γ_I [J/m ²]	s [J/m ²]	V [%]
4	18,20	2,03	11,15
5	17,58	1,66	9,40
6	16,21	2,17	13,39

Tab. 5.19: γ_I von Al₂O₃ Biegebruchproben

In Abb. 5.58 ist der Verlauf von γ_F und γ_I über der Kerbtiefe graphisch dargestellt.

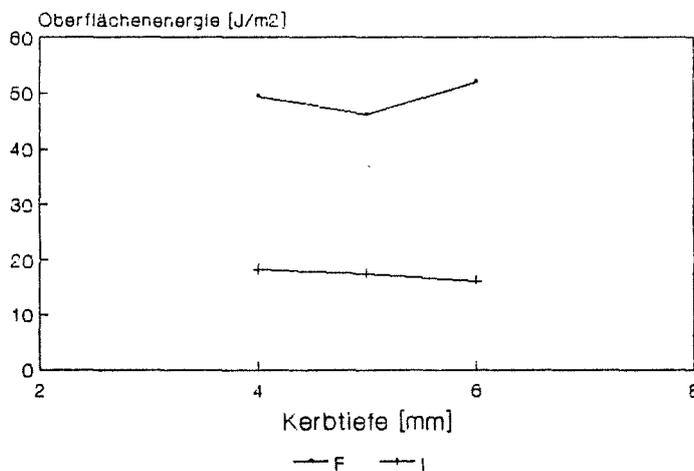


Abb. 5.58: Verlauf von γ_F und γ_I über der Kerbtiefe

Die Werte stimmen gut mit vergleichbaren Literaturwerten überein. Nakayama beispielsweise gibt eine Oberflächenenergie (WOF) von $\gamma_F = 49 \pm 10$ J/m² an. Davidge und Tappin ermittelten zwar für eine andere Probengeometrie, jedoch ähnliche c/d Verhältnisse γ_F -Werte von 44 bis 51 J/m². Die von diesen Autoren gemachten γ_I -Angaben liegen mit 28 - 31 J/m² höher. Dies liegt vermutlich an den unterschiedlichen Probenabmessungen.

5.4.3.2.2 Hydroxylapatit

Es konnte bei diesem Material nur ein semistabiles Bruchverhalten festgestellt werden. Auch hier wurden Proben mit Kerben von 4, 5 und 6 mm verwendet. Abbildung 5.59 zeigt das jeweilige Bruchverhalten. Bei geringeren Kerbtiefen war der Bruch katastrophal. Wie schon oben erwähnt handelt es sich bei Hydroxylapatit um einen sehr spröden Werkstoff. Die Einbringung von tiefen Kerben wie auch die Handhabung der Proben allgemein erwies sich als schwierig und mit einem hohen Ausschuß behaftet. Die Versuchsgeschwindigkeit lag deutlich niedriger als bei den Al_2O_3 Proben, in der Regel bei $1 \mu\text{m}/\text{h}$, teilweise sogar darunter.

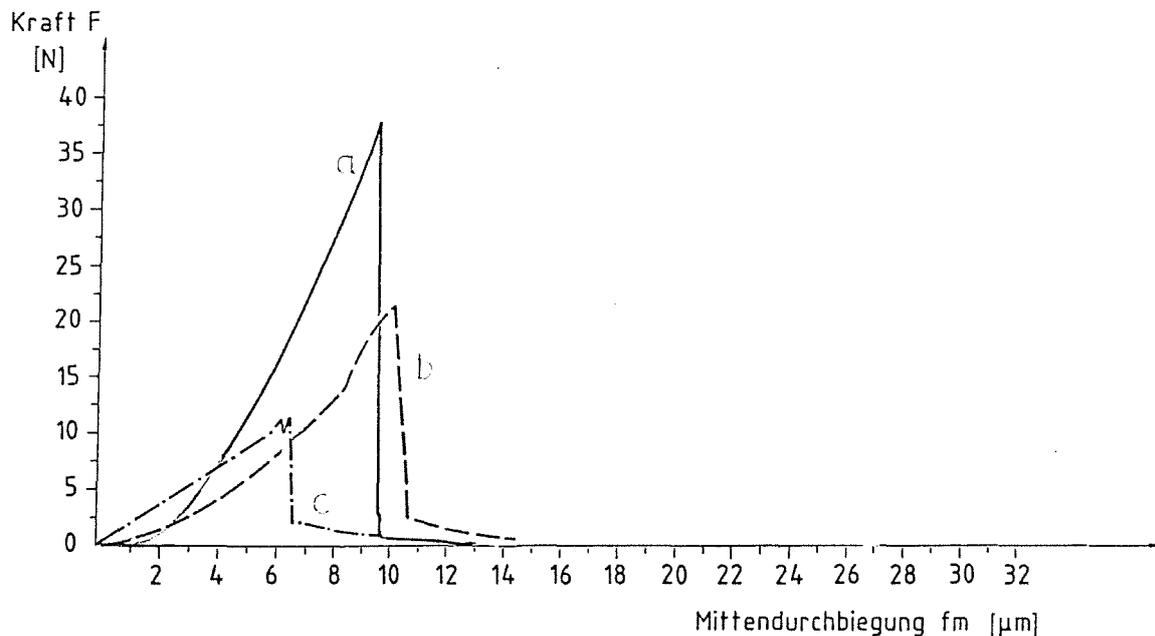


Abb. 5.59: Bruchverhalten von Hydroxylapatit Biegebruchproben mit einem c/d Verhältnis von 0,5 (a), 0,625 (b) und 0,75 (c)

Damit ergaben sich für die einzelnen Versuchsreihen folgende Bruchenergien und daraus abgeleitete Oberflächenenergien γ_F . Letztere basieren an dieser Stelle wiederum nur auf der Bruchflächenprojektion:

Kerbtiefe [mm]	Bruchenergie [10^{-3} J]	γ_F [J/m ²]	s [J/m ²]	V [%]
4	1,27 ± 0,08	1,98	0,12	6,3
5	1,03 ± 0,05	2,16	0,10	4,8
6	0,75 ± 0,12	2,33	0,37	16,0

Tab. 5.20: Bruch- und Oberflächenenergien von Hydroxylapatit für verschiedene Kerbtiefen (Standardabweichungen für n=5)

Die nach Gleichung 5.29 aus dem Spannungszustand zu Beginn des Bruches ermittelte Oberflächenenergie beträgt:

Kerbtiefe [mm]	γ_I [J/m ²]	s [J/m ²]	V [%]
4	1,94	0,563	28,70
5	1,87	0,21	11,31
6	1,70	0,09	5,30

Tab. 5.21: γ_I von Hydroxylapatit Biegebruchproben

Auch diese Ergebnisse sind zwecks besserer Übersicht graphisch gegenübergestellt:

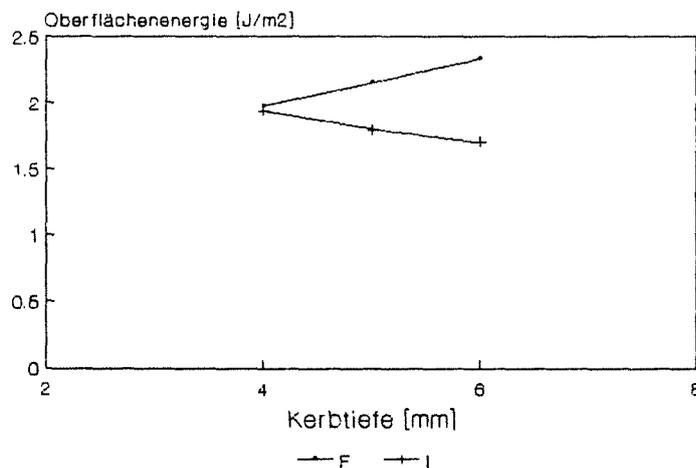


Abb. 5.60: Verlauf von γ_F und γ_I über der Kerbtiefe

Es ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung dieser beiden Größen, d.h.

die zur Rißinitiierung wie auch zur weiteren Rißausbreitung aufzuwendende Energie ist etwa gleich groß. Insgesamt ist die Brucharbeit beim Hydroxylapatit deutlich geringer als beim Al_2O_3 . Einerseits ist der Hydroxylapatit wesentlich spröder, andererseits ist auch die Bruchfläche viel glatter als dies beim Al_2O_3 der Fall ist. Auf letzteren Aspekt wird im Abschnitt 5.4.3.3 bei der Betrachtung der Bruchflächenausdehnung näher eingegangen.

5.4.3.2.3 Glaskohlenstoff

Von den drei hier betrachteten Werkstoffen war das Bruchverhalten in diesem Fall am wenigsten stabil. Da das Material nur in einer Dicke von 4 mm vorlag, wurden die Proben durch Kerben von 1,0 2,5 und 3,0 mm vorgeschädigt. Eine unter dem Gesichtspunkt des stabileren Bruches wünschenswerte tiefere Kerbung war wegen der späteren Untersuchung bzw. Vermessung der Bruchflächen nicht möglich. Diese wären einfach zu klein geworden.

Die nur 1 mm tief gekerbten Proben brachen unkontrolliert. Dies war zum Teil auch noch bei Proben mit 2,5 und 3 mm tiefen Kerben der Fall.

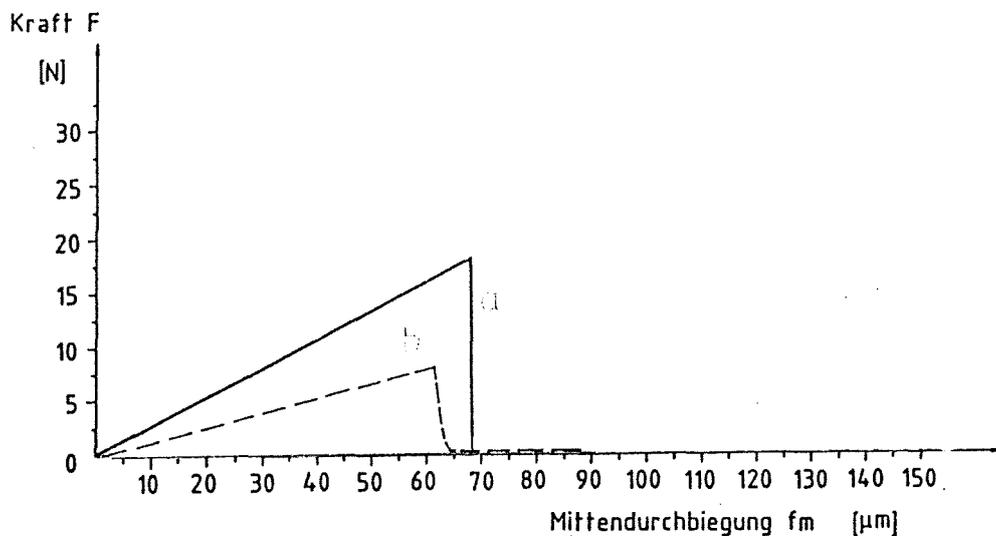


Abb. 5.61: Bruchverhalten von Biegebruchproben aus Glaskohlenstoff mit einem c/d Verhältnis von 0,625 (a) und 0,75 (b)

Jedoch konnte bei einigen Proben ein semistabiles Bruchverhalten erzielt

werden. In die Abbildung 5.61 sind nur die $F - f_m$ Kurven von 2,5 und 3 mm tief gekerbten Proben aufgenommen worden:

Die Bruch- und Oberflächenenergien sind allerdings für alle Versuchsreihen berechnet worden und man erkennt bei der geringen Kerbtiefe deutlich erhöhte Werte:

Kerbtiefe [mm]	Bruchenergie [10^{-3} J]	γ_F [J/m ²]	s [J/m ²]	V [%]
1,0	2,540 ± 0,430	51,92	8,85	17,05
2,5	0,644 ± 0,071	25,49	2,78	10,91
3,0	0,337 ± 0,055	19,23	3,03	15,76

Tab. 5.22: Bruch- und Oberflächenenergien von Glaskohlenstoff für verschiedene Kerbtiefen

Kerbtiefe [mm]	γ_I [J/m ²]	s [J/m ²]	V [%]
1,0	37,78	5,22	13,8
2,5	26,61	5,58	20,9
3,0	19,64	5,80	29,5

Tab. 5.23: γ_I von Biegebruchproben aus Glaskohlenstoff

Betrachtet man nur die Proben, die einen semistabilen Bruchverlauf aufweisen, so ergibt sich:

$$\gamma_F = 16,15 \pm 0,41 \text{ J/m}^2 \text{ bzw.}$$

$$\gamma_I = 15,06 \pm 0,59 \text{ J/m}^2.$$

Der Verlauf von γ_F und γ_I über der Kerbtiefe sieht demnach folgendermaßen aus:

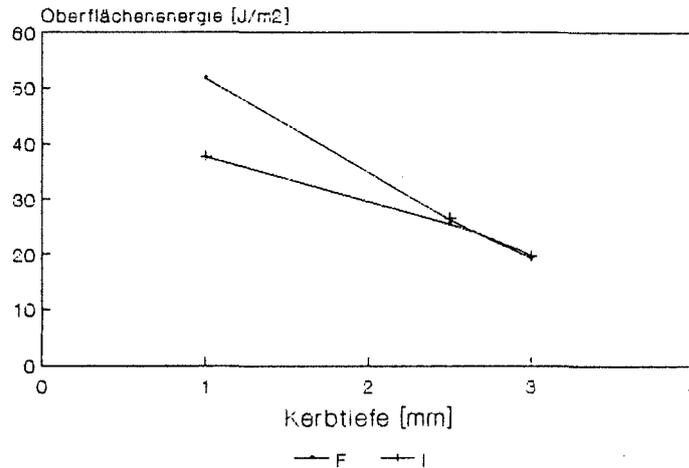


Abb. 5.62: Verlauf von γ_F und γ_I über der Kerbtiefe

Die Grafik zeigt deutlich den Abfall der Oberflächenenergie mit zunehmender Kerbtiefe durch den abnehmenden Anteil kinetischer Energie. Eine Extrapolation dieses Verlaufs ergibt eine Oberflächenenergie in der Größenordnung wie sie bei den semistabil gebrochenen Proben gemessen wurde.

5.4.3.3 Bruchflächenbestimmung

Um die Topographie möglichst genau zu erfassen, wurden zur Bestimmung der Größe der Bruchflächen verschiedene Methoden angewandt. Die Oberfläche wurde mechanisch wie auch optisch abgetastet. Da aber die Abtastung nur in einzelnen diskreten zweidimensionalen Tastschnitten erfolgt, ist so kaum eine vollständige d.h. 100 %-ige Erfassung der gesamten Fläche möglich.

