



CeramTec

**Analyse und Bewertung der Verbundhaftung
von Keramik und Knochenzement
in der Knieendoprothetik**

Diplomarbeit

von

cand. ing. Stefanie Vetter

Betreuung:

Prof. Dr.-Ing. Heinrich Planck
Institut für Textil- und Verfahrenstechnik Denkendorf
Universität Stuttgart

Dipl.-Ing. Stefan Leyen
CeramTec AG Plochingen

Mai 2003

Abstract: Analysis and valuation of the adhesive strength of ceramic and bone cement in knee arthroplasty

Introduction:

Ceramic total knee arthroplasty is not popular at present. Though good experiences of total hip replacement showed that ceramic-ceramic coupling proved itself as a long-time implant. Knee endoprosthesis should be fixed in place with bone cement. The implant-cement interface affects significantly the mechanical situation of the total system and can cause loosening of the implant. As loosening of the implant is one of the most common reasons for failure of the prosthesis, measurements of the strength of these bonds are of great interest.

Purpose:

This study is attending to find practical ways for strengthening ceramic / bone cement interface via mechanical and chemical surface treatment. Furthermore it should be tested whether the thickness of the cement layer as well as an immersion in moisture environment has an influence to the adhesive strength of the ceramic-cement interface. In addition, the adhesive strength of ceramic / bone cement interface and the coupling of TiAl6V4 / bone cement should be compared.

Method:

To determine the adhesive strength of ceramic / cement through tensile tests on an universal testing machine (Instron 8561 with gimbal suspension), wafers of zirconiumdioxid- and platelet reinforced aluminumoxide-ceramic (BIOLOX® *delta*, CeramTec AG) were bonded to metal stamps and coupled by bone cement (Palamed® G, Biomet-Merck).

Several surface structures (grooves, drills) and surface roughness created by sandblasting and polishing were applied to the ceramic surface.

To gain a chemical coupling between bone cement to ceramic some specimens were conditioned by silanisation (brushing the surface with an silane adhesion primer) and by an additional silicatisation (brushing SiO₂-dilution and baking at 1000°C).

In order to examine the hydrolytic resistance of the ceramic-cement compound the specimens were immersed for 30, 60 and 80 days in physiological saline solution at 37°C.

The adhesive strength of TiAl6V4 / cement was tested with smooth and sandblasted surface.

Five specimens for each condition were tested to ensure a representative average value.

Results:

The examination of the thickness of the cement layer showed that with thinner cement layer an enhancement of tensile bond strength can be determined. Untreated test bodies with a cement layer of 2 mm reached a tensile bond strength of 6,17 MPa (SD: ±1,38 MPa), whereas with a thinner cement layer of 0,7 mm the tensile bond strength increased to 14,90 MPa (SD: ±2,54 MPa). The reasons are more shrinkage stress and inhomogeneity in thicker cement layers, which results in a lower tensile bond strength.

Because of formation of a chemical bonding between ceramic and bone cement by silanisation the tensile bond strength stepped up significantly. The increase of the adhesive strength by silanisation showed best results using polished specimens with the lowest surface roughness. Silanisation strengthens only specific adherence, because mechanical adherence on a smooth surface is marginal.

Silanisation improved tensile bond strength of the polished specimens to 135%, whereby the increase at untreated specimens was 70% and at sandblasted specimens 10%.

An additional silicatisation before silanisation could increase the tensile bond strength again, as the silane adhesion primer can build a stronger bonding to SiO_2 - than to Al_2O_3 -particles. The ratio of untreated to silane-conditioned to silane-conditioned and silicated specimens was 1 : 1,7 : 2.

Specimens with surface structures (grooves and drills) reduced the tensile bond strength to 10-40%. In comparison to untreated specimens. An increase of the tensile bond strength to 70% could be achieved by sandblasting, as thereby mechanical adherence could be enlarged by creating undercuts. But sandblasting is uneligibile for ceramic components, because it can possible damage the components.

The comparison to TiAl6V4 showed that their tensile bond strength is only 17% above the tensile bond strength of ceramic.

After immersion for 30 days in physiological saline solution at 37°C untreated specimens had an decrease of tensile bond strength of 90%, after 60 days they lost their adhesive strength completely. Specimens with grooves had an decrease of tensile bond strength of 60% after immersed for 30 days. Because of fewer capillary forces in the grooves the decrease of adhesive strength is lower than at untreated specimens. Supposably specimens with grooves will also loose their adhesive strength completely after immersion for a longer period of time.

Silane-conditioned specimens showed a nearly unchanged mechanical stability after immersed for 80 days. The chemical bonding created by silanisation prevented penetration of the saline solution.

Conclusions:

Recapitulating a silanisation can improve the adhesive strength between ceramic and bone cement, which is also hydrolytic resistant after immersion in physiological saline solution for 80 days. An additional silicatisation can enhance ths adhesive strength again. As thinner cement layers can increase the tensile bond strength, the cement pockets in femur- and tibia-components should not be too deep.

Danksagung:

Ich möchte folgenden Personen danken, die mir bei meiner Diplomarbeit stets unterstützend zur Seite gestanden haben:

meinen Betreuern:

Prof. Dr.-Ing. Heinrich Planck, Institut für Textil- und Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Dipl.-Ing. Stefan Leyen, CeramTec AG, Plochingen

allen Mitarbeitern der CeramTec AG, im speziellen:

Gerd Willmann

Ernst Hoch

Wilfried von Charnier

Vedat Kirbas

Johann Wellisch

Martin Wimmer

Jutta Berger

Eduard Burkhard

Dirk Rogovski

Oliver Klemm

Siegbert Lehmann

sowie meiner Familie und meinen Freunden.

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Einleitung	1
2. Stand der Wissenschaft und Technik	2
2.1 Historischer Rückblick der Knieendoprothesen.....	2
2.2 Adhäsionsmechanismen bei der Verbundhaftung.....	5
2.3 Interface Implantat / Knochenzement.....	7
2.4 Problemstellung der Untersuchungen.....	11
3. Verwendete Materialien	12
3.1 Aluminiumoxidkeramik - BIOLOX® <i>delta</i>	12
3.2 Knochenzement - Palamed® G.....	13
3.3 Silanhaftvermittler - Silicer®.....	15
3.4 SiO ₂ -Lösung Lithosol 1530® für Silikatisierung.....	15
4. Methoden	17
4.1 Oberflächenbehandlung der Proben.....	17
4.2 Mikroskopie / Rauigkeitsmessung / REM.....	20
4.3 Klebevorgang und Auslagerung.....	20
4.4 Stirnzugprüfung.....	23
5. Ergebnisse	25
5.1 Einfluss der Zementdicke.....	25
5.2 Einfluss der Keramikoberflächenstrukturen.....	26
5.3 Einfluss der Silanisierung / Silikatisierung.....	27
5.4 Haftzugfestigkeiten von TiAl6V4 / Palamed® G.....	27
5.5 Ergebnisse der Auslagerung.....	28
5.6 Ergebnisse der Rauigkeitsmessung.....	29
6. Auswertung und Diskussion	30
6.1 Einfluss der Knochenzementdicke.....	30
6.2 Einfluss der Oberflächenstrukturen.....	32
6.3 Einfluss der Silanisierung.....	36
6.4 Auslagerung.....	39
6.5 Charakterisierung der Bruchfläche.....	41
7. Zusammenfassung	43
8. Ausblick	45
9. Anhang	46

1. Einleitung

Der Einsatz von künstlichen Gelenken hat im Laufe der letzten Jahren aufgrund der gestiegenen Lebenserwartung und den steigenden Ansprüchen an die Lebensqualität in den Industriestaaten immer mehr zugenommen.

Neben traumatischen und immunologischen Schädigungen des Gelenks sind vor allem arthrotische Prozesse die Hauptursachen für den Einsatz eines künstlichen Gelenks. Wenn alle konservativen Therapiemöglichkeiten ausgereizt sind, ist der Gelenkersatz eine Alternative zur schmerzfreien Wiederherstellung der Gelenkfunktion.

In der Knieendoprothetik werden derzeit hauptsächlich achslose Kniegelenke eingesetzt, bei denen metallische Oberschenkelkomponenten gegen ein Unterschenkelplateau aus UHMWPE artikulieren. Aufgrund Verschleißerscheinungen bzw. Abrieb des UHMWPE ist der Nachteil dieser Kniegelenke die begrenzte Haltbarkeit von etwa 15 Jahren, so dass künstliche Gelenke erst nach dem 60. Lebensjahr sinnvoll eingesetzt werden.

In der Knieendoprothetik ist die Verwendung keramischer Komponenten weitgehend unbekannt. Jedoch zeigen gute Erfahrungen aus der Hüftendoprothetik, dass sich die Keramik-Gleitpaarung als Langzeitimplantat bewährt.