Als Ergänzung wurde deshalb nach einer weiteren Methode gesucht, die die Bruchfläche komplett in vertretbarer Meßzeit erfaßt. Hierzu kam eine Untersuchung der Proben nach dem BET Verfahren und mit Quecksilberporosimetrie in Betracht.

5.4.3.3.1 Mechanische Abtastung

Die Bruchfläche wird durch Tastschnitte zweidimensional erfaßt. Erst durch eine Aneinanderreihung mehrerer Tastschnitte, durch ein Abrastern der Oberfläche, läßt sie sich dreidimensional darstellen.

Die Abrasterung erfolgte mit Tastern mit Spitzenradien von 10, 5 und 3 μm , wobei aus Verfügbarkeitsgründen nur einige Proben mit allen drei Tastern untersucht werden konnten. Problematisch war für die kleinen Taster bisweilen die große Amplitude der Bruchflächen insbesondere beim Al_2O_3 .

Zur Versuchsdurchführung stand ein Perthometer S6P der Fa. Feinprüf/Göttingen zur Verfügung. Mit diesem Gerät war in Verbindung mit dem Programm-Modul LA eine Auswertung des Profillängenverhältnisses l_0 bzw. der gestreckten Profillänge L_0 möglich. Unter der gestreckten Profillänge versteht man die Länge des Rauigkeitsprofils, "wenn alle Profilerhebungen und Profilvertiefungen innerhalb der Bezugsstrecke zu einer geraden Linie ausgestreckt werden" (Hommelwerke). Das Profillängenverhältnis l_0 ergibt sich aus dem Verhältnis der gestreckten Profillänge L_0 zur Bezugsstrecke l_m :

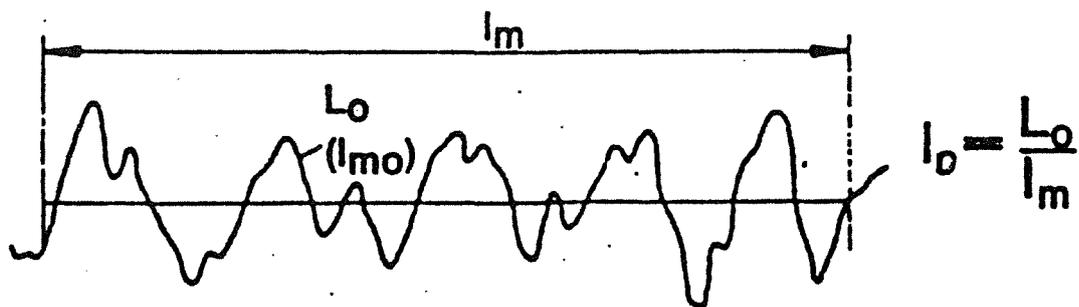


Abb. 5.63: gestreckte Profillänge L_0 und Profillängenverhältnis l_0

Bei der Berechnung der effektiven Bruchflächen mußte im wesentlichen von diesen Parametern ausgegangen werden, da die Auswertelogik zur Berechnung von 3-dimensionalen Horizontalmaßen nach Auskunft verschiedener Hersteller besonders für die hier geforderten Probenabmessungen kommerziell noch nicht erhältlich ist.

Die zur Messung derartiger Topographien notwendige Grundmechanik, d.h. ein Kreuztisch, der rechnergesteuert von zwei Schrittmotoren bewegt wird und eine variable Eingabe von Schrittastand und Meßlänge ermöglicht, ist auch nicht bei allen Herstellern erhältlich und befindet sich bisweilen erst

im Entwicklungsstadium. Deshalb mußten die Proben bei oben erwähntem Gerät manuell abgerastert werden.

Es wurden je Probe bis zu zehn Profile abgefahren. Der für die Berechnung des Profillängenverhältnisses relevante Stützpunktstand betrug bei einer 5,6 mm langen Taststrecke 0,694 μm . Sämtliche Bruchflächen wurden mit diesem Taster untersucht.

Für einige Messungen stand ein Oberflächenmeßgerät T 20 der Fa. Hommelwerke/Villingen-Schwenningen zur Verfügung. Dieses Gerät war mit einem Z-Positionierer und Vorschubgerät ausgerüstet, die es gestatteten, eine automatisch gesteuerte Probenabrasterung vorzunehmen. Außerdem konnten hierbei durch ein Topographie-Plottprogramm die gemessenen Werte 3-dimensional dargestellt werden. Die Versuche an diesem Gerät wurden mit einem Taster mit 5 μm Radius durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine Fläche von 1,0 x 1,0 mm untersucht. Dieser Bereich war in 250 Spuren mit jeweils 256 Meßpunkten aufgeteilt.

Einige Proben konnten zusätzlich an der Universitätsklinik Würzburg/Abteilung für experimentelle Chirurgie mit einem Taster mit 3 μm Spitzenradius untersucht werden.* In Eigenentwicklung ist dort eine Steuerung und Auswertung entstanden, die es ermöglicht, aus dem mechanisch abgetasteten Profil die gestreckte Profillänge und nach Abrasterung mehrerer Profile in beliebigen Abständen die dreidimensionale Ausbreitung der Oberfläche (Flächenabwicklung) zu berechnen. Zur Dokumentation und Auswertung können die Oberflächen 3-dimensional und auch durch Angabe verschiedener Höhenlinien dargestellt werden. Je Probe wurde ein Bereich von 100 μm x 500 μm untersucht. Der Linienabstand betrug 4 μm (25 Spuren) bei einem Punktstand von 2 μm (250 Punkte/Spur).

* An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. Gabriel/Universitätsklinik Würzburg für die Durchführung dieser Messungen.

5.4.3.3.2 Optische Abtastung

Zur berührungsfreien, optischen Abtastung wurde ein in Zusammenarbeit von den Firmen Feinprüf-Perthen und Rodenstock entwickelter FOCODYN Mikrotaster eingesetzt. Der prinzipielle Aufbau dieses Aufnehmers ist in Abbildung 5.64 skizziert:

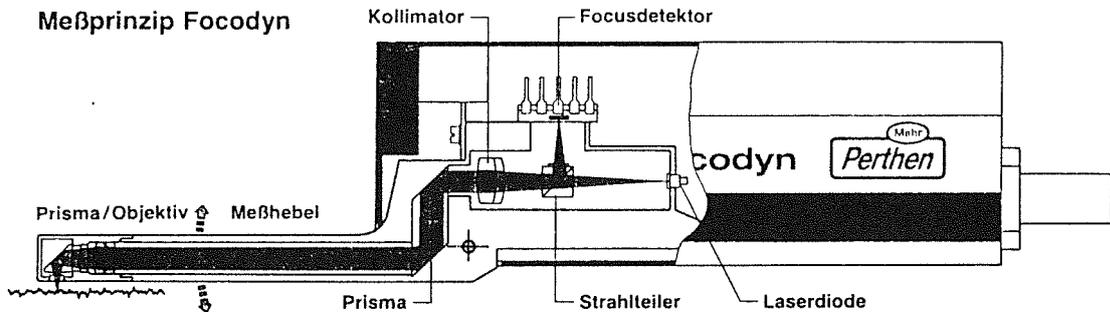


Abb. 5.64: Aufbau und Meßprinzip des FOCODYN Mikrotasters (Feinprüf)

Man kann den Taster an das Perthometer S6P anschliessen und dessen Programme und Funktionen nutzen. Ein großer Vorteil des FOCODYN ist der geringe Focusdurchmesser von $1\ \mu\text{m}$ wie die Schemazeichnung verdeutlicht:

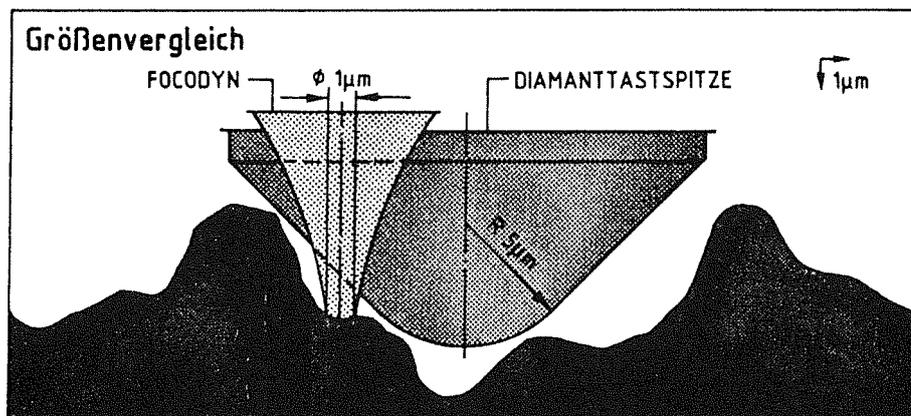


Abb. 5.65: Größenvergleich zwischen mechanischem und optischem Taster

Naturgemäß ist damit eine genauere Abtastung der Oberfläche möglich, wie sich auch an den weiter unten aufgeführten Ergebnissen ablesen läßt. Problematisch war bei einigen Proben die zu große Rauhtiefe der

Bruchfläche, da der Arbeitsbereich des FOCODYN nur $\pm 250 \mu\text{m}$ beträgt. Außer bei den Proben, für die diese Grenze überschritten wurde, wurden sämtliche Bruchflächen optisch vermessen.

5.4.3.3.3 Adsorptionsmessungen, Porosimetrie

Die Messung der Gasadsorption nach der BET Methode gehört zu den gängigen Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche von Pulvern z.B. für die sintertechnologische Verarbeitung. Man setzt dabei eine geschlossene, monomolekulare Schicht des Adsorbats voraus und bestimmt aus der Menge des Gases und der Molekülgröße die bedeckte Oberfläche.

Es war nun beabsichtigt, nach diesem Prinzip die Größe der Bruchflächen zu bestimmen, indem die gesamte Oberfläche der Probe jeweils vor und nach dem Bruch gemessen wird. Die Differenz dieser beiden Größen ergibt die insgesamt durch den Bruch neugeschaffene Oberfläche, wobei dieses Verfahren auch kleinste beim Bruch entstandene Risse, die mit anderen Methoden nicht erfaßt würden, berücksichtigt. Schon bei den ersten Überlegungen zu diesem Verfahren erschien es zweifelhaft, ob mit momentan verfügbaren Geräten diese Flächen zu messen sind. Im Gegensatz zu dem Haupteinsatzgebiet, der Pulvercharakterisierung, sind die hier interessierenden Flächen sehr klein. So zeigte sich auch nach den ersten Versuchen an Al 23, daß die Ergebnisse außerhalb des Meßbereichs der gängigen Geräte liegen bzw. ein reproduzierbarer Wert nicht zu erhalten war.

Deshalb wurden einige Versuche mit dem poröseren Al 25 durchgeführt, um absolut höhere Oberflächenwerte zu erhalten.* Doch brachte auch diese Änderung keine besseren Ergebnisse.

Schließlich wurde noch versucht, die Bruchfläche durch Quecksilberporosimetrie zu bestimmen. Dieses Verfahren hat den gravierenden Nachteil, daß die Oberflächen vor und nach dem Bruch an

* Von dem durch geschlossene Porosität entstehenden systematischen Fehler wurde zunächst abgesehen.

verschiedenen Proben gemessen werden mußten. Eine Angabe der Bruchfläche kann - wenn überhaupt - nur nach Beurteilung der statistischen Verteilung der einzelnen Meßergebnisse erfolgen und setzt besonders homogene Proben (Dichte, Dimensionen, Kerbtiefe) voraus.

Obwohl alle Proben eine hohe Dichte aufwiesen ($\geq 98,9$ % TD), konnte nur in einem Fall ein realistisches Ergebnis erzielt werden. Dies mag an der - wenn auch geringen - Porosität gelegen haben oder aber an der Tatsache, daß die Messungen jeweils an unterschiedlichen Proben vorgenommen werden mußten. Aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit wird auf diese Ergebnisse nicht näher eingegangen.

5.4.3.3.4 Vergleich der Ergebnisse

Die Bruchflächen der drei getesteten Werkstoffe sind sehr unterschiedlich. Während sich beim Al_2O_3 (interkristalliner Bruch) eine stark zerklüftete Bruchfläche mit zahlreichen Profilerhebungen und -vertiefungen ergibt, liegt beim Glaskohlenstoff das andere Extrem in Form einer fast völlig ebenen, spiegelblanken Bruchfläche vor. Nur am Kerbgrund des Glaskohlenstoffs ist an mehreren Stellen der Beginn der Rißausbreitung zu erkennen. Dadurch ist die Bruchfläche in diesem Bereich etwas aufgeraut. Es sind kleinste Scherlippen an den Bruchrändern zu erkennen. Das Bruchbild des Hydroxylapatits liegt, wie auch an den Abbildungen zu erkennen ist, zwischen den oben beschriebenen Extremen. Die Profile verlaufen erheblich flacher als beim Al_2O_3 , lassen aber dennoch einige Erhebungen und Vertiefungen erkennen.

Zur Dokumentation der Bruchflächen erwiesen sich REM-Aufnahmen u.a. wegen der hohen Schärfentiefe als gut geeignet. Die folgenden Aufnahmen zeigen an jeweils einem Beispiel die Bruchflächen der drei Materialien bei verschiedenen Vergrößerungen:

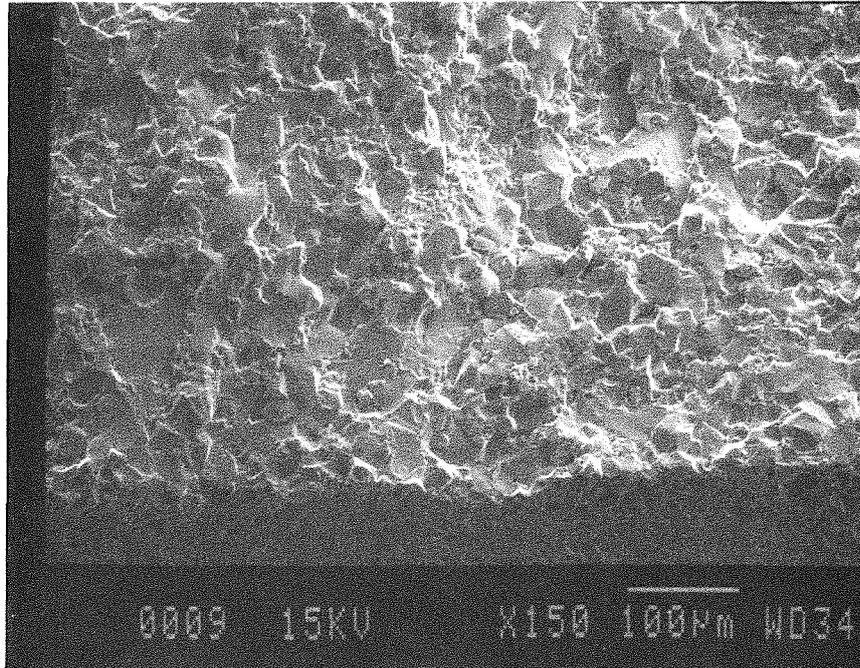


Abb. 5.66: Bruchfläche von Al₂O₃, V = 150x

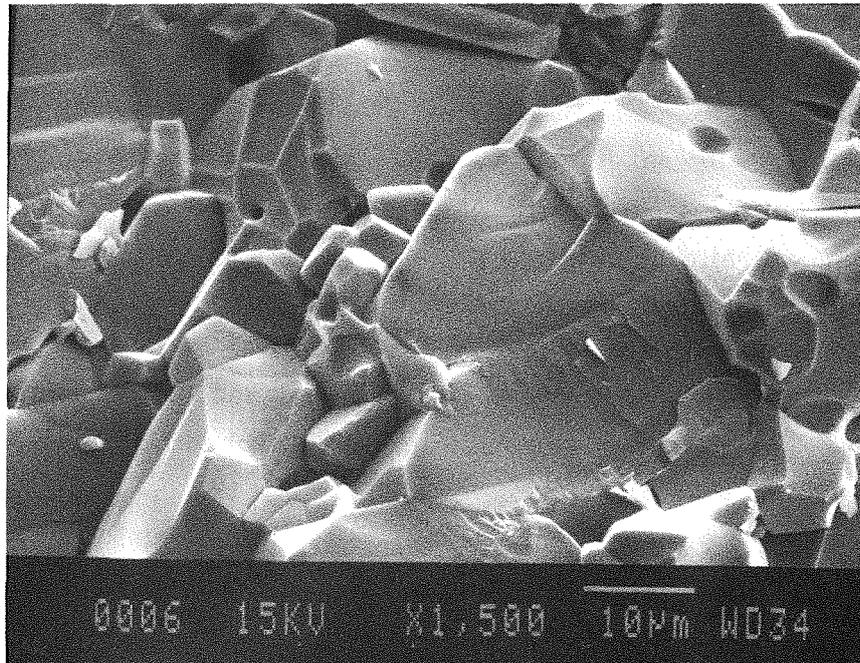


Abb. 5.67: Bruchfläche von Al₂O₃, V = 1500x

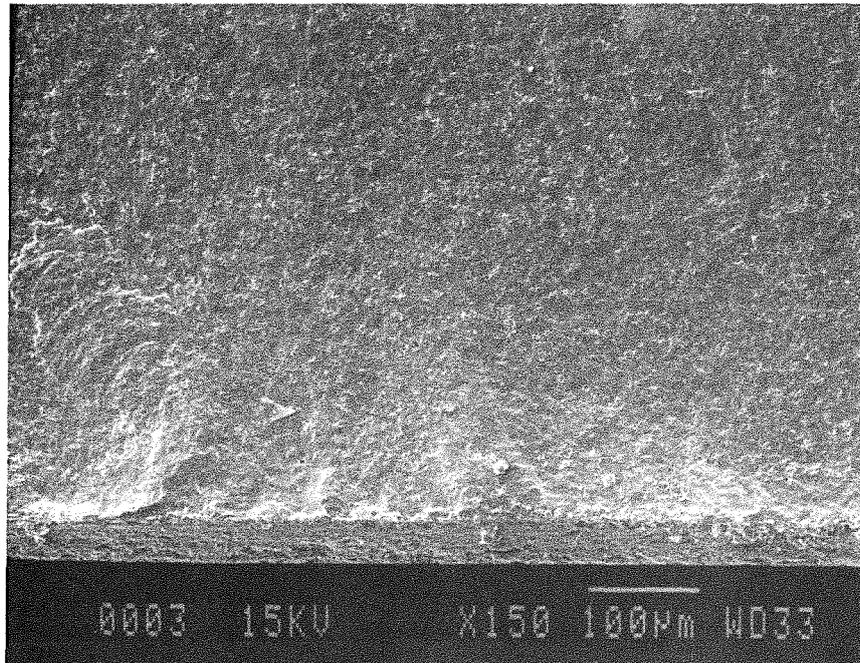


Abb. 5.68: Bruchfläche von Hydroxylapatit, V = 150x

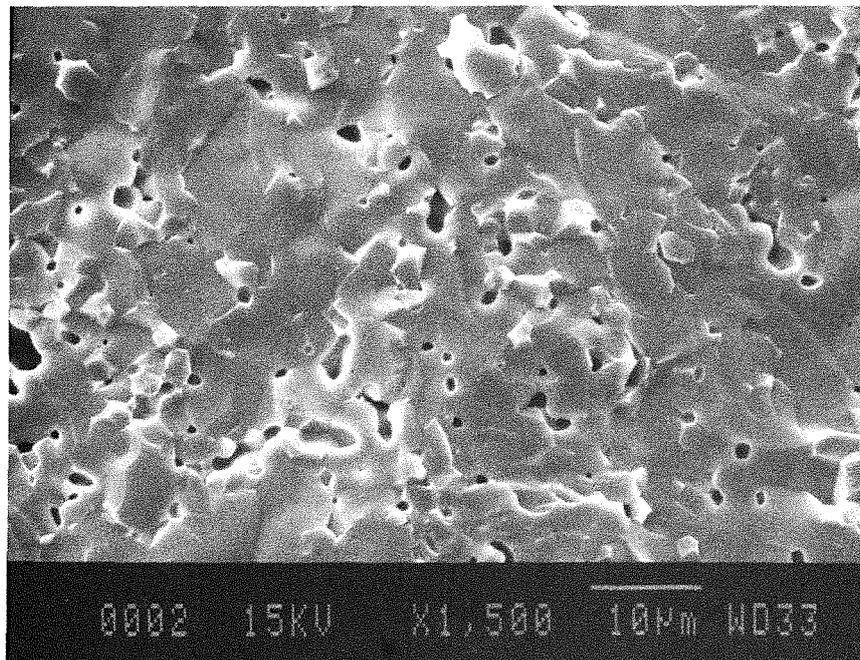


Abb. 5.69: Bruchfläche von Hydroxylapatit, V = 1500x

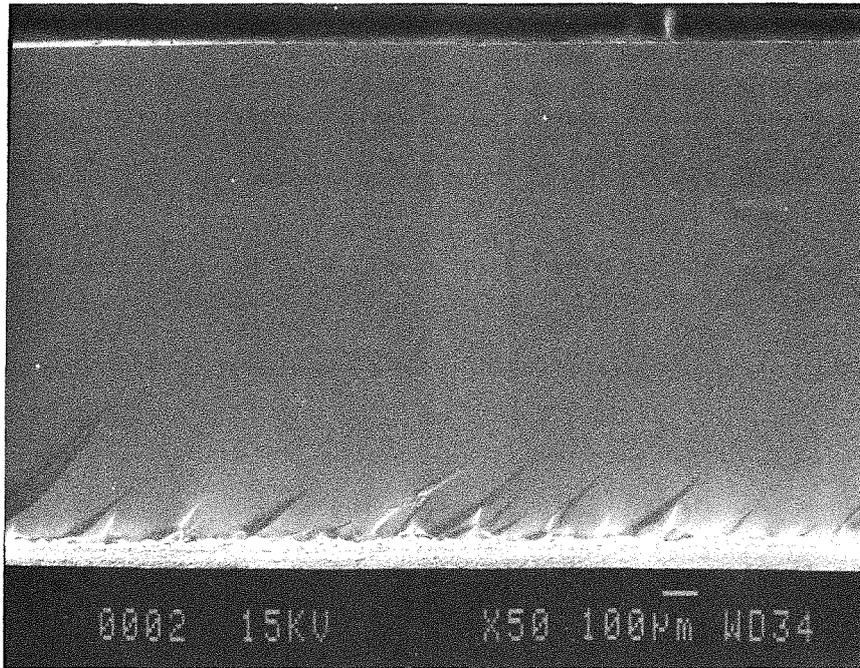


Abb. 5.70: Bruchfläche von Glaskohlenstoff, $V = 50x$

In der folgenden Tabelle sind die durch mechanische und optische Abtastung ermittelten Werte zusammengestellt :

Material	Probennr./	Profillängenverhältnis l_0			
			mech. Taster		
	Kerbtiefe	10 μ m	5 μ m	3 μ m	
Al ₂ O ₃	102/4	1,105	-	-	-
	107/4	1,105	1,119	-	-
	135/4	1,085	-	1,071	1,265
	137/4	1,08	-	-	1,280
	151/4	-	1,102	-	-
	202/4	1,08	1,111	-	1,286
	203/4	1,085	-	-	1,270
	100/5	1,12	-	-	-
	103/5	1,10	1,116	-	
	138/5	1,085	-	-	1,26

Material	Probennr./ Kerbtiefe	Profillängenverhältnis l_0			FOCODYN	
		10 μ m	5 μ m	3 μ m		
Al ₂ O ₃	139/5	1,08	-	-	1,24	
	153/5	1,07	-	-	1,255	
	154/5	1,07	-	1,083	1,25	
	204/5	1,08	-	-	1,26	
	101/6	1,11	-	-	1,327	
	104/6	1,08	-	-	-	
	130/6	1,085	-	-	1,27	
	141/6	1,08	-	-	1,28	
	142/6	1,08	1,101	-	1,27	
	158/6	1,08	-	-	1,265	
HA	159/6	1,075	1,101	1,0907	1,25	
	143/4	1,015	1,019	1,005	1,13	
	172/4	1,01	-	-	1,11	
	173/4	1,01	-	-	1,12	
	144/5	1,01	-	-	1,10	
	145/5	1,02	-	-	-	
	169/5	1,01	1,020	-	1,13	
	170/5	1,01	1,015	-	-	
	171/5	1,015	1,023	-	1,12	
	165/6	1,01	-	-	1,058	
	166/6	1,01	-	1,005	1,13	
	167/6	1,01	-	-	1,07	
	168/6	1,01	1,02	-	1,06	
	Sigradur	190/1	1,00	-	-	1,01
		191/1	1,002	1,005	-	1,018
		192/1	1,00	1,004	-	1,003
		195/1	1,002	-	-	1,008
		196/1	1,001	1,005	-	1,02
185/2,5		1,001	-	-	1,005	
186/2,5		1,001	-	-	1,001	
187/2,5		1,001	-	1,000	1,002	
194/2,5		1,003	-	-	1,005	
197/2,5		1,00	-	-	1,001	

Material	Probennr./ Kerbtiefe	Profillängenverhältnis l_0			
		mech. Taster			FOCODYN
		10 μ m	5 μ m	3 μ m	
Sigradur	184/3	1,00	-	-	1,011
	188/3	1,001	-	-	1,005
	189/3	1,001	-	-	1,009
	193/3	1,002	-	-	1,001
	217/3	1,001	-	-	1,001

Tab. 5.24: mechanisch und optisch ermittelte Profillängenverhältnisse l_0

Zusätzlich konnte beim 3 μ m Taster die Flächenausdehnung oder Flächenabwicklung ausgewertet werden. Es ergaben sich dafür folgende Faktoren:

Material	Probennr.	Flächenabwicklung
Al ₂ O ₃	135/4	1,2979
	154/5	1,2504
	159/6	1,2734
Hydroxylapatit	143/4	1,0313
	166/6	1,0303
Sigradur	187/2,5	1,0002

Tab. 5.2 5: Flächenabwicklung (3 μ m Taster)

Der Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den aufgrund der mechanischen Abtastung erstellten 3-D Plots zeigt, wie stark das Oberflächenprofil durch die Tastergeometrie gefiltert wird. Allerdings ist zu beachten, daß im Gegensatz zu den üblichen Meßschieben von Rauigkeitsprofilen hier die vertikale gleich der horizontalen Vergrößerung gewählt wurde (Abbildungen 5.71-5.73).

Zur Berechnung der Oberflächenenergien werden deshalb die auf optischem Wege ermittelten Daten verwendet.

Topo Plott
100 FACH

LT	2.00 mm	X *	100
MB	100.0 μm	Y *	100
ZP	2.00 mm	Z *	100
		n	250

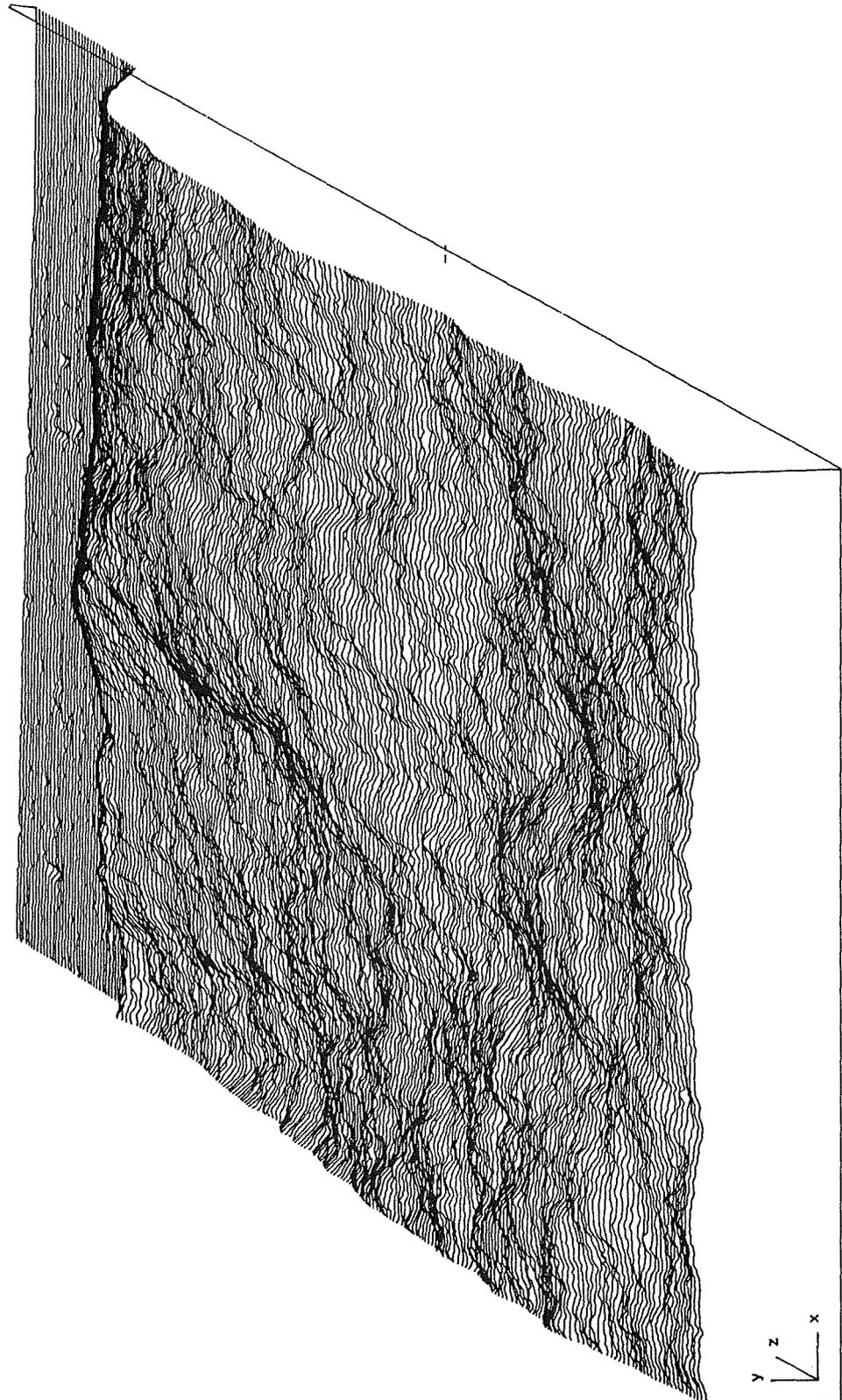


Abb. 5.71: 3-D Plot der Oberflächentopographie einer Al_2O_3 Bruchfläche (159),
5 μm Taster