In Deutschland werden pro Jahr 80.000 Knieendoprothesen implantiert, davon werden zwei Drittel mit Knochenzement am Knochen verankert. Bei zementierten Prothesen beeinflusst die Grenzfläche Implantat / Knochenzement maßgeblich die mechanische Situation des Gesamtsystems und ist daher für die Implantatlockerung von großer Bedeutung. Eine Lockerung der Prothese ist eine der häufigsten Ursachen für das Versagen der Prothese.

In dieser Arbeit sollen Versuche zur Verbundhaftung von Keramik (BIOLOX® *delta*, CeramTec AG) und Knochenzement (Palamed® G, Fa. Biomet-Merck) durchgeführt werden. Dabei sollen verschiedene Einflüsse wie Knochenzementschichtdicke, mechanisch aufgebrauchte Oberflächenstrukturen und -rauigkeiten auf die Haftzugfestigkeit durch eine Zugprüfung untersucht werden. Durch eine Silanisierung bzw. zusätzliche Silikatisierung soll eine stärkere Ankopplung des Knochenzements an die Keramik erreicht werden.

Des Weiteren soll die Hydrolysebeständigkeit der Verbindung von Knochenzement zur Keramik durch Auslagerungsversuche im feuchtem Milieu (physiologische Kochsalzlösung bei 37°C) für 30, 60 und 80 Tage überprüft werden.

Zum Vergleich der Haftzugfestigkeiten werden außerdem Zugversuche zur Verbundhaftung der Paarung TiAl6V4 / Knochenzement mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten durchgeführt.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Historischer Rückblick der Knieendoprothesen

Der Einsatz einer Knieendoprothese wird dann vorgenommen, wenn konservative oder chirurgische Behandlungsverfahren (Aktivitätseinschränkung, Physiotherapie oder Knorpeltransplantation) zur Wiederherstellung der Gelenkfunktion ausgeschöpft sind.

Wichtigste Indikation für den alloplastischen Totalersatz eines Kniegelenkes sind stark invalidisierende Schmerzen, mangelnde Beweglichkeit und Deformation des Kniegelenks, die den Patienten erheblich in seinen alltäglichen Aktivitäten einschränken. Die Ursache kann in Krankheiten wie Gonarthrose, Osteoarthrose und rheumatoide Arthritis oder in posttraumatischer bzw. unfallbedingter Zerstörung der Gelenkstrukturen (alte Band- oder Meniskusverletzungen) liegen. Durch den Einsatz von Knieendoprothesen soll Schmerzfreiheit gewährleistet, die Bewegungseinschränkung behoben und Fehlstellungen korrigiert werden, um die Lebensqualität des Patienten zu erhöhen. [3, 15]

Die geschichtliche Entwicklung des alloplastischen Knieersatzes lässt sich bis ins 19. Jahrhundert zurückverfolgen. 1890 implantierte Themistocles Gluck das erste künstliche Kniegelenk. Es handelte sich dabei um ein Schaniergelenk aus Elfenbein, das im Knochen mit einem Gemisch aus Kolophonium und Gips verankert wurde (siehe Abbildung 2-1). [1]

Seine Idee wurde in den sechziger Jahren wieder erneut aufgegriffen. Walldius konstruierte eine einachsige Schanierprothese zunächst aus Acryl - später aus Metall (siehe Abbildung 2-2).

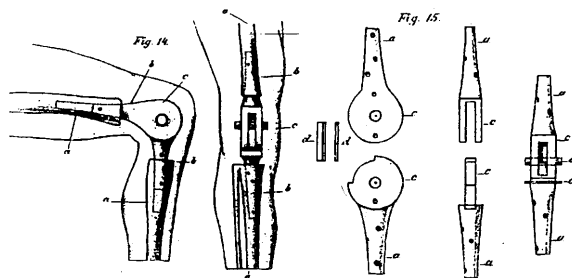


Abb. 2-1: Prinzipskizze des ersten Kniegelenks von Themistocles Gluck, 1890 [2]

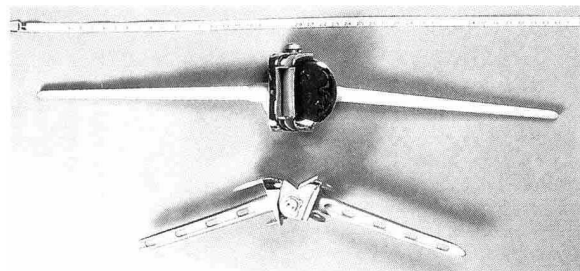


Abb. 2-2: Schanier-Knieprothese aus Elfenbein nach Walldius [2]

Mit der Einführung des Knochenzements auf Polymethylmethacrylat-Basis entwickelten sich auch die modernen achslosen Knieprothesen. Bei zementierten Schanierprothesen führte die nicht absorbierbare axiale Rotationsbelastung unweigerlich zur Prothesenlockerung, da die Zement-Implantat-Schnittstelle die Kraft nicht aufnehmen konnte.

Gunston entwickelte 1966 einer der ersten achslosen Kniegelenke mit einer Metall-auf-Kunststoffartikulation, wobei die wichtigsten Knieligamente erhalten blieben, um sich dem physiologischen Bewegungsablauf soweit wie möglich anzunähern.

Eine weitere wichtige Entwicklung war die „Variable-axis-Prothese“ Im Jahre 1974. Durch austauschbaren Kunststoffonlays auf einer metallischen Tibiakomponente konnte das Kniegelenk

individuell angepasst werden und die verschlissenen Kunststoffonlays unproblematisch ausgetauscht werden.

Ein Durchbruch bei der Knieendoprothetik gelang mit dem „total-condylar-knee“ (Insall et al. 1976, 1979). Die Femurkondylen waren anatomisch geformt und artikulierten mit einem leicht konkaven Kunststofftibiaplateau, das zudem mit einem Schaft verankert wurde (siehe Abbildung 2-3a,b). Trotz vielfacher Modifikation durch verschiedene Hersteller hat sich dieses Konzept gerade für den primären Kniegelenkersatz sehr gut bewährt. [1]

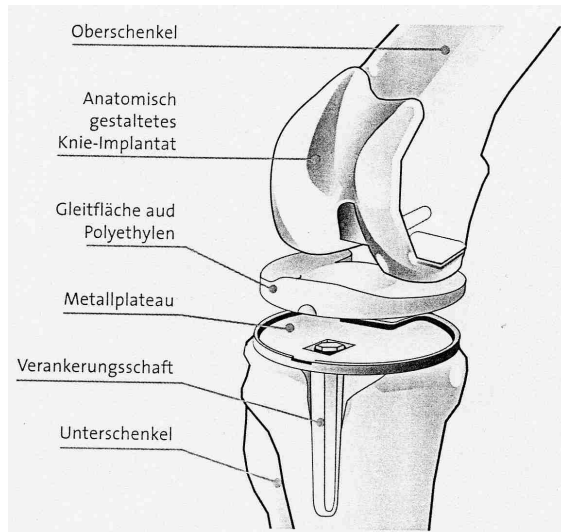


Abb. 2-3a: Benennung der Bestandteile eines konventionellen Knie-Implantates [3]

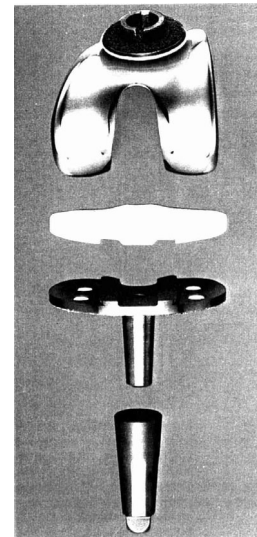


Abb. 2-3b: Darstellung eines modifizierten "total-condylar-knee" [2]
Die Konstruktion ermöglicht ein Gleiten der PE-Onlays auf den Tibiaplateaus.

Die modernen Knieprothesen können heute nach verschiedenen Kriterien eingeteilt werden.

Je nach der Bewegungsfreiheit von Knieprothesen im Vergleich zum gesunden Knie werden die Begriffe „fullconstrained“, „semiconstrained“ und „nonconstrained“ verwendet. Implantate, bei denen Femur- und Tibiakomponenten miteinander formschlüssig verriegelt sind, werden als vollgekoppelt (fullconstrained) bezeichnet. Kraftschlüssige Prothesen, die lediglich die Gelenkoberfläche ersetzen und zu keiner Beschränkung der physiologischen Kniegelenkbeweglichkeit führen, sind ungekoppelt (nonconstrained). Alle Prothesentypen, die zwischen diese beiden Extreme fallen, sind als teilgekoppelt (semiconstrained) anzusehen.

Durch die Norm ISO 7207/1 wird der Kniegelenkersatz außerdem in uni- und bikondyläre Komponenten eingeteilt, je nachdem ob die Kondylenflächen beidseitig oder nur einseitig ausgetauscht werden.