Topo Plott
100 FACH

LT	2.00 mm	X #	100
MB	100.0 μ m	Y #	100
ZP	2.00 mm	Z #	100
		n	250

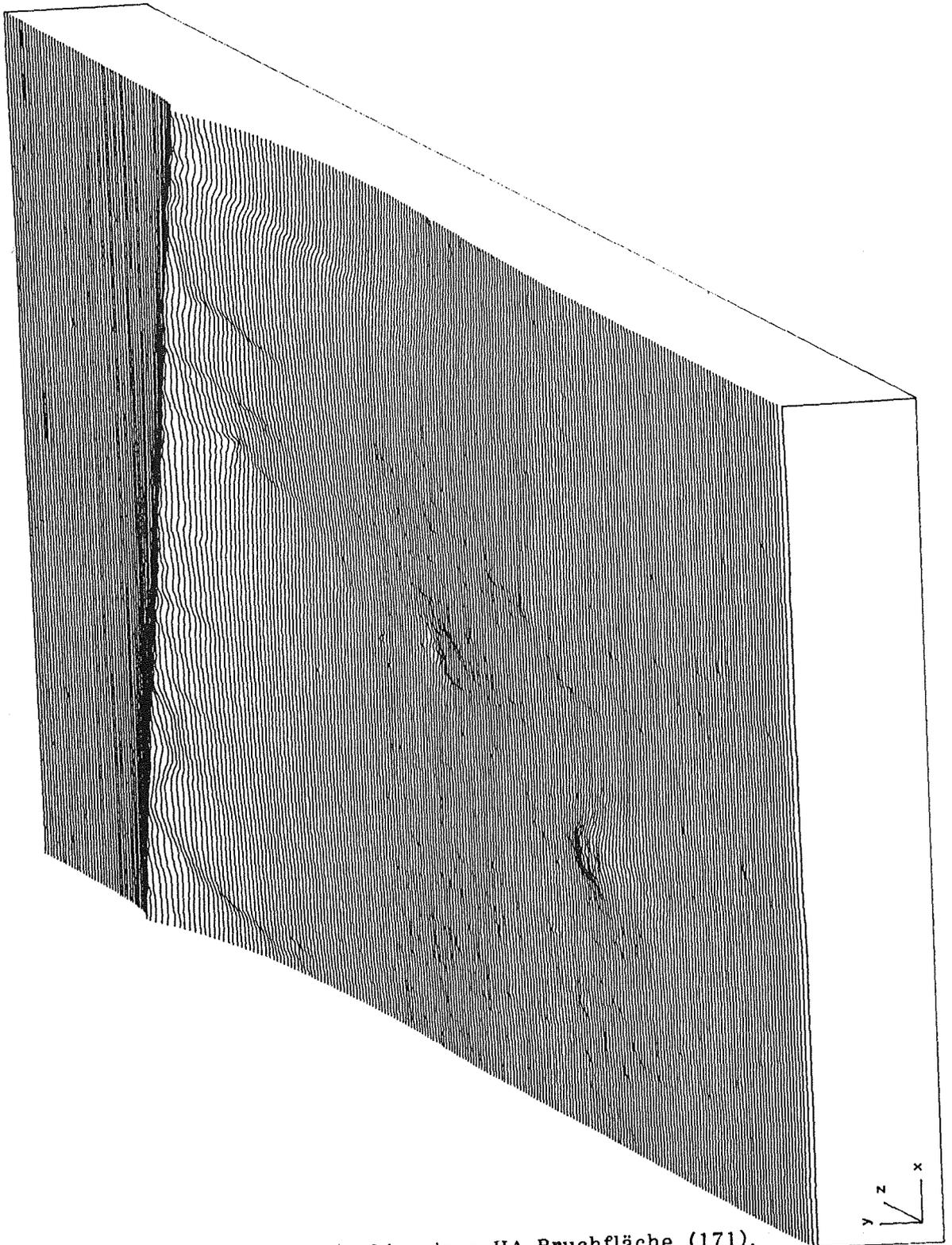


Abb. 5.72: 3-D Plot der Oberflächentopographie einer HA Bruchfläche (171),
5 μ m Taster

Topo Plott
100 FACH

LT	2.00 mm	X *	100
MB	100.0 um	Y *	100
ZP	2.00 mm	Z *	100
		n	250

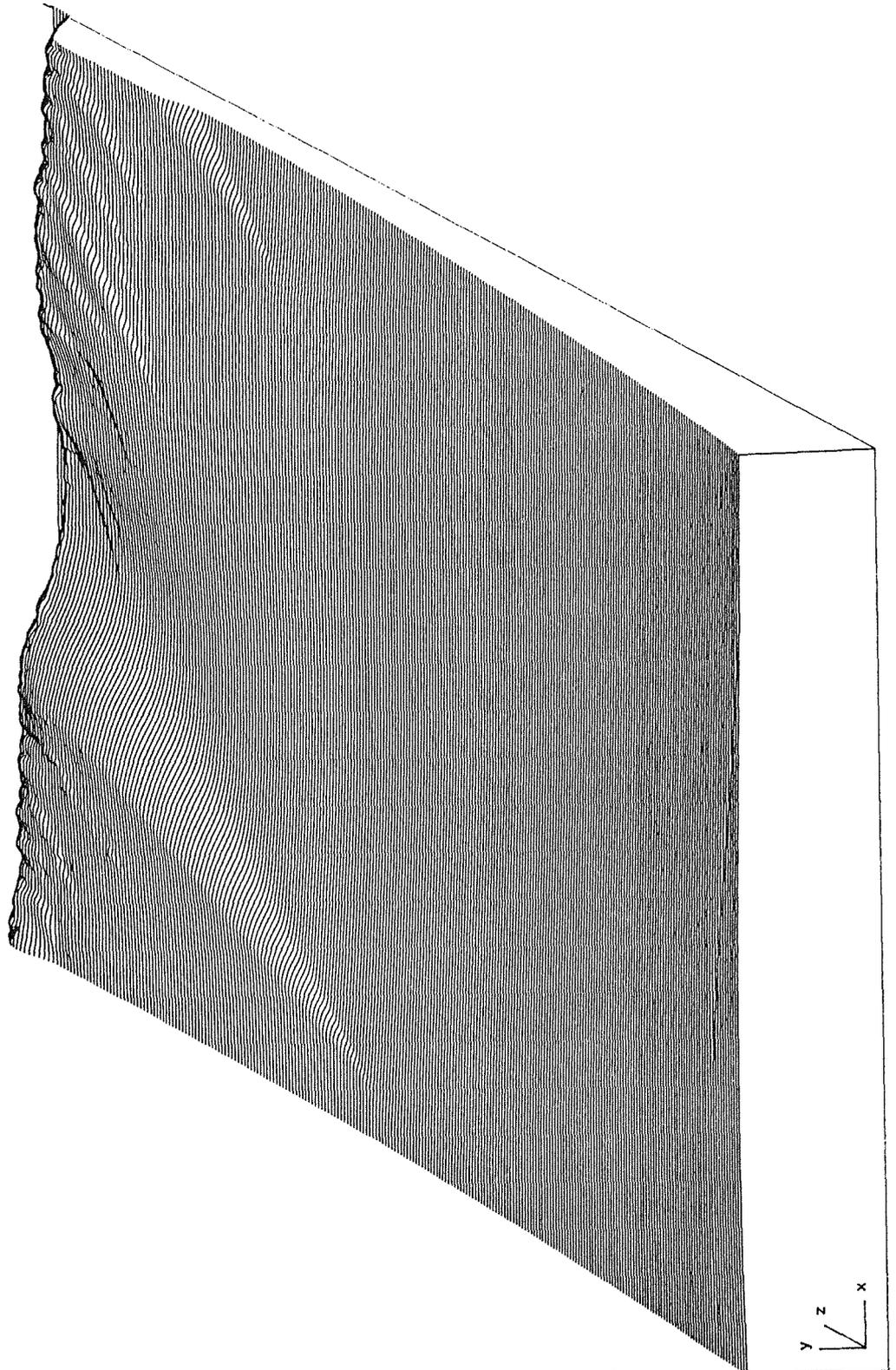


Abb. 5.73: 3-D Plot der Oberflächentopographie einer Sigradur Bruchfläche (192), 5 µm Taster

5.4.3.4 Auswertung

Unter Berücksichtigung der 'wahren' Bruchfläche ergeben sich für Al_2O_3 die in Tabelle 5.26 zusammengestellten Oberflächenenergien. Neben diesen Daten sind dort die jeweiligen Dichtewerte wie auch die Bruchenergien aufgeführt.

Probennr./ Kerbtiefe	Dichte [% TD]	Bruchenergie [10^{-3} J]	γ_F [J/m ²]	γ_I [J/m ²]
102/4	99,31	3,13	30,9	14,0
107/4	99,50	3,12	30,8	16,2
133/4	96,52	2,89	28,0	19,3
135/4	96,34	2,94	28,4	20,5
137/4	96,01	3,64	34,7	20,0
151/4	97,22	3,34	32,4	19,4
202/4	97,38	3,16	29,7	17,8
203/4	97,21	2,99	28,9	18,5

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $30,48 \pm 2,25$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $18,21 \pm 2,17$

100/5	99,30	2,15	27,8	16,6
103/5	98,89	2,18	28,6	17,6
131/5	96,25	2,23	28,9	19,1
132/5	97,21	2,49	32,2	19,1
138/5	96,28	2,28	29,9	19,3
139/5	96,34	2,27	30,8	19,5
153/5	97,17	1,97	26,0	16,2
154/5	97,03	2,11	28,2	15,9
204/5	96,04	2,21	29,0	14,9

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $29,04 \pm 1,79$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $17,58 \pm 1,74$

Probennr./ Kerbtiefe	Dichte [% TD]	Bruchenergie [10 ⁻³ J]	γ_F [J/m ²]	γ_I [J/m ²]
101/6	99,10	1,72	30,6	19,1
104/6	99,42	1,53	30,7	14,0
130/6	96,90	1,96	38,0	17,8
141/6	96,38	1,70	32,4	17,4
142/6	96,10	1,61	31,2	14,0
158/6	97,11	1,62	31,6	13,4
159/6	96,58	1,47	29,4	17,8

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $31,99 \pm 2,81$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $16,21 \pm 2,33$

Tab. 5.26: Oberflächenenergien von Al₂O₃ Proben

Die Mittelwerte der nun durch Berücksichtigung der gesamten Bruchfläche korrigierten γ_F -Werte sind der besseren Übersicht wegen in Abbildung 5.74 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind auch die γ_I Daten eingetragen:

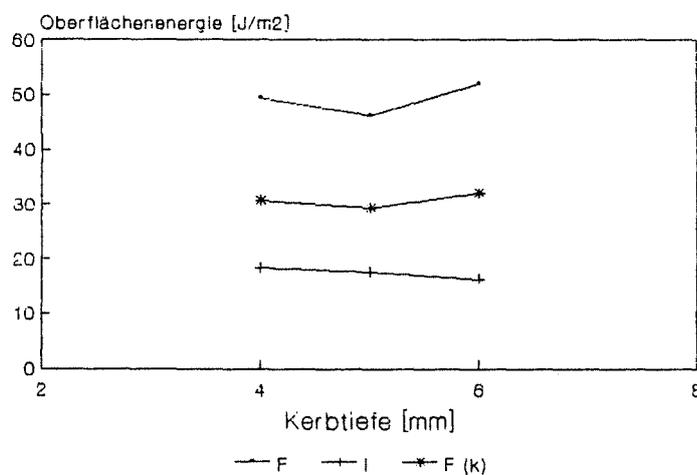


Abb. 5.74: mittlere Oberflächenenergien von Al₂O₃

Insgesamt ist noch eine starke Diskrepanz zu den im Mehrphasengleichgewicht ermittelten Werten festzustellen. Ein Vergleich und

eine Diskussion der verschiedenen Ergebnisse erfolgt im nächsten Abschnitt.

Für Hydroxylapatit ergeben sich unter Berücksichtigung der Bruchtopographien folgende Werte. Auch hierbei wurden die Korrekturfaktoren aus der optischen Abtastung verwendet.

Probennr./ Kerbtiefe	Dichte [% TD]	Bruchenergie [10^{-4} J]	γ_F [J/m ²]	γ_I [J/m ²]
143/4	96,15	1,18	1,44	1,15
172/4	96,22	1,33	1,69	2,37
173/4	96,04	1,29	1,61	2,30

Mittelwert von γ_F : 1,58

Mittelwert von γ_I : 1,94

144/5	96,23	1,05	1,81	1,92
145/5	95,79	1,09	1,87	2,13
169/5	96,36	0,97	1,58	1,79
171/5	96,52	1,03	1,71	1,63

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $1,75 \pm 0,13$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $1,87 \pm 0,21$

165/6	96,28	0,65	1,79	1,81
166/6	96,03	0,85	2,07	1,62
167/6	96,26	0,63	1,73	1,60
168/6	96,10	0,85	2,09	1,76

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $1,92 \pm 0,19$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $1,70 \pm 0,10$

Tab. 5.27: Oberflächenenergien von Hydroxylapatit

Auch in diesem Fall sind die Oberflächenenergien als Funktion der Kerbtiefe graphisch dargestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung

der γ_F und γ_I Werte, d.h. die zur Rißinitiiierung und zum Rißfortschritt aufzuwendende Energie ist etwa gleich groß.

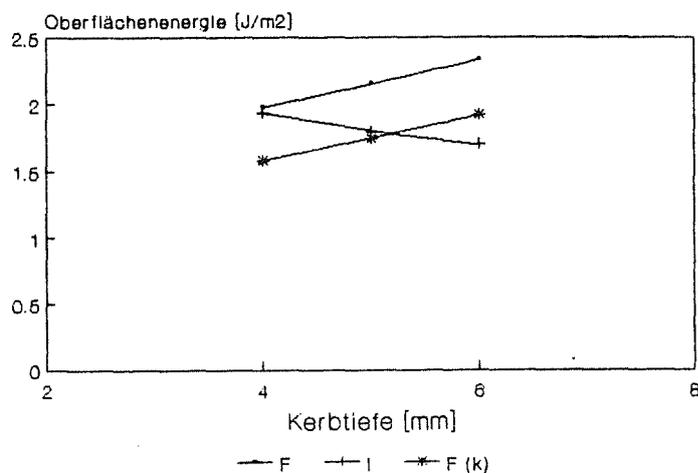


Abb. 5.75: mittlere Oberflächenenergien von Hydroxylapatit

In der Tabelle 5.28 sind die Ergebnisse für Glaskohlenstoff aufgeführt. Diese verändern sich jedoch kaum, da sich die Bruchfläche und ihre Projektion nur geringfügig unterscheiden. Sämtliche Proben wiesen eine Dichte von nahezu 100 % auf.

Probenr./ Kerbtiefe	Bruchenergie [10^{-3} J]	γ_F [J/m²]	γ_I [J/m²]
190/1	1,96	40,0	29,4
191/1	2,46	48,0	36,6
192/1	2,38	48,2	36,4
195/1	2,83	56,4	42,1
196/1	3,07	61,2	44,4

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $50,8 \pm 8,23$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $37,8 \pm 5,83$

185/2,5	0,73	28,1	36,7
186/2,5	0,61	23,9	21,9
187/2,5	0,56	22,3	21,2
194/2,5	0,71	28,7	27,7
197/2,5	0,61	24,4	25,5

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $25,5 \pm 2,78$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $26,6 \pm 6,24$

Probennr./ Kerbtiefe	Bruchenergie [10 ⁻³ J]	γ_F [J/m ²]	γ_I [J/m ²]
184/3	0,39	22,1	30,3
188/3	0,28	15,5	15,5
189/3	0,34	18,8	16,5
193/3	0,39	21,8	21,3
217/3	0,29	16,4	14,6

Mittelwert und Standardabweichung von γ_F : $18,9 \pm 3,01$

Mittelwert und Standardabweichung von γ_I : $19,6 \pm 6,50$

Tab. 5.28: Oberflächenenergie von Proben aus Glaskohlenstoff

Der Verlauf der Oberflächenenergie über der Kerbtiefe entspricht im wesentlichen Abb. 5.62.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Generell muß bei der Bestimmung von Oberflächenenergien und besonders beim Vergleich von Meßwerten das jeweilige Meßverfahren beachtet werden. Bei den hier untersuchten Werkstoffen und Verfahren liegen verschiedene Situationen vor.

Für Hydroxylapatit wurden mit der Mehrphasengleichgewichtsmethode folgende Werte ermittelt:

Temp. [K]	1373	1473	1573
$\gamma_{sv/HA}$ [Jm ⁻²]	1,84	1,48	1,15

Tab. 5.29: Oberflächenenergien von Hydroxylapatit
(Mehrphasengleichgewicht)

Hieraus ergibt sich eine Regressionsfunktion bis 1373K:

$$\gamma_{HA} = 1,835 - 3,45 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 1373 \text{ K}) \text{ [J/m}^2\text{]} \quad R = 1,00$$

Für die Extrapolation auf Raumtemperatur gilt:

$$\gamma_{HA} = 6,53 - 3,42 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J/m}^2\text{]}, \quad \gamma_{HA} (300 \text{ K}) = 5,50 \text{ J/m}^2$$

Allerdings erscheint die Temperaturabhängigkeit etwas stark. Dies ist vermutlich auf den kleinen Bereich, in dem zugrunde liegenden Werte gemessen werden konnten, zurückzuführen. Eine Extrapolation bis auf Raumtemperatur ist deshalb kritisch.

Für die mechanischen Verfahren ergeben sich ähnliche Resultate. Nach der Hertz'schen Methode wurde ein Wert von 2,28 J/m² ermittelt mit einer Spannweite von $\pm 0,20$ J/m². Der Eindruck mit dem Vickers-Diamanten liefert $1,84 \pm 0,12$ J/m². Beim Bruchversuch schließlich ergibt sich ein Wert von $1,75 \pm 0,17$ J/m². Insgesamt zeigen alle Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung. Dabei ist allerdings zu beachten, daß es sich bei diesem Werkstoff um ein sehr sprödes Material handelt wie bei den Bruchversuchen (und auch bei der Handhabung) deutlich wurde.

Ein ganz anderes Bild bietet sich beim Al_2O_3 . Auch dieser Werkstoff wurde mit den eben genannten Verfahren untersucht. Doch liegen hier die Ergebnisse weiter auseinander. Aus der Mehrphasengleichgewichtsmethode folgen Oberflächenenergien zwischen 1,12 (1973 K) und 1,74 J/m² (1373 K). Eine Extrapolation auf Raumtemperatur gemäß der Gleichung

$$\gamma_{\text{sv}/\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,25 - 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad [\text{J/m}^2]$$

ergibt bei Raumtemperatur einen Wert von $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,91 \text{ J/m}^2$. Auch in diesem Fall ist eine Extrapolation so weit über den gemessenen Bereich hinaus kritisch. Ähnliche Ergebnisse sind jedoch in der Literatur zu finden (z.B. Angelopoulos et al. 1988).

Die mechanischen Verfahren liefern bei Al_2O_3 deutlich höhere Werte. Es ergibt sich für Al_2O_3 (med.) nach der Hertz'schen Methode ein Wert von 18,5 J/m². Hierbei ist zu beachten, daß für β ein Wert von $8 \cdot \pi^3/27$ gewählt wurde. Warren hat, wie bereits erwähnt (Abschnitt 5.4.1.1), für einige Karbide einen Wert von $\beta = 40$ ermittelt, um der Rißverästelung Rechnung zu tragen. Träfe dies auch für Al_2O_3 zu, würde sich eine Oberflächenenergie von etwa $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,25 \text{ J/m}^2$ ergeben.

Durch den Vickers-Eindruck erhält man Werte von 19,6 J/m² für Al_2O_3 (med.) und 10,4 J/m² für Al 23. Zum Vergleich lag nur ein Zitat in der Literatur vor. Smith u. Pletka (1983) ermittelten K_c -Faktoren für verschiedene polykristalline Aluminiumoxidkeramiken. Eine Ableitung der Oberflächenenergie aus diesen Werten wurde nach Gleichung 5.26 (Weber et al. 1984) vorgenommen. Für Al_2O_3 mit einer Korngröße von 9 μm ergeben sich danach Oberflächenenergien zwischen 14,76 und 24,50 J/m². Bei 2 μm Korngröße folgt ein Wert von 6,05 - 6,32 J/m².

Die im Biegebruchversuch ermittelten Bruchenergien werden durch verschiedene Literaturdaten bestätigt (Nakayama, Davidge u. Tappin). Selbst nach Korrektur dieser Größe durch die Bruchflächentopographie beträgt die so ermittelte Oberflächenenergie $30,5 \pm 1,5 \text{ J/m}^2$. Die zur Rißinitiierung notwendige Energy, γ_i , liegt niedriger als γ_f .

Eventuell ist mit verfeinerten Methoden eine noch genauere Bestimmung der 'wahren' Bruchfläche möglich, doch wird die Bruchoberflächenenergie wahrscheinlich immer noch deutlich über den thermodynamisch ermittelten Werten liegen. Dies liegt - wie auch von anderen Autoren angenommen (Hasselman et al. 1974) - vermutlich an plastischen Verformungen, die während des Bruches an der Rißspitze auftreten.

Doch sind die energieverzehrenden Vorgänge an der Rißspitze von verschiedenen Faktoren wie der Kerbgeometrie und vor allem der Rißgeschwindigkeit abhängig (z.B. Brugger 1987). Auch scheinen diese Vorgänge materialspezifisch zu sein wie das Beispiel Hydroxylapatit zeigt. Bei derartig hochspröden Werkstoffen könnte eine Übereinstimmung zwischen thermodynamisch und mechanisch ermittelten Oberflächenenergien bestehen. Hierzu müßten weitere systematische Untersuchungen durchgeführt werden.

Die anderen Materialien konnten nicht nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode untersucht werden.

Bei der Glaskeramik Ceravital wurde die Oberflächenenergie nach dem Hertz'schen und Vickers Verfahren bestimmt, wobei, wie bereits dargelegt, der Kugeleindruck ungünstig ist ($\gamma = 6,73 \pm 0,97 \text{ J/m}^2$). Nach dem sehr gut auswertbaren Eindruck des Vickers Diamanten ergibt sich eine Oberflächenenergie von $1,78 \pm 0,44 \text{ J/m}^2$.

Für die Oberflächenenergie vom Glaskohlenstoff Sigradur K ist es am schwierigsten, einen verlässlichen Wert anzugeben. Die kritische Last beim Kugeleindruck schwankt sehr stark. Die Ergebnisse liegen mit $23 - 39 \text{ J/m}^2$ zu hoch.

Bei der Ermittlung der Bruchoberflächenenergie war auch bei niedrigsten Vorschubgeschwindigkeiten kaum ein kontrollierter Bruch zu erzielen. Die ermittelten Werte liegen bei $16 - 18 \text{ J/m}^2$. Man erkennt deutlich die Abnahme der zum Bruch notwendigen Energie mit zunehmender Kerbtiefe aufgrund geringerer elastischer Anteile, die vorher in Maschine und Probe gespeichert waren. Dies wirkt sich in einer niedrigeren Rißgeschwindigkeit aus.

Für Titan war nach der Mehrphasengleichgewichtsmethode eine Oberflächenenergie von $\gamma_{Ti} = 1,92 \text{ J/m}^2$ bei 1123 K gemessen worden. Unter Berücksichtigung dieses Wertes und verschiedener Literaturangaben hat Ti bei Raumtemperatur eine Oberflächenenergie von etwa $2,0 \text{ J/m}^2$.

Die wesentlichen Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden sind für verschiedene Werkstoffe in Tabelle 5.30 zusammengestellt:

	Oberflächenenergie [J/m ²]			
	Mehrph.gl.gew.	Hertz.P.	Vick. Eindr.	Bruchen.
HA	1,84 ¹	2,28	1,84	1,75
Ceravital		(6,73)	1,78	
Al ₂ O ₃	1,74 ¹	18,5 ²	19,6	(30,5)
Titan	1,92 ³			

Tab. 5.30: Oberflächenenergien von Implantatwerkstoffen [J/m²],

¹ 1373 K, ² $\beta = 8 \cdot \pi^3 / 27$, ³ 1123 K

Bei den in Klammern dargestellten Werten ist eine Vergleichbarkeit kaum möglich. Die Gründe wurden oben erläutert.

Insgesamt liegen die Ergebnisse relativ hoch, wenn man für die einzelnen Verfahren einen Vergleich mit Literaturdaten anderer Werkstoffe vornimmt. Allerdings handelt es sich bei den hier untersuchten Werkstoffen um Materialien, die – wie im ersten Teil der Arbeit erwähnt – in der Literatur alle als (sehr) gut körperverträglich klassifiziert werden.

Dieses Ergebnis stützt die eingangs aufgestellte Arbeitshypothese, daß eine hohe Oberflächenenergie eines Werkstoffes die zelluläre Adsorption bei der Implantation fördert und zu einer guten Haftung führt.

Für eine abschließende Überprüfung des Zusammenhangs zwischen der Oberflächenenergie und der Körperverträglichkeit eines Materials sollten u.a. zusätzliche Untersuchungen mit weniger gut verträglichen Werkstoffen vorgenommen werden.

Eine weitere Wertung dieser Ergebnisse in Bezug auf die Körperverträglichkeit und Ableitung von Schlußfolgerungen für das weitere Vorgehen erfolgen im nächsten Kapitel.

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Nach der Beschreibung der wichtigsten Biowerkstoffe, ihrer Eigenschaften und Anwendungen wurden mögliche Mechanismen, die über die Körperverträglichkeit entscheiden, diskutiert.

Aus verschiedenen Betrachtungen hatte sich ergeben, daß ein Kriterium für die Körperverträglichkeit von Implantatwerkstoffen die energetischen Verhältnisse an der Gewebe-Implantat-Grenzfläche sein könnte.

In anderen Bereichen von Natur und Technik ist das Prinzip zu beobachten, daß Grenzflächen sich immer dann bilden, wenn hierdurch eine Reduzierung der Energie, d.h. der freien Enthalpie des jeweiligen Systems erreicht wird. Auf den Bereich der Endoprothetik übertragen bedeutet das, daß eine Grenzfläche zwischen Biosystem und Biowerkstoff gebildet wird, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\gamma_{\text{Biowerkstoff}} + \gamma_{\text{Biosystem}} \geq \gamma_{\text{Biosystem/Biowerkstoff}}$$

Bei Gültigkeit dieses Zusammenhanges müßte, auch wenn über die Oberflächenenergie des Gewebes und die Grenzflächenenergie Biosystem/Biowerkstoff noch keine quantitative Aussage gemacht werden kann, bei Werkstoffen mit einer hohen Oberflächenenergie eine größere Tendenz zur Bildung einer neuen Grenzfläche, d.h. ein besseres Einwachsverhalten, bestehen. Dieser Ansatz gilt natürlich nur, wenn gewährleistet ist, daß der Werkstoff keine starken Abwehrreaktionen auslöst oder gar toxisch wirkt. Es muß sich ein Gleichgewichtszustand ausbilden. Zumindest direkt nach der Implantation scheinen die Materialeigenschaften ausschlaggebend für die Adsorption der ersten körpereigenen Moleküle.

In einem ersten Schritt wurden in dieser Arbeit Oberflächenenergien von häufig verwendeten gut verträglichen Biowerkstoffen (Aluminiumoxid, Hydroxylapatit, Tricalciumphosphat, Bioglas, Glaskohlenstoff und Titan) bestimmt. Hierbei wurden unter methodischen Gesichtspunkten verschiedene Verfahren getestet.