Erhalt oder Rezision der Ligamente beeinflusst die Stabilität, Belastungs- und Rotationscharakteristiken der Prothese. [1]

In der Knieendoprothetik wird bislang fast ausschließlich die Gleitpaarung Metall / Polyethylen verwendet. Für die Femurkomponente, das Tibiaplateau, sowie für die Schäfte werden Metallegierungen auf Kobalt-Chrom- oder Titanbasis eingesetzt. Es werden vorwiegend Kobalt-

Chrom-Legierungen für die artikulierende Oberfläche eingesetzt, da sich Titanlegierungen zwar durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit und gute Gewebeverträglichkeit auszeichnen, aber eine geringe Abriebresistenz beinhalten. [4]

Die gelenkbildenden und lasttragenden Oberflächen des Tibiaplateaus und der Patella werden aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) hergestellt.

Ein Vorteil des UHMWPE besteht darin, dass der Kunststoff ein relativ geringes Elastizitätsmodul besitzt, das im Bereich des E-Moduls des Knochens liegt. Jedoch ist die UHMWPE-Oberfläche aufgrund unzulässig hoher Flächenpressungen an den artikulierenden Flächen nicht dauerhaft. Außerdem werden die an den Reibflächen entstehenden PE-Abriebpartikel oft als Ursache für den bei Langzeitprothesen auftretenden Knochenschwund (Osteolyse) angesehen.

Diesen Knieprothesen wird nur eine begrenzte Haltbarkeit von etwa 15 Jahren nachgesagt, wodurch eine sinnvolle Einsetzung des künstlichen Gelenks erst ab dem 60. Lebensalter in Frage kommt. Die durchschnittliche Revisionsrate liegt für Osteoarthrose-Patienten unter 65 Jahren bei 15% nach 8 Jahren (schwedisches Register für Knieendoprothesen bei totalem Gelenkersatz).

Trotz verbesserter Konstruktionen der Knieprothese in den letzten 20 Jahren wurden die mechanischen Eigenschaften und die Körperverträglichkeit der Werkstoffe für eine langfristige Funktion vernachlässigt.

Als vielversprechender Lösungsansatz bietet sich eine Knieprothese mit Komponenten aus Keramik an, da auch in der Hüftendoprothetik Keramik mit großem Erfolg eingesetzt wird. Die Hüftpfannen, die früher aus UHMWPE bestanden, werden heute als Keramikeinsatz gefertigt. Gegen diese Keramikpfannen artikulieren Hüftkugelhüften aus Keramik. Diese Keramik / Keramik-Gleitpaarung hat sich in der Hüftendoprothetik speziell für junge und aktive Patienten als Langzeitprothese bewährt. Hierdurch wird den Patienten die chirurgisch aufwendige und risikoreiche Revision erspart sowie letztendlich ein Beitrag zur Kostendämpfung im Gesundheitswesen geliefert.

In der Knieendoprothetik ist die Verwendung von keramischen Komponenten bis heute nur in Japan bekannt. Sowohl die Femurkomponente als auch der untere Teil der Tibiakomponente bestehen dabei aus Aluminiumoxidkeramik. Die artikulierende Tibiaoberfläche ist eine UHMWPE-Platte, die fest an den keramischen Tibiateil fixiert wird. In einer japanischen medizinischen Veröffentlichung [5] wurde bei einem Verlauf von 12 Jahren berichtet, dass es bei keiner der Implantationen des keramischen zementierten Totalersatzes zu Osteolyse kam, noch ein keramischer Bruch erfolgte.

Die in Abbildung 2-4 abgebildete Femurkomponente aus BIOLOX® *delta*, hergestellt von der CeramTec AG, wird heute anstelle der metallischen Femurkomponente einer konventionellen Knieprothese mit einer Gleitfläche aus UHMWPE (ähnlich wie in Abbildung 2-3b) eingesetzt. Im weiteren soll auch die metallische Tibiakomponente mit BIOLOX® *delta* ersetzt werden.

Die Haftung dieser keramischen Komponenten an den Knochen soll durch Zementierung mit einem PMMA-Knochenzement erfolgen.

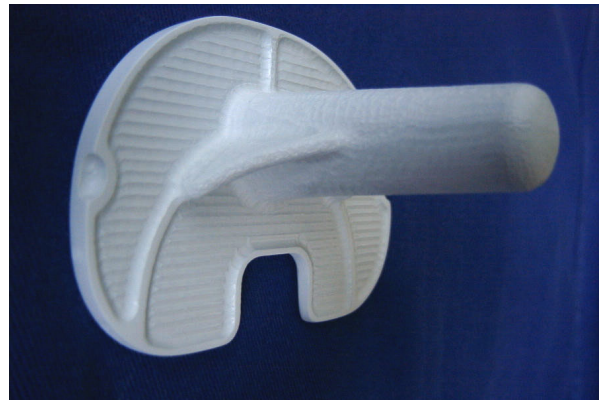


Abb. 2-4: Femurkomponente (links) und Tibiakomponente (rechts) aus BIOLOX® *delta*, CeramTec AG [16]

2.2 Adhäsionsmechanismen bei der Verbundhaftung

Als „Kleben“ bezeichnet man das Verbinden zweier Füge­teile mittels eines Klebstoffs.

DIN EN 923 definiert einen Klebstoff als ein Nichtmetall und Bindemittel, das über Adhäsion und Kohäsion wirkt. Das Haften gleich- oder verschiedenartiger Materialien aneinander wird als Adhäsion bezeichnet, die innere Festigkeit eines Stoffes (hier des Klebers) als Kohäsion.

In der Kohäsionszone liegt der Klebstoff in seinem üblichen Zustand vor. Die Kohäsionskräfte entstehen durch:

- chemische Bindungen innerhalb der Klebstoffpolymere
- chemische Bindungen, die während der Vernetzung entstehen
- zwischenmolekulare Wechselwirkungen der Klebstoffmoleküle
- die mechanische Verklammerung verschiedener Klebstoffmoleküle [17]

In der Adhäsionszone verändert sich die chemische Struktur und Zusammensetzung des Klebers durch die Haftung an der Füge­fläche, so dass hier veränderte makroskopische Eigenschaften des Klebers vorliegen. Man unterscheidet zwischen der spezifischen und mechanischen Adhäsion. [18]

Die spezifischen Adhäsionskräfte können zurückgeführt werden auf:

- primäre Hauptvalenzbindungen bzw. chemische Wechselwirkungen, z.B. kovalente, metallische oder ionische Bindungen
- nebervalente Bindungen, die auch physikalische oder zwischenmolekulare Wechselwirkungen genannt werden, da sie ohne chemische Veränderung der Kontaktpartner zur „Adsorption“ von Atomen und Molekülen führen. Zu diesen sogenannten Van-der-Waals-Bindungen gehören Dispersionskräfte, Dipolwechselwirkungen, Induktionskräfte, elektrostatische Kräfte, Diffusions- und Reaktionsbindungen. [19, 20, 21]

Die mechanische Adhäsion beruht ausschließlich auf einer mechanischen Verklammerung. Durch das Eindringen des Klebstoffs in die Poren der Oberfläche und die darauffolgende Aushärtung

kann die Klebschicht mechanisch am Werkstück verankert werden. Voraussetzung dafür ist eine gute Benetzbarkeit des Klebers auf der Oberfläche. Die mechanische Adhäsion spielt vor allem bei porösen Oberflächen bzw. Proben mit Hinterschneidungen eine entscheidende Rolle. [18]

Sowohl Adhäsion wie auch Kohäsion tragen zur maximalen Klebfestigkeit bei. Erfolgt der Bruch bei einer Festigkeitsprüfung in der Klebschicht (Kohäsionsbruch) und nicht an der Grenzfläche (Adhäsionsbruch), hat die Festigkeit in der Grenzschicht die Kohäsion überstiegen, das heißt das Festigkeitsmaximum dieses Systems ist erreicht worden. [17, 18]

Zur Verbesserung der adhäsiven Kräfte kann die zu klebende Oberfläche mit einem Haftvermittler beschichtet werden. Die Wirkweise der Haftvermittler beruht auf den unterschiedlichen bifunktionellen chemischen Gruppen. Die eine Gruppe kann eine chemische Bindung mit der Probenoberfläche eingehen, der andere mit dem Klebstoff.