Die dabei ermittelten Daten wurden u.a. im vorigen Abschnitt noch einmal zusammengestellt und gewertet. Es wird an dieser Stelle keine Zusammenfassung dieser Angaben zu einem singulären Wert vorgenommen, da die Daten stark von den jeweiligen Meßbedingungen und Verfahren abhängig

sind.

Nur bei Hydroxylapatit kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die Oberflächenenergie bei etwas unter 2 J/m^2 liegt. Ein ähnlicher Wert gilt auch für Titan.

Die oben gemachten Angaben scheinen die These zu stützen, daß eine hohe Oberflächenenergie mit einem guten Einwachsverhalten einhergeht.

Um zu einer gesicherten Aussage bezüglich einer Korrelation zwischen Oberflächenenergien und Anwachsverhalten zu gelangen, muß allerdings die Datenbasis noch wesentlich vergrößert werden. Insbesondere sollten auch Polymere und weitere Metalle, vor allem die häufig eingesetzten mehrphasigen Legierungen, untersucht werden. Bis dahin können nur Angaben, die in der Literatur zu den reinen Metallen zu finden sind, ausgewertet werden. Kumikov u. Khokonov (1983) geben für einige reine Metalle Oberflächenenergien für den festen Zustand an. Es sind hier nur diejenigen aufgeführt, die bei Biowerkstoffen wesentliche Legierungsbestandteile sind. So wurde beispielsweise an Co bei 298 K eine Oberflächenenergie von $3,58 \text{ J/m}^2$ gemessen. Bei höheren Temperaturen schwanken die Angaben zwischen $1,46$ (623 K) und $2,6$ (1728 K) J/m^2 . Für Cr werden Werte zwischen $1,44$ und $2,5 \text{ J/m}^2$ angegeben. Die Angaben für γ -Fe betragen $1,95$ bis $2,52 \text{ J/m}^2$. Bei Nb sind die Daten mit $2,05$ – $2,55 \text{ J/m}^2$ ebenfalls recht hoch. Bei Pt schließlich wurden zwischen $2,34$ und $2,67 \text{ J/m}^2$ und bei Ta $1,95$ und $2,68 \text{ J/m}^2$ gemessen.

Auch diese Zusammenstellung scheint darauf hinzu deuten, daß im Sinne des Einwachsverhaltens gut verträgliche Werkstoffe eine hohe Oberflächenenergie aufweisen.

Die Oberflächenenergie von ZrO_2 wurde von Dusza (Universität Karlsruhe/persönliche Mitteilung) angegeben mit:

$$\gamma_{\text{sv/zrO}_2} = 2,398 - 2,51 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 1273 \text{ K}).$$

Damit weist auch ZrO_2 , das als Biowerkstoff in der Erprobung ist, eine recht hohe Oberflächenenergie auf.

Schwierig bei der Überprüfung des oben angedeuteten Zusammenhanges ist auch die genaue Klassifizierung des Anwachsverhaltens der Implantatwerkstoffe. Dieses müßte isoliert von anderen Einflüssen (z.B. Krankheiten, Infektionen etc.) geschehen. Eventuell könnte hierzu zunächst auch im Labor- oder Tierversuch eine gezielte Dotierung der Werkstoffe zur Veränderung der Oberflächenenergie erfolgen.

7. Literaturverzeichnis

- Adams, D., Williams, D.F., Hill, J. 1978, Carbon-Fiber-Reinforced Carbon as a Potential Implant Material, J. Biomed. Mat. Res., 12,S. 35
- Albee, F.H., Morrison, H.F. 1920, Ann. Surg., 71, 32-39
- Allen, B.C. 1963, Trans. AIME, 227, 1175
- Allen, B.C. 1972, in: Liquid Metals, S.Z. Beer (ed.), Marcel Dekker, New York, S. 161
- Allen,B.C., Kingery, W.D. 1959, Trans. AIME, 215, 30
- Amelinckx, S., Binnendijk, N.F., Dekeyser, W. 1953, Physica, 19, 1173
- Angelopoulos, G., Jauch, U., Nikolopoulos, P. 1988, Benetzungswinkel und Grenzflächenenergien der geschmolzenen Metalle Bi, Pb, Cu und Ni in Kontakt mit festem Al₂O₃, Mat.wiss. u. Werkstofftech., 19, 168-172
- ASTM 1980, Annual Book of ASTM Standards, Part 46, Philadelphia
- Auerbach, F. 1891, Ann.Phys.Chem., 43, 61
- Baier, R.E. 1970, Surface properties influencing biological adhesion, in: Adhesion in biological systems, Hrsg.: R.S. Manly, Academic Press, S. 15-48
- Baier, R.E. 1972, The role of surface energy in thrombogenesis, Bull.N.Y.Acad.Med., 2,257
- Baier, R.S., De Palma, V.A. 1971, The relation of the internal surface of grafts to thrombosis, in: Management of arterial occlusive disease, S. 147, Hrsg.: W.A. Dale, Year Book Medical Publishers Inc., Chicago
- Baier, R.E.; Meyer, A.E. 1983, Surface energetics and biological adhesion, in: Physicochemical aspects of polymer surfaces, Hrsg.: Mittal, 2. Bd., Plenum Press
- Bardos, D.J. 1979, High Strength Co-Cr-Mo Alloy by Hot Isostatic Pressing of Powder, Biomat. Med. Dev. Art. Org., 7(1), S. 73-80
- Barth, E., Hero, H. 1986, Bioactive glass ceramic on titanium substrate: The effect of molybdenum as an intermediate bond coating, Biomaterials, 7, S. 273

- Bashforth, F., Adams, J.C. 1883, An Attempt to test the theories of capillary action .., Cambridge University Press
- Bauer, C. 1982, Diss. Universität Karlsruhe (TH)
- Beall, A.C. Biomaterials: Magnitude of the need, in: Contemporary Biomaterials, J.W. Boretos, M. Eden, Noyes Publications, Park Ridge, N.J. USA, 1984
- Beitz, G., Hüttner, K.H. 1981, Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 14. Aufl., Springer Verlag
- Bensmann, G. Baumgart, F., Hartwig, J., Haasters, J. 1981, Anwendungen des Memory-Effektes in der Medizin, Metall, 35, 4, S. 312
- Bensmann, G., Baumgart, F., Haasters, J. 1982, Osteosyntheseklammern aus Nickeltitan - Herstellung, Vorversuche und klinischer Einsatz, Tech. Mitt. Krupp - Forsch. Ber., Band 40, H.4
- Black, J. 1981, Biological Performance of Materials, Marcel Dekker, New York und Basel
- Bokros, J., LaGrange, L.D., Schoen, F.J. 1973, Control of Structure of Carbon for Use in Bioengineering, Chem. Phys. Carbon, 9, S. 103
- Bokros, J. 1977, Carbon Biomedical Devices, Carbon, 15, S. 355
- Bolton, W., Bruchman, H. 1983, Mechanische Eigenschaften des gereckten GORE-TEX Polytetrafluoräthylen-(PTFE) Prothesen-Bandes, in: Alloplastischer Bandersatz, Hrsg.: C. Burri, L. Claes, Huber Verlag, S. 42
- Bonfield, W. 1987, New Trends in Implant Materials, in: Biomaterials and Clinical Applications, Proc. 6th Europ. Conf. on Biomaterials, Bologna, Italien, 14.-17. Sept. 1986, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, S. 13
- Booth, R.T., Beaton, L.E., Davenport, H.A. Reaction of bone to multiple metallic implants, Surg. Gynecol. Obstet., 71, 598 - 602, 1940
- Boutin, P. 1971, Presse Med., 79, 639
- Boutin, P. 1972, Rev.Chir.Orthop. 58, 229
- Bradley, C. A. 1981, in: Systemic aspects of biocompatibility, Vol. 1, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, 187
- Brömer, H., Pfeil, E., Kas, H.H. 1973, Deutsches Patent Nr. 2326100

- Brömer, H., Deutscher, K., Blencke, B., Pfeil, E., Strunz, V. 1977, Properties of the bioactive implant material 'Ceravital', Science of Ceramics 9, Nederlandse Keramische Vereniging, 219-225
- Brugger, N. 1987, Zum Verhalten von Rissen in keramischen Materialien unter statischer, langsam ansteigender und schwellender Belastung, Diss. Universität Karlsruhe, KfK Bericht 4209
- Burri, C., Rüter, A. 1977a, Prothesen und Alternativen am Arm I. Schultergelenk, Aktuelle Probleme in Chirurgie und Orthopädie, Bd. 1, Hans Huber Verlag, Bern-Stuttgart-Wien
- Burri, C., Rüter, A. 1977b, Prothesen und Alternativen am Arm II. Ellbogen und Handgelenk, Aktuelle Probleme in Chirurgie und Orthopädie, Bd. 2, Hans Huber Verlag, Bern-Stuttgart-Wien
- Burri, C., Claes, L., Neugebauer, R. 1981, Kohlenstoffasern als Bandersatz, in: Symposium über Biomaterialien, Hrsg.: H. Rettig, U. Weber, Schriftenreihe der Medizinisch-Orthopädischen Technik, Bd. 5, Gentner Verlag, Stuttgart, S. 132
- Casey, D.J., Lewis, O.G. 1986, Absorbable and Nonabsorbable Sutures, in: Handbook of Biomaterials Evaluation, Hrsg.: A.F. von Recum, Macmillan Publ. Comp. New York-Toronto-London, S. 86
- Castleman, L.S., Motzkin, S.M. 1981, The Biocompatibility of Nitinol, in: Biocompatibility of clinical implant materials, Vol.1, Hrsg. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 129
- Chrétien, G. 1986, Die neuen Kunststoffe und ihre Beiträge in Richtung auf Biomaterialien, Gummi, Fasern, Kunststoffe, 39, 11, S. 606
- Civjan, S., Huet, E.F., DeSimon, L.B. 1975, Potential Applications of certain Nickel-Titanium (Nitinol) Alloys, J. Dent. Res., Vol. 54, No.1, S. 89
- Claes, L. 1983, Biomechanische Eigenschaften humaner Bänder, in: Alloplastischer Bandersatz, Hrsg.: C. Burri, L. Claes, Huber Verlag Bern-Stuttgart-Wien, S. 12
- Claes, L., Neugebauer, R. 1983, Mechanische und biomechanische Eigenschaften des Bandersatzes mit Kohlenstoffasern, in: Alloplastischer Bandersatz, Hrsg.: C. Burri, L. Claes, Huber Verlag Bern-Stuttgart-Wien, S. 55

- Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P.R. 1988, Biological Monitoring of Toxic Metals, Proceedings of a conference held June 2-5, 1986, in Rochester, New York, Plenum Press, New York
- Contzen, H. 1983, Mechanische Eigenschaften der Polyester-Prothesen, in: Alloplastischer Bandersatz, Hrsg.: C. Burri, L. Claes, Huber Verlag
- Corum, J.M. 1966, USAEC Report ORNL-4030
- Davidge, R.W., Tappin, G. 1968, J. Mat. Sci., 3, S. 165
- de Groot, K. 1981, Degradable Ceramics, in: Biocompatibility of clinical Implant Materials, Vol.1, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, S. 199
- de Groot, K. 1983, Ceramics of calcium phosphates: preparation and properties, in: Bioceramics of calcium phosphate, K. de Groot (ed.), Boca Raton
- de Wijn, J.R., van Mullem, P.J. 1981, Biocompatibility of Acrylic Implants, in: Biocompatibility of Clinical Implant Materials, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla. S. 99
- Dietzel, A. 1942, Sprechsaal, 75, 82 - 85
- Ducheyne, P., Hench, L.L. 1980, Metal Fibre reinforced Bioglass Composites, in: Advances in Biomaterials, Hrsg.: G.D. Winter, D.F. Gibbons, H. Plenk, Jr., John Wiley & Sons, S.21
- Ducheyne, P. 1985, Bioglass coatings and bioglass composites as implant materials, J.Biomed.Mat.Res., 19, S. 273-291
- Ducheyne, P. 1986, Porous Materials, in: Handbook of Biomaterials Evaluation, Hrsg.: A. von Recum, Macmillan Publ. Comp., S. 73
- Eanes, E.D. 1973, X-Ray Diffraction of Vertebrae Hard Tissue, in: Biological Mineralisation, Hrsg.: I. Zipkin, John Wiley & Sons, S. 227
- Engelbrecht, E. 1981, Ersatz der großen Körpergelenke (außer Hüfte), Chirurg, 52, S. 681-688
- Everett, W.G. 1970, Progress in Surgery, 8, 14
- Eyerer, P. 1986, Kunststoffe in der Gelenkendoprothetik, Z. Werkstofftech., 17, 384-391 (Teil 1), 422-428 (Teil 2), 444-448 (Teil 3)
- Feinprüf 1986, Feinprüf GmbH, 3400 Göttingen, Produktbeschreibung Focodyn Mikrotaster

- Ferguson, A.B., Laing, P.G., Hodge, E.S. 1960, J. Bone and Joint Surg., [42A], 1, 77
- Ferguson, A.B., Akahoshi, Y., Laing, P.G., Hodge, E.S. 1962a, J. Bone and Joint Surg., [44A], 317
- Ferguson, A.B., Akahoshi, Y., Laing, P.G., Hodge, E.S. 1962b, J. Bone and Joint Surg., [44A], 323
- Frank, F.C., Lawn, B.R. 1967, Proc. Roy. Soc. A299, 291
- Friedebold, G., Lambiris, E. 1981, Implantat und Implantatlager, in: Symposion über Biomaterialien, Hrsg.: H. Rettig, U. Weber, Schriftenreihe der medizinisch-orthopädischen Technik, Bd. 5, Gentner Verlag, Stuttgart, S. 9-22
- Gans, W., Pawlek, F., Ropenack, A. 1963, Z. Metall., 54 (3), S. 147
- Gans, W., Parthey, H. 1966, Z. Metall., 57, S. 19
- Gebauer, D. 1987, Die zementlose Hüftgelenkpfanne - Analyse der Fixierungsbedingungen der unterschiedlichen Konstruktionsprinzipien., Biomed. Technik, 32, 3, S. 40
- Gilman, J.J. 1960, J. Appl. Phys., 31, 12, S.2208
- Gilding, D.K. 1981, Degradation of Poymers: Mechanisms and Implications for Biomedical Applications, in: Fundamental Aspects of Biocompatibility Vol. 1, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 43
- Godbersen, G.S. 1985, Septumstütze aus Aluminiumoxydkeramik, Laryng. Rhinol. Otol., 64, S. 290 f.
- Griffith, A.A. 1920, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 221, S. 163
- Griss, P., Heimke, G., Andrian-Werburg, H.V., Krempien, B., Reipa, S., Lauterbach, H.J., Hartung, H.J. 1975, J.Biomed.Mat.Res.Symp., No. 6, 177-188
- Gross, B., Srawley, J.E. 1965, NASA Report TN-2603
- Gross, U.M., Strunz, V. 1980, J.Biomed.Mat.Res., 14, 607-618
- Grote, J.J. 1984, Biomaterials in Otology, Proc. 1. Intl. Symp., 21.-23. April 1983, Leiden, Niederlande, Martinus Nijhoff Publishers
- Haasters, J., Schlegel, K.F., Baumgart, F., Bensmann, G. 1981, Einsatz der Memory-Legierung in der Orthopädie, in: Symposion über Biomaterialien,