Die resultierende Haftfestigkeit $\vec{\sigma}_{\text{Haft}}$ ist die vektorielle Summe aller Kraftvektoren \vec{F}_i jeweils dividiert durch die zugehörige Normalenfläche A_n (siehe Abb. 2-5). Mathematisch lässt sich die Gleichung wie folgt formulieren:

$$\vec{\sigma}_H = \sum_i \frac{\vec{F}_i}{A_n} \quad (2.1)$$

mit $\vec{\sigma}_{\text{Haft}}$: Haftfestigkeitsvektor
 \vec{F}_i : Kraftvektor
 A_n : Normalenfläche

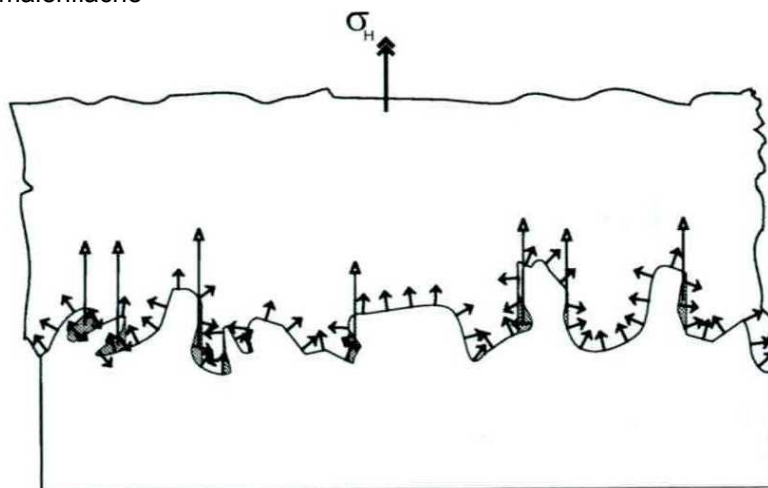


Abb. 2-5: Theoretische Verbundfestigkeit durch chemisch / physikalische Kräfte (kurze Pfeile) und mechanische Kräfte (lange Pfeile) [18]

Die Gleichung 2.1 ist allerdings praktisch nicht berechenbar und gilt eher als Definition, da weder die inneren Kräfte noch die reale Oberfläche bestimmbar sind. Insofern wird nach [18] eine quantitative Beziehung der Verbundfestigkeit nach Gleichung 2.2 verwendet. Die Verbundhaftfestigkeit σ_{Haft} ist der Quotient aus der äußeren Zugkraft F_{Zug} und einer Fläche A_g . Als Fläche wird die Projektion der Regressionsebene der Bruchfläche (idealer Weise Phasengrenze des Verbunds) gewählt. Vernachlässigt wird der Unterschied der realen, „rauh“ und der

geometrischen Oberfläche, dies kann in Experimenten aber als unabhängiger Parameter angesehen werden.

$$\sigma_v = \frac{F_a}{A_g} \quad (2.2)$$

mit σ_{Haft} : Haftzugfestigkeit in [MPa]
 F_{Zug} : gemessene Haftzugkraft in [N]
 A_g : Projektion der Regressionsebene der Bruchfläche

2.3 Interface Implantat / Knochenzement

Die Implantatverankerung in situ hat einen signifikanten Einfluss auf den Erfolg der Endoprothese. Die große Belastung des angrenzenden Knochens muss durch die Befestigung der Prothese gleichmäßig auf das Knochenlager verteilt werden. Eine zu hohe Belastung beschädigt den Knochen, wie auch eine zu reduzierte Belastung zu knöchernen Resorptionen führen kann (sog. „stress-shielding“).

Eine primäre sichere Implantatverankerung kann durch den Knochenzement erreicht werden. Traditionell werden die meisten Knieersatzgelenke mit Knochenzement verankert. In Deutschland werden derzeit 50.000 von insgesamt 80.000 Knieendoprothesen zementiert. Bei der Hüftendoprothetik in Deutschland werden von insgesamt 150.000 Prothesen 90.000 zementiert. Durch die Verbreitung zementfrei implantierter Hüftprothesen mit porösen Oberflächen zur Förderung des Knocheneinwachsverhaltens erfolgt auch eine Adaption dieser Technik in der Knieendoprothetik. Bei der zementfreien Kniealloarthroplastik existieren die meisten Befestigungsvarianten bei der Tibiakomponente. [1]

Die Vorteile einer zementierten Prothese bestehen zum einen in der schnelleren Mobilisierung des Patienten nach der Operation, während bei zementfreien Prothesen das Knie längere Zeit nicht belastet werden darf, um den Knocheneinwachs zu gewährleisten. Dadurch verringert sich stark die Thrombosegefahr, die vor allem bei älteren Patienten (über 60 Jahren) ein gewisses Risiko darstellt. Bei sofortiger Belastung des Kniegelenks ist auch der Muskelabbau des Quadrizeps wesentlich geringer, dessen Zustand signifikanten Einfluss auf die Funktion des Knies und der Kniegenesung beinhaltet. [12]

Zum anderen kann der Knochenzement in seiner plastischen Phase bei Beginn der Polymerisation eine formschlüssige Verbindung zwischen Implantat und Knochen gewährleisten, Unregelmäßigkeiten oder eine nicht exakte Bearbeitung des Knochen können so ausgeglichen werden. [7, 8]

Des Weiteren lassen sich Zusätze von Antibiotika (z.B. Gentamin) zum Knochenzement hinzufügen, die das Infektionsrisiko bei der Implantation erheblich senken.

Die Nachteile des Knochenzements bestehen einerseits in der cytotoxischen Wirkung des Monomers, das zu etwa 2-6% als Restmonomer im ausgehärteten Zement enthalten ist. In den bei Reoperationen gewonnenen Zementproben konnte jedoch nur noch ein Restmonomergehalt von

0,3-0,5% festgestellt werden, wobei Untersuchungen zeigten, dass 10% des ursprünglich vorhandenen Restmonomers freigesetzt werden, 10% im Zement verbleiben und 80% nachpolymerisieren.

Andererseits ergibt sich eine durch die exotherme Reaktion entstehende Polymerisationswärme von etwa 70°C, die allerdings im Bereich der Zement-Knochen-Grenze bei einer relativ dünnen Zementschicht die kritische Eiweißgerinnungsgrenze von 56°C nicht übersteigt. [11]

Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Volumenverkleinerung des Knochenzements während der Aushärtung. Der Knochenzement polymerisiert aus energetischen Gründen zur wärmeren Komponente hin, das heißt zum Knochen hin und weg von der Prothese. Durch stetigen Druck des Operateurs auf den Prothese-Knochenverbund bei der Aushärtung können diese daraus resultierenden Lücken am Interface Implantat / Knochenzement eventuell vermieden werden.

Einmischungen von Blut beim Implantationsvorgang beeinträchtigen die Haftung des Knochenzements sowohl am Implantat als auch am Knochen stark. Dieselbe Wirkung haben Lufteinschlüsse im Knochenzement, verursacht durch unsachgemäßes Anrühren des Knochenzements. Ein Anrühren unter Vakuum kann die Lufteinschlüsse minimieren.

Werden diese Aspekte nicht berücksichtigt, kann es auf Grund der zu geringen Haftfestigkeit zwischen Implantat und Knochenzement zu Mikrobewegungen kommen, die zu einer Zementzerrüttung führen. Die dabei entstehenden Zementtrümmer wirken chemotaktisch, wobei Körperflüssigkeiten, Bindegewebszellen und Fibroblasten in den Mikrospace eindringen können und den Abbau des Zements beschleunigen. Es folgt die Implantatlockerung und Schmerzen im Gelenkbereich. [31]

Die Frage, ob eine zementierte oder zementfreie Endoprothese bessere Resultate liefert, lässt sich nur schwer beantworten, da die Literatur keine eindeutigen Ergebnisse diesbezüglich vorweist. In der Hüftendoprothetik wird in den meisten Fällen eine zementfreie Verankerung bei jüngeren Patienten (unter 60 Jahren) vorgenommen, über 60 Jahren oder bei Osteoporose-Patienten wird zementiert, da hier der Knochen mit den Jahren ein zunehmend schlechteres Einwachsverhalten aufweist. [4, 13]

In Bezug auf die zementierte Knieendoprothese sind die guten Erfahrungen in Japan bezeichnend. Eine japanische Follow-Up-Studie belegt die erfolgreiche Zementierung der keramischen Knieprothese der Firma Kyocera Corp. [5]

Die Schwachstelle des Verbundes Implantat / Knochenzement / Knochen liegt an der Grenzschicht des Knochenzements zum Implantat. In die poröse Struktur des Knochens kann der Knochenzement gut eindringen und sich somit besser verankern als an der im Vergleich dazu glatten Implantatoberfläche. In den vergangenen Jahren wurden einige Versuche zur Verbundhaftung zwischen Knochenzement und Implantat dokumentiert. Die Messwerte lassen sich allerdings nur bedingt vergleichen, da die Versuchsmethoden keinen einheitlichen Richtlinien unterworfen sind.

Zur Scherfestigkeit wurde der sogenannte Push-out Versuch angeführt. Hierbei werden Teststäbchen aus dem Implantatmaterial senkrecht in eine Vorrichtung mit Knochenzement eingegossen, so dass ein Zementmantel mit definierter Dicke entsteht. Im Scherversuch wird diejenige Kraft gemessen, die aufgebracht werden muss, um den Stab aus dem Zementmantel zu ziehen.

Die meisten Messergebnisse für den Push-out Versuch zwischen Knochenzement und einer Metallegierung befinden sich zwischen 0,2 und 18,5 MPa, wobei gute Ergebnisse mit sandgestrahlten, sehr gute mit silaniserten oder mit PMMA vorbeschichteten Oberflächen erzielt wurden. [22-26]

Die Verbundscherfestigkeit zwischen Keramik (BIOLOX® *delta*) und Knochenzement wurde von der Firma CeramTec AG im Push-out Versuch getestet [23]. Diese Ergebnisse sind direkt vergleichbar mit den Resultaten der Push-out Versuche zwischen Edelstählen und Knochenzement in [22], da Versuchsaufbau und -bedingungen nachgestellt wurden. Mit Oberflächenbehandlungen der Keramik wie Laserstrukturen und Kerben orthogonal zur Krafteinwirkung gelang es, vergleichbare Festigkeitswerte wie in [22] zu erhalten. (siehe Tab. 2-1)

Tab. 2-1: Scherfestigkeiten beim Push-out Versuch zwischen Implantatmaterial und Knochenzement (Palacos® R) nach [22, 23]

Implantatmaterial	Titan unbehandelt / PMMA- beschichtet	Cobalt-Chrom unbehandelt / PMMA- beschichtet	BIOLOX® delta unbehandelt / Laserstrukturen und Kerben
Scherfestigkeit [MPa]	7,50 / 11,77	6,89 / 9,50	1,73 / 8,89

Bei den keramischen Knieimplantatkomponenten, die mittels Knochenzement an Femur und Tibia verankert werden sollen, können außer Scherkräfte auch Zugkräfte auftreten. Ausgehend von der Streckung des Kniegelenkes in die Beugung geht die Rollbewegung in eine Gleit- / Drehbewegung über (siehe Abb. 2-6). In der Rollbewegung entstehen am Interface Implantat / Knochenzement am ventralen proximalen Teil der Femurkomponente Zugspannungen.

Durch die ungleiche Belastung der medialen und lateralen Seite des Tibiaplateaus während der Belastung des Knies können auch hier Zugspannungen an der Grenzschicht zum Knochenzement auftreten.

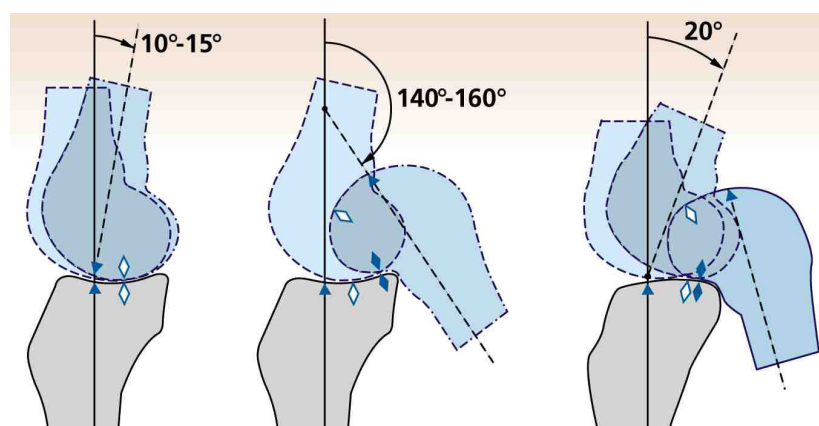


Abb. 2-6: Geometrieänderung beim Abwinkeln des Knies in zweidimensionaler Darstellung [16]

In Abbildung 2-7 sind die auf die Prothese wirkenden Kräfte dargestellt. Zugspannungen an der Femurkomponente entstehen durch die eingezeichneten Kräfte F_y und F_t , an der Tibiakomponente durch F_{tis} .

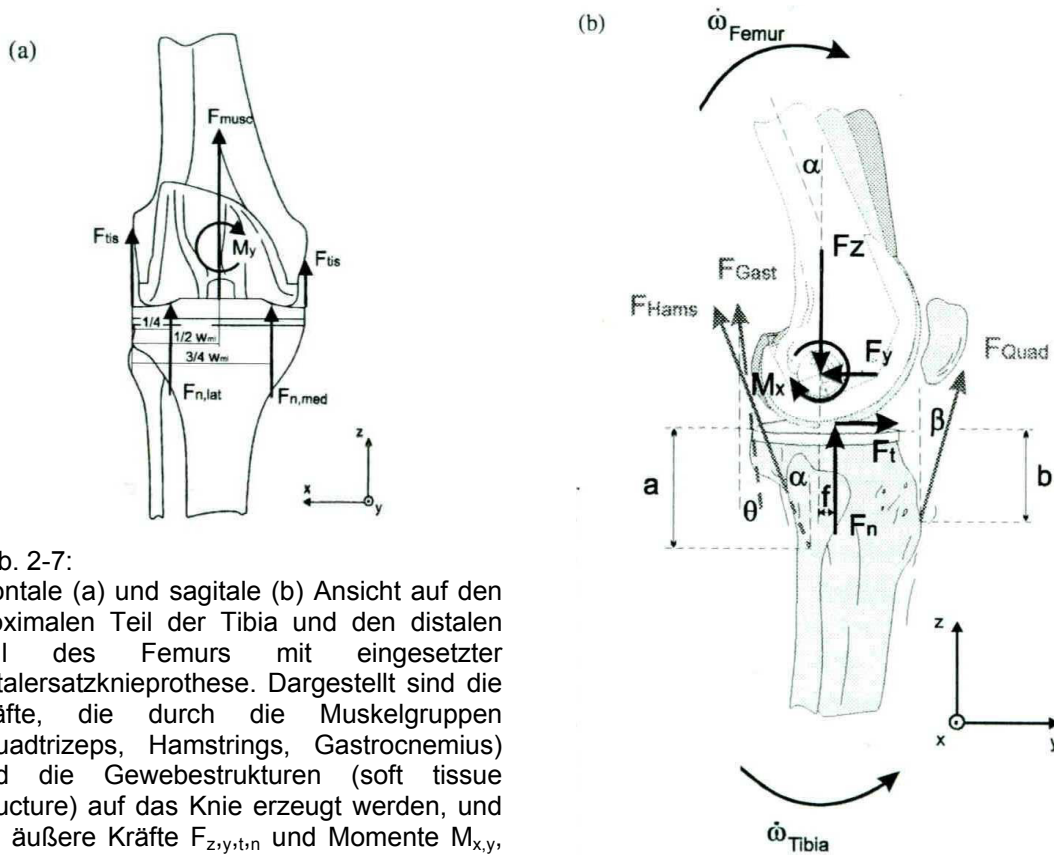


Abb. 2-7:
Frontale (a) und sagittale (b) Ansicht auf den proximalen Teil der Tibia und den distalen Teil des Femurs mit eingesetzter Totalersatzknieprothese. Dargestellt sind die Kräfte, die durch die Muskelgruppen (Quadtrizeps, Hamstrings, Gastrocnemius) und die Gewebestrukturen (soft tissue structure) auf das Knie erzeugt werden, und die äußere Kräfte $F_{z,y,t,n}$ und Momente $M_{x,y}$, die auf die Femurkondylen wirken. [39]

Zugspannungen lassen sich am einfachsten in einer Stirnzugprüfung (Beschreibung siehe Kapitel 4.4) erzeugen.

Die Ergebnisse der Zugfestigkeitswerte dieser Arbeit können mit Literaturwerten, verglichen werden, die die Stirnzughafffestigkeiten von Metall (CoCrMo-Legierung in [27] und TiAl6V4-Legierung in [28]) und Knochenzement (Palacos® R) untersuchten. Durch eine Silanisierung konnten Wirtz, Fischer et al. Haftzugfestigkeiten von 39,5 MPa (für CoCrMo) und 48 MPa (für TiAl6V4) erreichen, wobei auch nach 150-tägiger Auslagerung in physiologischer Kochsalzlösung die Haftzugfestigkeiten deutlich höher lagen als bei den nicht-silanisierten Proben (siehe Tab. 2-2). In [28] wurde eine Knochenzementschichtdicke von 50 μm angegeben.

Tab. 2-2: Haftzugfestigkeiten zwischen Implantatmaterial (CoCrMo- bzw. TiAl6V4-Legierung) und Knochenzement (Palacos® R) nach [27] und [28]

Implantatmaterial	CoCrMo korundgestrahlt / korundgestrahlt + silanisiert		TiAl6V4 korundgestrahlt / korundgestrahlt + silanisiert		
	Auslagerung	0 Tage	150 Tage	0 Tage	150 Tage
Scherfestigkeit [MPa]		37,1 / 39,5	12,3 / 30,2	45 / 48	12 / 35

2.4 Problemstellung der Untersuchungen

Theoretisch lässt sich die in Abschnitt 2.2 beschriebene Theorie der Verbundfestigkeit und Adhäsion / Kohäsion auch auf das System Keramik / Knochenzement übertragen. Durch die relativ starke Inertheit der Aluminiumoxidkeramik wird die spezifische Adhäsion recht gering sein, währenddessen wird die mechanische Verklammerung für die Verbundfestigkeit des Systems eine große Rolle spielen.

In der vorliegenden Arbeit sollen folgende Einflüsse auf die Haftzugfestigkeit geprüft werden.