- Hrsg.: H. Rettig, U. Weber, Schriftenreihe der medizinisch-orthopädischen Technik, Bd.5, Gentner Verlag Stuttgart, S.66
- Habal, M.B. 1984, The Biological Basis for the Clinical Application of the Silicones, Arch. Surg., 119, S. 843
- Habenicht, G. 1986, Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Springer Verlag
- Hall, C.W.; Spira, M.; Gerow, F.; Adams, L.; Martin, E.; Baron Hardy, S. 1970, Trans.Amer. Soc.Artif. Intern. Organs, 16, 12
- Halstead, A., Wynn Jones, C., Rawlings, R.D. 1979, A study of the reaction of human tissue to proplast, J. Biomed. Mat. Res., 13, S. 121
- Harrison, J.H. 1958, Amer.J. Surg. 95,3
- Hasselman, D.P.H., Krohn, D.A., Bradt, R.C., Coppola, J.A. 1974, in: Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 2, Plenum Press, S. 749
- Hastings, G.W. 1985, Biomedical Applications, in: Carbon Fibres and their Composites, Proc. UNFSSTD/UNIDO Intl. Conf. on Carbon Fibre Applications, Sao Jose dos Campos, Brasil, 5-9 Dec. 1983, S. 261
- Haubold, A.D., Shim, H.S., Bokros, J.C. 1981, Carbon in Medical Devices, in: Biocompatibility of clinical Implant Materials, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 3
- Heimke, G. 1983, Bioinert ceramics, in: Ceramics in Surgery, P.Vincenzini, Elsevier 1983
- Heimke, G. 1986, Ceramics, in: Handbook of Biomaterials Evaluation, Hrsg.: A.F.v. Recum, Macmillan Publishing Comp. New York-Toronto-London, S. 38
- Heimke, G., Polack, F.M. 1983, Ceramic keratoprosthesis: Biomechanics of extrusion in through-the-lid implantation, Cornea, 2, S. 197-201
- Hench, L.L., Greenlee, T.K., Allen, W.C., Piotrowski, G. 1970, US Army Research and Development Command, Contract No. DADA 17-70-C-0001
- Hench, L.L., Paschall, H.A. 1973, J.Biomed.Mat.Res.Symp. No.4, 25-42
- Hench, L.L., Ethridge, E.C. 1982, Biomaterials - An Interfacial Approach, Academic Press
- Heraeus 1985, W.C. Heraeus GmbH, Produktbereich Sondererzeugnisse, Produktinformation 'Heramed Implantat-Technologie'

- Hering, E., Martin, R., Stohrer, M. 1988, Physik für Ingenieure, VDI Verlag Düsseldorf
- Hertz, H. 1896, Hertz's miscellaneous papers, Macmillan, London
- High-Tech Materials Alert 1988, Keramische Zeitschrift, 40, 3, 177
- Höland, W., Naumann, J., Vogel, W., Gummel, J. 1983, Wiss. Z. Friedr. Schiller Univ. Jena, Math. Naturwiss. Reihe, 32, 571
- Hommelwerke Broschüre Oberflächenmessung, Begriffe und Definitionen, Hommelwerke GmbH, D-7730 VS-Schwenningen
- Homsy, C.A., Cain, T.E., Kessler, F.B., Anderson, M.S., King, J.W. 1972, Porous implant systems for prothesis stabilization, Clin. Orthop., 89, S. 220
- Hondros, E.D. 1970, Surface Energy Measurements, in: Techniques of Metals Research, Vol. 4, Teil 2, Physicochemical Measurements in Metals Research, Hrsg.: R.A. Rapp, Interscience Publishers, S. 293
- Hornbogen, E. 1988, Formgedächtnis - eine neue Werkstoffeigenschaft für die Technik der Zukunft, Werkstoff und Innovation, 1, 2, S. 48-54
- Hulbert, S.F., Young, R.S., Klawitter, J.J., Talbert, C.D., Stelling, F.H. 1970, J. Biomed.Mat.Res., 4, S. 433-456
- Hulbert, S.F., Klawitter, J.J. 1972a, History of ceramic orthopedic implants, Mat.Res.Bull., Vol. 7, S.1239
- Hulbert, S.F., Morrison, S.J., Klawitter, J.J. 1972b, Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures, J. Biomed. Mat. Res., Vol.6, p.347
- Hulbert, S.F., Hench, L.L., Forbes, D., Bowman, L.S. 1983, History of Bioceramics, in: Ceramics in Surgery, Proc. 2nd Intl. Symp. on Bioceramics (2nd BIOSYMP), Lignano Sabbiadoro, Italien, 16.-19. Juni 1982, Hrsg.: P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, S. 3
- Hulbert, S.F., Bokros, J.C., Hench, L.L., Wilson, J., Heimke, G. 1987, in: Ceramics in clinical Applications, Proc. Intl. Symp. on Bioceramics (BIOTEC) at the 6th Intl. Meeting on Modern Ceramics Technologies (CIMTEC), Milan, 26-28 June 1986
- Hüttner, W. 1984, Kohlenstoff in der Medizintechnik, in: Biomaterialien und Nahtmaterial, Hrsg.: H.M. Rettig, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, S. 77

- Jahnke, K. 1980, Zur Rekonstruktion der Frontobasis mit Keramikwerkstoffen, Laryng. Rhinol., 59, S. 111-115, Thieme Verlag
- Jahnke, K. 1982, Alloplastische Materialien bei hörverbessernden Operationen, Deutsches Ärzteblatt, 79, 14, S. 25
- Jarcho, M. 1981, Calcium Phosphate Ceramics as hard tissue protheses, Clinical Orthopaedics and related research, No.157, June S. 259
- Jarcho, M., Bolen, C.H., Thomas, M.B., Bobick, J., Kay, J.F., Doremus, R.H. 1976, J. Mat. Science, 11, 2027
- Johnson & Johnson 1984, Produktbeschreibung: The Microloc Porous Coated Knee System, New Brunswick, New Jersey/USA
- Jungermann, K. , Möhler, H. 1980, Biochemie, Springer Verlag
- King, M., Blais, P., Guidon, R., Prowse, E., Marcois, M., Gosselin, C., Noël, H.P. 1981, Polyethylene Terephthalate (Dacron) vascular protheses - material and fabric construction aspects, in: Biocompatibility of clinical implant materials Vol. 2, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. 1976, Introduction to Ceramics, 2. Aufl., Wiley, New York
- Klawitter, J.J., Bagwell, J.G., Weinstein, A.M., Sauer, B.W., Pruitt, J.R. 1976, An Evaluation of bone growth into porous high density polyethylene, J. Biomed. Mat. Res., 10, 311-323
- Koslikov, V.J., Kharitonov, A.V., Surenko, N.J. 1968, Fiz. Metal. Metalloved., 26, 947-948
- Kozakevitch, P., Urbain, G. 1957, J. Iron and Steel Inst., 186, S. 167
- Kousbroek, R. 1984, Shape Memory Alloys, in: Metal and Ceramic Biomaterials, Vol. 2, Hrsg.: P. Ducheyne, G.W. Hastings, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 63
- Kumikov, V.K. 1983, Mat. Science and Engineering, 60, L23-L24
- Kumikov, V.K., Khonokov, K.B. 1983, J.Appl.Phys., 54,3, 1346
- Langard, S. , Hensten-Pettersen, A. 1981, in: Systemic aspects of biocompatibility, Vol. 1, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, 143
- Laugier, M.T. 1987, European Appl. Research Reports 7, EUR-10597, S. 161
- Lawn, B.R. 1968, J.Appl.Phys., (39) 10, 4828

- Leake, D.L. 1982, A mesh for reconstructive maxillofacial and plastic surgery, in: Biocompatibility in clinical practice, Vol. 2, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 183
- Leininger, R.I., Bigg, D.M. 1986, Polymers, in: Handbook of Biomaterials Evaluation - Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials, Hrsg.: A.F. von Recum, Macmillan Publishing Comp., New York, S. 24
- Little, K. 1973, Bone Behaviour, Academic Press, London-New York
- Lycett, R.W., Hughes, A.N. 1984, Corrosion, in: Metal and Ceramic Biomaterials, Vol. 2, Hrsg.: P. Ducheyne, G.W. Hastings, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 91
- Maar, K., Stosch, M. 1982, Erfahrungen mit der inneren Schiene (Endoprothese), Urologe A, 21, S. 108-111
- Magovern, J.A., Rosenberg, G., Pierce, W.S. 1986, Development and current status of a total artificial heart, Artificial Organs, 10, 5, 357
- Mang, W.L. 1984, Bioimplantate in der HNO-Chirurgie, HNO Nachrichten, Heft 58
- Mattheck, C., Börner, M. 1986, Ermüdungsfeste temporäre Implantate zur Versorgung von Knochenbrüchen, KfK Nachr., 18, 4, S. 239-245
- Matzke, H.J. 1980, J.Mat.Sci., 15, 739
- Matzke, H.J. 1987, Europ. Appl. Res. Reports, (EUR-10597), 7, S. 13
- Matzke, H.J., Inoue, T., Warren, R. 1980, J.Nucl.Mat., 91, 205
- Matzke, H.J., Meyritz, V., Routbort, J.L. 1983, J.Am.Ceram.Soc., (66), 3, 183
- McKee, G.K. 1982, Total hip replacement - past, present and future, Biomaterials, Vol. 3, Juli, S. 130
- McNamara, A., Williams, D. F. 1981, Biomaterials, 2, 33
- McNamara, A., Williams, D. F. 1982, Biomaterials, 3, 160
- McNamara, A., Williams, D. F. 1984, J. Biomed. Mat. Res., 18, 185
- Merget, M., Aldinger, F. 1985, Influence of technological parameters on the fatigue strength of Ti5Al2,5Fe - a new material for endoprotheses, in: Titanium, Science and Technology, Proc. 5th Intl. Conf. on Titanium, Munich, September 10-14, 1984, Hrsg.: G. Lütjering, U. Zwicker, W. Bunk
- Miedema, A.R. 1978, Z. für Metallkunde, 69, 5, 287-292

- Mittelmeier, H. 1974a, Z. Orthop. Ihre Grenzgeb., 112, 27
- Mittelmeier, H. 1974b, Med. Orthop. Techn., 95, 152
- Monma, K., Suto, H. 1960, Trans. Japan Inst. Met., 1(2), 69
- Monroe, E.A., Votava, W., Bass, D.B., McMullen, J. 1971, J. Dent. Res., 50, 860
- Müller-Wiefel, H. 1986, Gefäßprothesen, Chirurg, 57, 2, 64-71
- Munz, D. 1983, in: Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 6, Hrsg.: R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange, Plenum Press, S. 1
- Myers, G.H., Parsonnet, V. 1982, Permanent Pacemaker Electrodes, in: Biocompatibility in clinical practice, Vol. 2, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 225
- Nakayama, J. 1965, J. Am. Cer. Soc., 48, 11, S.583
- Nikolopoulos, P. 1974, Bestimmung von Grenzflächenenergien für Oxid-Metall-Kombinationen, Diss. Universität Karlsruhe, KfK 2038
- Nikolopoulos, P., Ondracek, G. 1980, Berichtsband der Tagung "Verbundwerkstoffe" der DGM in Konstanz, S. 391
- Nikolopoulos, P., Ondracek, G. 1982, Zur Bestimmung von Oxid-Metall-Phasengrenzflächenenergien, Z. Werkstofftech., 13, 60-69
- Noble, P.C. 1983, Selection of acrylic bone cements for use in joint replacement, Biomaterials, 4, 94-100
- Oest, O., Müller, K., Hupfauer, W. 1975, Die Knochenzemente, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Ondracek, G. 1978, Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe, KfK 2688, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- Ondracek, G. 1985, Verbundwerkstoffe zwischen Wunsch und Wirklichkeit, Umschau, 7, 400
- Ondracek, G. 1986, Werkstoffkunde, expert-Verlag Sindelfingen, 2. Auflage
- Ondracek, G. 1988, Keram. Z., 40, 3, 169-176
- Oonishi, H., Okabe, N., Hamaguchi, T., Nabeshima, T. 1981, Orthopaedic Ceramic Implants, 1, 157-160

- Osborn, J.F., Weiss, T. 1978, Hydroxylapatitkeramik - ein knochenähnlicher Biowerkstoff. Schw Mschr Zahnheilk 88,118-124
- Osborn, J.F. 1979, Biowerkstoffe und ihre Anwendung bei Implantaten. Schw Mschr Zahnheilk 89,1138-1139
- Osborn, J.F. 1983, Hydroxylapatitkeramik - ein osteotroper Werkstoff für den Knochenersatz. Fortschr Kiefer Gesichtschir 28,37-40
- Osborn, J.F., Hartleb, A., Franz, G. 1983, Calciumphosphattitandioxid-Keramik - Herstellung und werkstoffkundliche Prüfung eines neuen Implantatwerkstoffes. Dtsch zahnärztl Z 38,953-955
- Osborn, J.F., Pfeiffer, G. 1984, Hydroxylapatitkeramik - experimentelle und klinische Ergebnisse. In: Biomaterialien und Nahtmaterial. Hrsg. Rettig HM, Springer Verlag Berlin Heidelberg, p 61-65
- Osborn, J.F. 1985, Implantatwerkstoff Hydroxylapatitkeramik. Quintessenzverlag
- Osborn, J.F. 1985a, Die physiologische Integration von Hydroxylapatitkeramik in das Knochengewebe. Hefte Unfallheilk 174,101-105
- Osborn, J.F. 1987, Hydroxylapatitkeramik-Granulate und ihre Systematik. Zahnärztl Mittl 77,840-852
- Park, J.B. 1983, Acrylic Bone Cement: In Vitro and In Vivo Property-Structure Relationship - A Selective Review, Annals of Biomedical Engineering, 11, S. 297-312
- Park, J.B. 1984, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press
- Pawlek, F., Thielsch, W., Wuth, W. 1961, Metall., 15, S.1076
- Peterson, A.W., Hikedesdy, H., Keck, P.H., Schwarz, E. 1958, J:Appl. Phys., 29, 213-216
- Pilliar, R.M. 1984, Manufacturing Processes of Metals: the Processing and Properties of Metal Implants, in: Metal and Ceramic Biomaterials, Hrsg.: P. Ducheyne, G.W. Hastings, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Polack, F.M., Heimke, G. 1980, Keratoprothesen aus Korundeinkristall und -keramik, Ber. Dtsch. Ophtalmol. Ges., 77, S. 469-477
- Polack, F.M. 1982, Materials of Ophtalmology, World Congress on medical Physics and biomedical engineering, Hamburg, 5.-11. Sept., S. 3.03