1. Es soll der Einfluss der Knochenzementschichtdicke auf die Haftzugfestigkeit untersucht werden, da sich auch bei technischen Klebungen die Klebschichtdicke auf die Verbundhaftung auswirkt.
2. Durch Vergrößerung der Oberfläche mittels mechanisch aufgebrachtener Strukturen sollen mehr Verankerungspunkte an der Probe geschaffen werden. Des Weiteren sollen dadurch Flächen senkrecht zur Zugspannungsrichtung geschaffen werden, an denen zusätzlich noch Scherkräfte wirken können und somit die Festigkeit gesteigert werden kann. (Genaue Beschreibung der Strukturen siehe Kapitel 4.1)
3. Es sollen unterschiedliche Rauigkeitsgrade, erzeugt durch Polieren bzw. Sandstrahlen, untersucht werden. Die größte mechanische Verklammerung würde bei einer Oberfläche mit Hinterschneidungen erfolgen. Hinterschneidungen können z.B. durch Ätzprozesse erzeugt werden, die jedoch bei der sehr inerten Aluminiumoxidkeramik kaum Wirkung haben. Hier sollen kleinere Hinterschneidungen durch Sandstrahlen in der Oberfläche erzeugt werden, da die mit viel Energie aufgestrahlten Sandkörner ganze Korngruppen aus der Oberfläche reißen können. [18]
4. Die spezifische Adhäsion soll durch einen Silanhaftvermittler vergrößert werden, was an Proben mit unterschiedlichen Rauigkeiten untersucht werden soll. Durch die Bifunktionalität des Silans kann eine chemische Ankopplung des Knochenzements an die Keramik erzeugt werden. Durch eine vorherige Silikatisierung soll die Verbindung vom Silan zur Keramik nochmals verbessert werden. (Genaue Beschreibung siehe Kapitel 3.3 und 3.4)
5. Durch Auslagerung einiger Proben in physiologischer Kochsalzlösung bei 37°C soll überprüft werden, ob die Verbundhaftung im feuchten Milieu bei Körpertemperatur dauerhaft ist. Durch die entstandenen chemischen Verbindungen sollte die Verbundhaftung der silanisierten Proben beständiger als die der unbehandelten Proben sein. Der Verbund an unbehandelten Proben sollten im Vergleich zu dem an mechanisch bearbeitenden Proben unbeständiger sein, da hier die Auslagerungsflüssigkeit auf Grund größerer Kapillarkräfte schneller in den Spalt zwischen Keramik und Knochenzement eindringen kann.

3. Verwendete Materialien

3.1 Aluminiumoxidkeramik - BIOLOX® *delta*

Biolox® *delta* besteht aus dem Fünfstoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Aluminiumoxid-Chromoxid-Strontiumoxid-Zirkondioxid-Yttriumoxid), basierend auf dem Al_2O_3 - Matrixwerkstoff.

Ausgangspunkt für die Entwicklung dieses Werkstoffes waren die ZTA (Zirkonia Toughened Alumina) Werkstoffe.

Bei den Zirkondioxid- und plateletverstärkten Aluminiumoxidkeramiken (ZPTA) wird die Zähigkeit des Al_2O_3 durch das Einbringen von dispergiertem ZrO_2 gesteigert. Wird das ZrO_2 in der tetragonalen Phase mit Y_2O_3 stabilisiert, so wandelt sich dieses beim Auftreffen eines Risses in die monokline Phase um. Die Phasenumwandlung absorbiert die Rissenergie, bewirkt eine Rissverzweigung und verschließt außerdem den Riss mit der einhergehenden Volumenvergrößerung. (Siehe Abbildungen 3-1 und 3-2)

Dem damit verbundenen Härteabfall wird mit Zulegieren von CrO_2 entgegengewirkt. CrO_2 bildet mit Al_2O_3 einen Mischkristall, bei dem Cr den Gitterplatz von Al einnimmt. Die verschiedenen Ionenradien bewirken ein Verspannen des Kristallgitters, wodurch die Härtesteigerung erreicht wird.

Um dem darauf folgenden Versprödungseffekt zu mindern, werden hexagonale $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ -Blättchen in die Gefügestruktur miteingebracht. Die „in situ“ gebildeten Gefügekomponenten des $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ haben auf Grund ihrer hexagonalen Struktur einen anisotropen Gefügebrau. Da das E-Modul von der Gitterrichtung abhängig ist, können die senkrecht dazu liegenden Gitterebenen leichter aufgespalten werden, wodurch der Riss verzweigt wird. (Siehe Abbildung 3-2) [32]

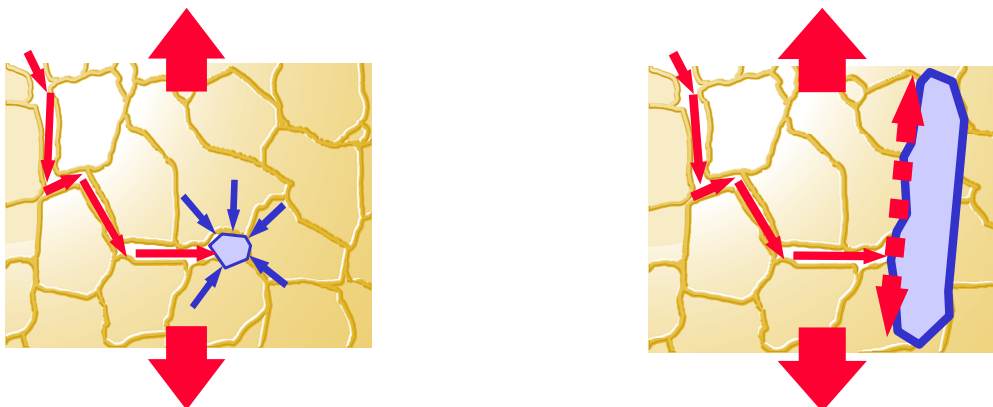


Abb. 3-1: Auftreffen eines Risses auf ein ZrO_2 -Korn

Abb. 3-2: Rissverzweigung an einem Platelet

Für die Anwendung in der Knieendprothetik sind besonders die mechanischen Eigenschaften von Bedeutung (siehe Tabelle 3-1). So bewirkt die hohe Härte eine geringe Verschleißneigung. Aus dem hohen E-Modul und der hohen Druckfestigkeit resultiert eine, im Vergleich zu konventionellen Materialpaarungen, höhere Sicherheit in Bezug auf die Flächenpressung. Die hohe Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit bewirkt im Vergleich zu anderen Keramiken erhöhte Bruchsicherheit. Der geringe Benetzungswinkel fördert die Ausbildung eines Schmierfilmes und eine gute Benetzung des Knochenzements.

Tabelle 3-1: Richtwerte von BIOLOX® *delta*

Dichte	4,365 g/cm ³
Farbe	Pink
E-Modul	350 GPa
Mittlere Korngröße	0,8 µm
Poisson-Zahl	0,22
Biegefestigkeit (4-Punktbiegung)	>1000 MPa
Weibull-Modul	13
Druckfestigkeit	>5000 MPa
Härte	1975 HV ₁
Bruchzähigkeit (K _{1C})	5,7 MPa√m
Wärmeleitfähigkeit	16,7 W/mK
Spezifische Wärme	0,69 J/gK
Benetzungswinkel (Ringerlösung)	2,5°

3.2 Knochenzement - Palamed® G

Der übliche Knochenzement basiert auf Polymethylmethacrylat (PMMA), der durch Mischung einer pulverförmigen Komponente und einer monomeren flüssigen Komponente als Paste zwischen die Endoprothese und den Knochen eingebracht wird, wo er innerhalb weniger Minuten aushärtet. Die Aufgabe des Knochenzements besteht dabei in der Aufnahme von elastischen Deformationen der Endoprothese beim Bewegungs- und Belastungsablauf und der Kraftweiterleitung zwischen Implantat und Knochen [11].

Andere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Verbundosteosynthese und Hohlräumeausfüllungen, bei der aufgrund drohender oder vorhandener pathologischer Frakturen nach Ausräumen des Tumors im Knochen die Hohlräume mit Knochenzement ausgefüllt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Fusion von Wirbelabschnitten und Deckung knöcherner Schädeldecken. [7-11]

Als Knochenzement für diese Versuche wurde Palamed® G (weiterentwickelter Palacos®) der Firma Biomet-Merck aus Darmstadt ausgewählt, da Palacos® zu den meist verwendeten Standardknochenzementen in der Medizin und Forschung zählt und sich somit gute Vergleichsmöglichkeiten in der Literatur anbieten. Palamed® G unterscheidet sich in den Festigkeitswerten kaum von Palacos®, weist allerdings ein besseres Anmischverhalten vor, das in der veränderten Zusammensetzung der Bestandteile der pulverförmigen Komponente begründet liegt.

Der normalviskose Palamed® G besteht wie die meisten Knochenzemente aus einem Zweikomponentensystem. Die feste, pulverförmige Komponente enthält PMMA-Kugeln, Benzoylperoxid als Radikalbildner, Zirkoniumoxid als Röntgenkontrastmittel und das Antibiotikum Gentamin. Die flüssige Komponente besteht aus dem Monomer Methylmethacrylat (MMA) und einem Aktivator. Chlorophyllzusätze dienen zur optischen (grünen) Markierung des Knochenzements im Operationsgebiet. (Genaue Zusammensetzung siehe Tabelle 3-2) (Mechanische Eigenschaften siehe [8])

Tabelle 3-2: Zusammensetzung der pulverförmigen Komponente (links) und der flüssigen Komponente (rechts) des Knochenzements Palamed® G (Fa. Biomet-Merck) [11]

Bestandteile des Pulvers	Anteil in Gew.-%	Bestandteile der Flüssigkeit	Anteil in Gew.-%
Poly(methylacrylat, methylmethacrylat)	85,22 %	Methylmethacrylat	97,98 %
monoklines Zirkonium(IV)-oxid (Röntgenkontrastmittel)	11,75 %	N,N-Dimethyl-p-toluidin (Reaktionsbeschleuniger)	2,02 %
Gentamicinsulfat (enthält das Antibiotikum Gentamin)	2,05 %		
Dibenzoylperoxid (radikalischer Katalysator)	0,98 %		

Die Polymerisation des PMMA erfolgt mittels radikalischer Polymerisation.

Das Initiatorsystem besteht aus dem Dibenzoylperoxid (DBP) im Pulver und dem N,N-Dimethyl-p-toluidin (DmpT) in der Flüssigkeit. Schon bei Raumtemperatur bilden sich in diesem System Radikale, um die Polymerisation zu starten, weshalb zur Lagerung des Knochenzements es notwendig ist, die Katalysatorbestandteile getrennt in Pulver und Knochenzement unterzubringen.

Für den Polymerisationsstart addiert sich das Benzoylradikal an die C=C-Doppelbindung eines MMA-Moleküls. Das entstehende Methylmethacrylat-Radikal kann sich an eine C=C-Doppelbindung eines weiteren MMA-Moleküls lagern usw. (Siehe Abbildung 3-3)

Durch die große Anzahl an polymerisationsauslösenden Radikalen entstehen eine Vielzahl an blitzschnell wachsenden PMMA-Ketten mit einem Molgewicht von 100.000-1.000.000 g/mol oder mehr. Die Reaktion ist stark exotherm, pro Mol MMA wird eine Energie von 52 kJ freigesetzt. [8]

Des Weiteren ist die Reaktion sehr temperaturabhängig, je höher die Umgebungstemperatur ist, desto schneller erfolgt die Polymerisation.

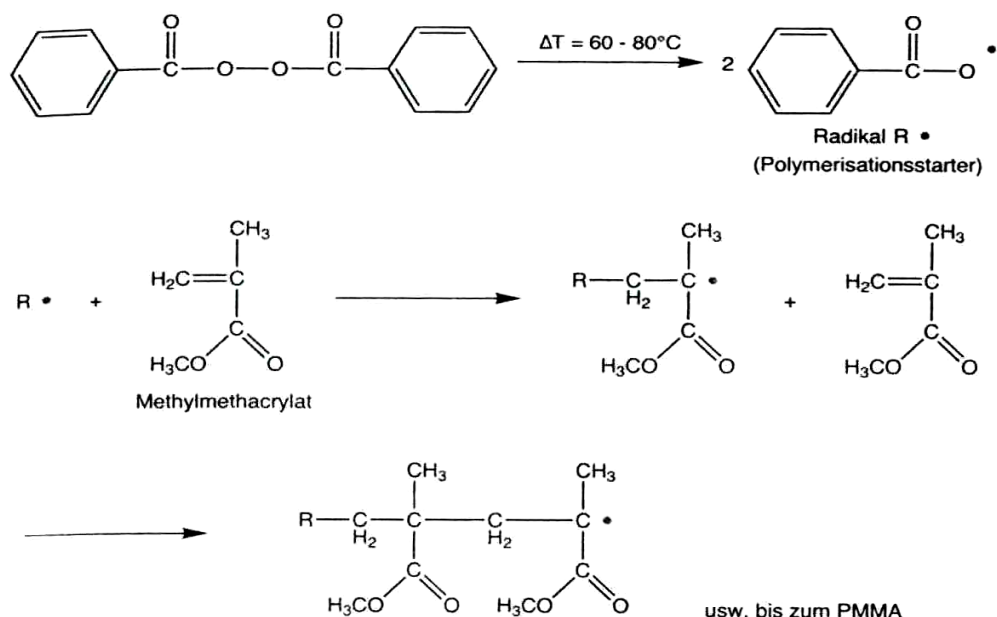


Abb. 3-3: Kettenbildung (radikalische Polymerisation) bei PMMA-Knochenzemente [8]

3.2 Silanhaftvermittler - Silicer®

Silanisierung ist ein Verfahren, das u.a. die chemische Bindung zwischen Keramik und Kunststoff ermöglicht. Die größte Anwendung des Verfahrens besteht derzeit in der Zahnmedizin zur Restauration von Keramik-Verblendungen.

Silane sind organische Siliziumverbindungen, die kurze Kohlenwasserstoffreste mit reaktiven Doppelbindungen enthalten, welche an den Kunststoff anpolymerisieren können, während die Silantriolgruppen mit dem Siliziumoxid unter Bildung von Si-O-Brücken reagieren. (Siehe Abbildung 3-4) [36]

Die in der Zahnmedizin eingesetzten Glaskeramiken enthalten einen Anteil von über 50 % an SiO_2 (Siliziumoxid). Die chemische Bindung zum Silan ist aber auch bei anderen Oxidkeramiken denkbar [35]. In dieser Arbeit soll aus diesem Grund sowohl die Verbindung des Silans zur Al_2O_3 -Keramik als auch zu Al_2O_3 -Keramik mit angelagerten SiO_2 -Partikeln untersucht werden. (Siehe Kapitel 3.4).

Der hier verwendete Silanhaftvermittler Silicer®, bestehend aus Propylalkohol und Silanen, der Firma Heraeus-Kulzer GmbH & Co. KG aus Wehrheim wird zur oralen Wiederherstellung von Keramik-Restaurationen innerhalb des Silistor®-Verfahrens eingesetzt [33, 34]. Dabei wird die keramische Oberfläche angeschliffen, danach der Silanhaftvermittler und ein Bonding aufgetragen, anschließend die Microglass-Composite-Schicht appliziert. Der Silanhaftvermittler soll eine chemische Bindung zwischen der Keramiksicht und dem Bonding, eine organische Monomermischung, bilden.

3.3 SiO_2 -Lösung Lithosol 1530® für Silikatisierung

Um bei der Silanisierung Si-O-Si - Verbindungen (siehe Abbildung 3-4) als chemische Bindung zur Keramik zu erhalten, muss auf die Oberfläche der Al_2O_3 -Keramik SiO_2 -Partikel aufgebracht werden. Dieser Vorgang sollte nach dem Sintern erfolgen, damit die SiO_2 -Partikel nur an der Oberfläche angelagert werden und nicht in das Bauteil eindringen können und die spezifischen Eigenschaften der ZPTA-Keramik verändern. Die SiO_2 -Partikel müssen außerdem dauerhaft in die Keramikoberfläche eingebunden werden, um nicht bei einer Silanisierung und nachfolgender Zementierung mit Knochenzement bei einer Zugbelastung von der Keramikoberfläche abzureißen.

Für die Silikatisierung wird die 30%ige kolloidale SiO_2 -Lösung Lithosol 1530® der Firma Tschimmer&Schwarz aus Lahnstein verwendet. Lithosol 1530® wurde mit destilliertem Wasser verdünnt, um eine 3%ige SiO_2 -Lösung zu erhalten.

4. Methoden

4.1 Oberflächenbehandlung der Proben

Die Keramikplättchen haben einen Durchmesser von 21,2 mm und eine Höhe von 5,3 mm. Alle Proben wurden bei 1400°C für 52 h gesintert.

Für den Vergleich der Haftzugfestigkeiten zu dem Verbund Titanlegierung / Knochenzement wurden Stempel mit einem Durchmesser von 20 mm aus der Titan-Aluminium-Vanadium-Legierung TiAl6V4 verwendet.

Die Tabellen 4-1a,b und 4-2a,b sollen die mechanischen Oberflächenbehandlungen und die daraus resultierende mögliche Verbesserung der Haftzugfestigkeit erläutern.

Abbildung 4-1 zeigt Fotos der mechanisch erzeugten Oberflächenstrukturen.