- Posner, A.S., Blumenthal, N.C., Betts, F. 1984, Chemistry and Structure of Precipitated Hydroxyapatites, in: Phosphate Minerals, Hrsg.: J.O. Nriagu, P.B. Moore, Springer Verlag
- Pourdeyhimi, B., Wagner, D. 1986, On the correlation between the failure of vascular grafts and their structural and material properties: A critical analysis, J. Biomed. Mat. Res., 20, 375-409
- Pschyrembel, W. Klinisches Wörterbuch, 1982, 254. Aufl., de Gruyter Verlag Berlin - New York
- Reck, R. 1981, Clin. Otolaryngol., 6, 63-65
- Refojo, M.F. 1982, Current Status of Biomaterials in Ophtalmology, Survey of Ophtalmology, Vol. 26, 5, S. 257
- Refojo, M.F. 1986, Biomedical Materials to repair retinal detachment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 55, S. 55-61
- Reibold & Strick Chemisch-Keramische Werke/Köln, Produktinformation Glasurfritten
- Rejda, B.V., Peelen, J.G., de Groot, K. 1977, J. Bioeng., 1, 93
- Roesler, F.C. 1956, Proc.Phys.Soc. B, (69), 55
- Rock, M. 1933, Deutsches Patent 583589
- Rocko, J.M., Swan, K.G. 1981, Biomaterials in peripheral vascular surgery, Biomaterials Communications, Vol. 2, July, S. 177 f.
- Salmang,H., Scholze,H. 1982, Keramik, Teil 1,6. Auflage, Springer Verlag
- Sauerwald,F., Schmidt, B. 1933, Z. Anorg. Allgem. Chem., 213, S. 310
- Sawyer, P.N. 1964, Bioelectric phenomena and intravascular thrombosis: the first 12 years, Surgery 56, 1020,
- Sawyer, P.N. 1965, Biophysical Mechanisms in vascular homeostasis and intravascular thrombosis, Appleton Century Crofts, New York
- Sawyer, P.N.; Wu, K.T.; Wesolowski, S.A.; Brattain, W.H.; Boddy, P.J. 1965, Long term patency of solid wall vascular prostheses, Arch.Surg. 91, 735
- Sawyer, P.N.; Srinivasan, S. 1967, J.Biomed.Mat Res., 1,83
- Scheer, L., Berns, H. 1980, Was ist Stahl, Springer Verlag
- Scheiffarth, O.F. 1983, Implantation einer intraokularen Kunstlinse, Münch. med. Wschr., 125, 46, S. 1076-1078

- Schider, S., Plenk, H., Pflüger, G., Otte, H., Ennemoser, K. 1981, Tantal und Niob, zwei neue Werkstoffe für Implantate im Vergleich mit anderen Implantatwerkstoffen, Metall, 35, 10, S. 1011-1018
- Schider, S., Bildstein, H. 1982, Tantalum and Niobium as potential prosthetic materials, 1. World Biomaterials Congress, Baden 1980, Hrsg. G.D. Winter, D.F. Gibbons, H. Plenk, John Wiley & Sons, S. 13
- Schider, S., Plenk, H., Pflüger, G., Thoma, H., Stickler, R., Weiß, B., Gartner, T., Ennemoser, K. 1985, Dispersionsgehärtetes Niob für hochbelastete Implantate, 11. Internationales Plansee Seminar, 20.-24. Mai 1985, Proceedings Vol. 3, Hrsg. H. Bildstein, H.M. Ortner, S. 9
- Schlosser, V., Wink, K. 1981, Die Differentialindikation zum Klappenersatz durch alloplastische Kunstklappe oder Bioprothese, Therapiewoche, 31, S. 751-757
- Schmidt, E. 1987, Elektronische Unruhe liefert den Rhythmus, VDI-Nachrichten, Nr. 48 (27. Nov.), S. 30
- Schoen, F.J. 1987, Cardiac valve prothesis: Review of clinical status and contemporary biomaterials issues, J. Biomed. Mat. Res.: Appl. Biomat., 21, No. A1, 91-117
- Scholze, H. 1977, Glas, 2. Aufl., Springer Verlag
- Schreiber, A., Suezawa, Y. 1981, Derzeitiger Stand der Alloplastik des Kniegelenkes, Röntgen Berichte, 10, 315-321
- Semlitsch, M. 1980, Probleme und technische Fortschritte bei künstlichen Hüftgelenken, medita, Schweizerische Fachzeitschrift für medizinische Technik, Arzt- und Spitalbedarf, Nr. 9, S. 3-16
- Semlitsch, M., Willert, H.G. 1981, Biomaterialien für Implantate in der orthopädischen Chirurgie, Medizintechnik, 101, 3, S. 66-72
- Shuttleworth, R. 1950, Proc. Phys. Soc. A, 63, 444
- Smith, G.K. 1981, Systemic Biocompatibility of Metallic Surgical Implants, in: Systemic Aspects of Biocompatibility, Vol. 2, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Smith, L. 1963, Arch. Surg., 87, S. 653-661
- Smith, S.S., Pletka, B.J. 1983, in: Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 6, Hrsg.: R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange, Plenum Press, New York-London, S. 189

- Southern Research Institute 1980, Biosystems, SRI Bulletin, Vol. 32, No. 1, Birmingham, Ala.
- Spauszus, S. 1974, Werkstoffkunde Glas, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Spier, W., Buck-Gramcko, D., Burri, C. 1977, Prothesen und Alternativen am Arm, III. Handwurzel-Finger, Aktuelle Probleme in Chirurgie und Orthopädie, Bd. 6, Hans Huber Verlag Bern-Stuttgart-Wien
- Srawley, J.E., Brown, W.F. 1964, NASA TM-X 52030
- Stallforth, H., Ungethüm, M. 1985, Biomechanische Aspekte der Verankerung von Knieendoprothesen, in: Kniegelenksendoprothetik - eine aktuelle Bestandsaufnahme, Hrsg.: F. Lechner, R. Ascherl, G. Blümel, D.S. Hungerford, Schattauer Verlag, Stuttgart-New York, S. 27
- Strunz, V., Gross, U.M., Männer, K. 1980, in: Der heutige Stand der Implantologie, Gesammelte Vorträge der Sonder-Fortbildungsveranstaltung der Zahnärztekammer Hamburg am 8.12.1979, Hrsg. Franke, J., C. Hanser Verlag
- Sutow, E.J., Pollack, S.R. 1981, The Biocompatibility of certain Stainless Steels, in: Biocompatibility of clinical implant materials, Bd. 1, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton
- Szycher, M. 1983, Thrombosis, Hemostasis and Thrombolysis at Prosthetic Interfaces, in: Biocompatible Polymers, Metals and Composites, Hrsg.: M. Szycher, Technomic Publ. Comp., Lancaster, Pa.
- Tautzenberger, P., Stöckel, D. 1985, Verbundwerkstoffe mit Formgedächtnis-Eigenschaften, in: Verbundwerkstoffe - Technologie und Prüfung, Hrsg. G. Ondracek, Vortragstexte eines Symposiums der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde 1984 Bd.2, S. 185
- Thull, R. 1978, Implantatwerkstoffe für die Endoprothetik, Schiele & Schön, Berlin
- Tighe, B.J. 1983, Contact lens material, Manufacturing optics international, London, Vol. 36, Nr. 3, S. 13-21
- Tölle, E. 1985, Ureterendoprothese, Fortschr. Med., 103, 13, S. 343
- Uthoff, H.K. 1980, Current Concepts of Internal Fixation of Fractures, Springer Verlag, 452 S.

- Ungethüm, M. 1978, Technologische und biomechanische Aspekte der Hüft- und Kniealloarthroplastik, aus: Aktuelle Probleme in Chirurgie und Orthopädie, Bd. 9, Hans Huber Verlag/Bern
- Ungethüm, M., Fink, U., Winkler-Gniewek, W. 1986, Bioaktive Werkstoffe für Endoprothesen, Umschau, 4, S. 241
- Van Raemdonck, W., Ducheyne, P., de Meester, P. 1984, Calcium Phosphate Ceramics, in: Metal and Ceramic Biomaterials, Vol. 2, Hrsg.: P.Ducheyne, G.W.Hastings, CRC Press Boca Raton, Fla.
- Van Noort, R., Black, M.M. 1981, Silicone Rubber for Medical Applications, in: Biocompatibility of clinical implant materials Vol. 2, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 79
- Van Noort, R. Review Titanium: the implant material of today, J. Mat. Science, 22 (1987), 3801 - 3811
- Vogel, W. 1971, Struktur und Kristallisation der Gläser, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Vogel, W., Höland, W. 1987, Zur Entwicklung von Bioglaskeramiken für die Medizin, Angewandte Chemie, 99, 6, 541-558
- Wagner, W. 1984, Implantatmaterialien, in: Enossale Implantationen in der Zahnheilkunde, S. 26, P. Tetsch (ed.), Hanser Verlag
- Warren, R. 1978, Acta Metall., 26, 7, 1759
- Warren, R., Johannesson, B. 1987, in Europ. Appl. Res. Reports 7, EUR-10597, ed. Hj. Matzke, S. 153
- Weber, W.J., Matzke, Hj., Routbort, J.L. 1984, J. Mat. Sci., 19, S. 2533 - 2545
- Weerda, H., Zöllner, Ch., Reutter, K.H. 1984, Die Tracheopexie mit Stützgerüsten, Laryng. Rhinol. Otol., 63, S. 556-561
- Wellinger, K., Dietmann, H. 1976, Festigkeitsberechnung, Kröner Verlag, Stuttgart
- Weser, C. 1980, GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, 24, Teil 1 S. 642, Teil2 S. 734
- White, D.W.G. 1962, Trans. Am. Soc. Met., 55, 1, 757

- Willert, H.G., Semlitsch, M. Biomaterialien und orthopädische Implantate, in: Orthopädie in Praxis und Klinik, Bd. 2, allg. Orthopädie, Hrsg.: A.N. Witt, H. Rettig, K.F. Schlegel, M. Hackenbroch, W. Hupfauer, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart-New York
- Williams, D.F. The biocompatibility and clinical uses of calcium phosphate ceramics, in CRC series in biocompatibility, Vol.2,1985
- Williams, D.F. 1981, Systemic Aspects of biocompatibility, Bd. 1 u. 2, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Williams, D.F. 1981a, Systemic Aspects of biocompatibility, Bd. 1, CRC Press, Boca Raton, Fla., 169
- Williams, D.F. 1981b, Fundamental Aspects of biocompatibility, Bd. 1 u. 2, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Williams, D.F. 1981c, in: Fundamental Aspects of biocompatibility, Bd. 2, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., 45
- Williams, D.F. 1981d, in: Systemic Aspects of biocompatibility, Bd. 1, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., 163
- Williams, D.F. 1981e, The Properties and Clinical Uses of Cobalt-Chromium Alloys, in: Biocompatibility of clinical implant materials, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., 99
- Williams, D.F. 1981f, Titanium and Titanium alloys, in: Biocompatibility of clinical implant materials, ed. D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 9
- Williams, D.F. 1982, A Review of Polymer Biocompatibility, Proc. Intl. Conf. on Biomedical Polymers, 12.-15. July 1982, Biological Engineering Society, London, S. 15
- Williams, D.F. 1982a, Orthopedic implants: Fundamental principles and the significance of biocompatibility, in: Biocompatibility of orthopedic implants, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, Fla., S. 1
- Williams, D.F. 1982b, Review, Biodegradation of surgical polymers, J. Mat. Science, 17, 1233-1246
- Williams, D.F. 1985, The biocompatibility and clinical uses of calcium phosphate ceramics, in: Biocompatibility of Tissue Analogs, Vol. 2, Hrsg.: D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, Fla., S.43
- Williams, D.F. The significance of biocompatibility, Liverpool Short Courses, 1./2. Oktober 1986

- Williams, D.F. 1987, J. Mat. Sci., 22, 3421
- Williams, D.F. 1987b, Definitions in Biomaterials, Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986, Elsevier Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo
- Williams, D.F., Roaf, R. 1973, Implants in Surgery, Saunders
- Wilshaw, T.R. 1971, J.Phys.D: Appl. Phys.,4, 1567
- Wilson, J., Pigott, G.H., Schoen, F.J., Hench, L.L. 1981, J.Biomed.Mat.Res., 15, 805-817
- Wilson, J.M., Wright, C.B., Callard, G.M., Flege, J.B. 1984, Clinical Experience with biomaterials for cardiovascular applications: Current assessment - Part II: Cardiac Protheses, in: Contemporary Biomaterials, Hrsg.: J.W. Boretos, M. Eden, Noyes Publications, Park Ridge, N.J.
- Woo, S.L.Y. 1981, The relationship of changes in stress levels on long bone remodeling, in: Mechanical properties of bone, Hrsg.: S.C. Cowin, ASME, New York, S. 107-129
- Wu, Souheng 1982, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker/New York
- Zagar, L., Bernhardt, W. 1966, Beitrag zur Bindefähigkeit verschiedener Metalle mit Nichtmetallen als Grundbedingung bei der Herstellung von Cermets, Westdeutscher Verlag/Köln und Opladen
- Zichner, L., Starker, M. 1985, Umschau, 12, 720
- Zisman, W.A. 1964, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, in: Contact angle, wettability and adhesion, F.M. Fowkes, R.F. Gould, Advances in Chemistry Series 43, American Chemical Soc.
- Zöllner, Ch., Weerda, H., Strutz, J. 1983, Aluminiumoxid-Keramik als Stützgerüst in der Trachealchirurgie, Arch. of Oto-Rhino-Laryngology, Supplement 2, S. 214
- Zöllner, Ch., Beck, Chl., Heimke G. 1983a, Resorbierbare, poröse Tricalciumphosphatkeramik in der Mittelohrchirurgie, Laryng. Rhinol. Otol., 62, S. 270
- Zorll, U. 1974, Adhäsion, 9,S.262
- Zweymüller, K. 1986, Zementfreier Gelenkersatz im Alter, Fortschr. Med., 104, 33, S. 617
- Zwicker, U. 1974, Titan und Titanlegierungen, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York