Tabelle 4-1a: Beschreibung der mechanischen Oberflächenbehandlungen von BIOLOX® *delta*

Keramik- oberfläche	Vorgang
unbehandelt / as fired	Die Plättchen wurden im Grünzustand abgedreht und ohne weitere Behandlung gesintert.
poliert	Die gesinterten (unbehandelten) Plättchen wurden erst geläppt und dann mit einer Polierfilzscheibe poliert.
sandgestrahlt (vor Sintern)	Im Grünzustand wurden die Plättchen mit Edelkorund (Korngröße 0,25 - 0,5 mm) mit einem Strahldruck von 7 bar im Abstand von ca. 2 cm zur Düse in einem Winkel von 90° für etwa 10 s bestraht, danach gesintert.
sandgestrahlt (nach Sintern)	Die gesinterten Plättchen wurden unter den gleichen Bedingungen wie zuvor beschrieben sandgestrahlt.
beschichtet mit Keramik- Schlicker	Feiner Keramikstaub (BIOLOX® <i>delta</i>) wurde mit destilliertem Wasser zu einem streichfähigen Schlicker angerührt, mit einem Pinsel auf die Plättchen im Grünzustand aufgetragen und danach gesintert.
mit Drehrillen	Im Grünzustand wurden 5 kreisrunde zentrierte Rillen (Hartzustand: Tiefe: 0,3 mm, Breite: 0,5 mm, Abstand: 1,6 mm) in die Plättchen gedreht, danach gesintert.
mit Spiralrillen	Durch schnelles Herausfahren des Drehmeisels beim Drehen wurden Spiralrillen im Grünzustand erzeugt (Hartzustand: Tiefe: 0,1 mm, Breite: 0,5 mm, Abstand: 1 mm), danach gesintert.
Waffelstruktur	Die Waffelstruktur wurde im Grünzustand der Plättchen durch Herausfräsen von senkrecht zueinander stehenden Rillen erzeugt (Hartzustand: Noppengröße: 1,8 mm x 1,8 mm, Noppentiefe: 0,4 mm), danach gesintert
mit Bohrungen	Im Grünzustand wurden 21 Bohrungen in die Plättchen gebohrt (Hartzustand: Durchmesser: 1,7 mm, Tiefe: 1,2 mm, Abstand: 3,4 mm), danach gesintert

Tabelle 4-1b: Beschreibung der mechanischen Oberflächenbehandlungen von TiAl6V4

TiAl6V4-Oberfläche	Vorgang
glatt	Die Oberfläche der Stempel wurde plangedreht und nicht weiter behandelt.
sandgestrahlt	Nach dem Plandrehen wurde die Oberfläche der Stempel mit Edelmetall (Korngröße: 0,25 - 0,5 mm) mit einem Strahldruck von 7 bar im Abstand von ca. 2 cm zur Düse in einem Winkel von 90° für etwa 10 s bestrahit.

Tabelle 4-2a: Theorie für eine mögliche Verbesserung der Haftzugfestigkeiten durch die Oberflächenbehandlungen an BIOLOX® delta

Keramikoberfläche	Theorie für eine mögliche Verbesserung der Haftzugfestigkeit:
unbehandelt / as fired	Referenz
poliert	Durch die Verkleinerung der Oberfläche stehen weniger Verankerungspunkte zur Verfügung -> mögliche Verschlechterung der Haftzugfestigkeit
sandgestrahlt (vor Sintern)	Das Sandstrahlen vergrößert einerseits die Oberfläche andererseits können Hinterschneidungen erzeugt werden, in denen sich der Knochenzement verankern kann.
sandgestrahlt (nach Sintern)	Nach dem Sintern erzeugt das Sandstrahlen denselben Effekt wie zuvor beschrieben. Durch die erhöhte Festigkeit des gesinterten Werkstoffs kann im Vergleich zum Sandstrahlen vor dem Sintern weniger Material abgetragen werden.
beschichtet mit Keramik-Schlicker	Durch die Beschichtung sollen kleine Poren erzeugt werden, in die sich der Knochenzement besser verankern kann.
mit Drehrillen	Durch die Vergrößerung der Oberfläche sollen mehr Verankerungspunkte für den Knochenzement an der Probe geschaffen werden. Zusätzlich werden Flächen senkrecht zur Zugrichtung erzeugt, an denen Scherkräfte auftreten, die außerdem zur Verbundhaftung beitragen.
mit Spirallinien	
Waffelstruktur	
mit Bohrungen	

Tabelle 4-2b: Theorie für eine mögliche Verbesserung der Haftzugfestigkeiten durch die Oberflächenbehandlungen an TiAl6V4

TiAl6V4-Oberfläche	Theorie für eine mögliche Verbesserung der Haftzugfestigkeit:
glatt	Referenz für TiAl6V4
sandgestrahlt	Das Sandstrahlen hat den selben Effekt wie bei Keramik: Es vergrößert zum einen die Oberfläche, zum anderen können Hinterschneidungen erzeugt werden, in denen sich der Knochenzement verankern kann.

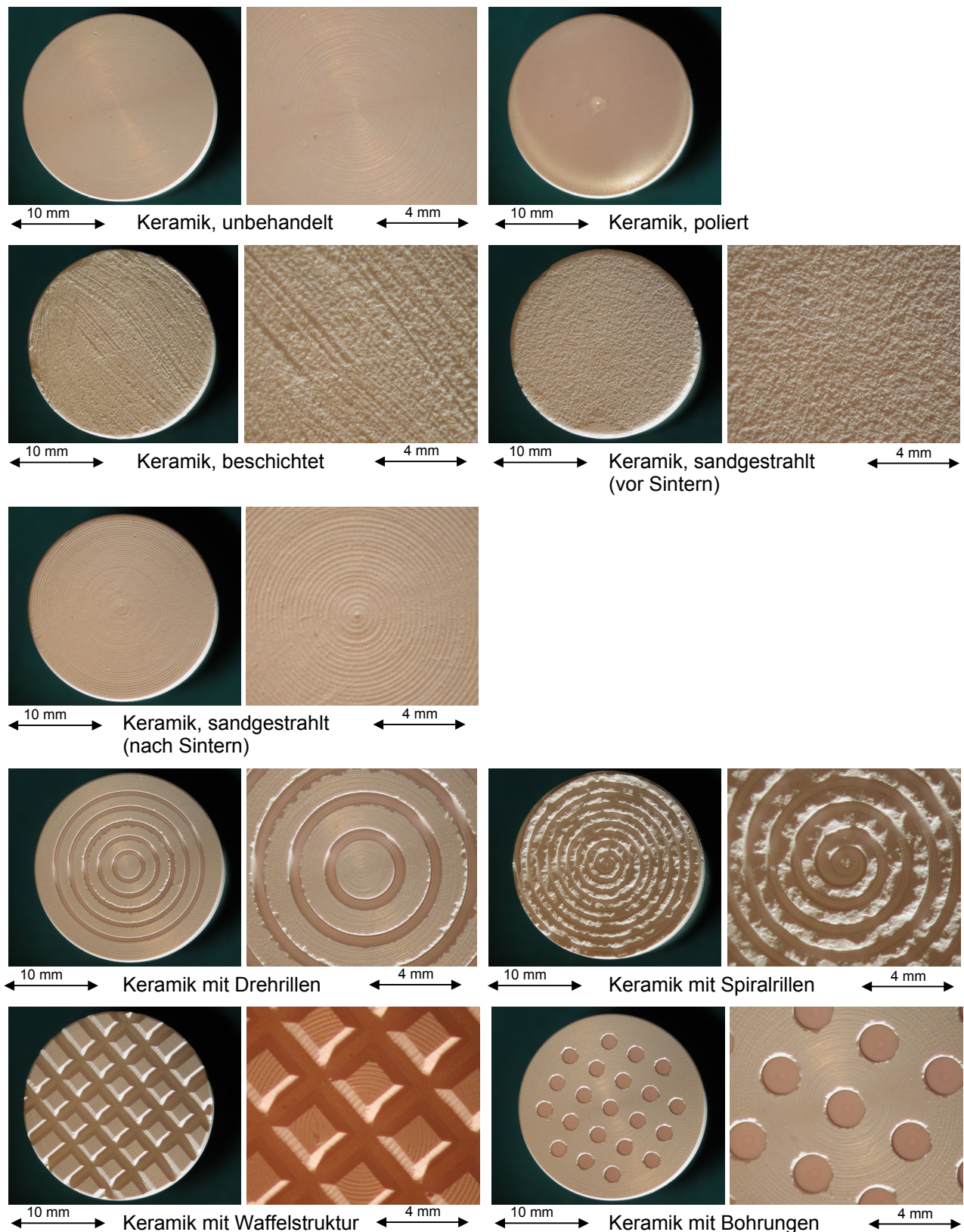


Abbildung 4-1: Oberflächenstrukturen der Probeplättchen aus BIOLOX® *delta*

Zum Entfetten und Reinigen wurden die Proben in einer Waschstrasse mit drei Becken, bestehend aus einem Ultraschallreinigungsbecken und zwei folgenden Spülbecken mit Wasser, gereinigt. Als Ultraschallreinigungsmittel wurde Alsar (enthält Kaliumhydroxid) der Firma Alsa Chemie aus Bad Friedrichshall verwendet.

Die Silanisierung erfolgte an unbehandelten, polierten und nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikproben, um den Einfluss der Silanisierung auf die Haftzugfestigkeit bei verschiedenen Rauigkeiten zu testen.

Die gesinterten Plättchen wurden kurz vor dem Verkleben mit Knochenzement mit einem Pinsel mit dem Silanhaftvermittler Silicer® dünn bestrichen. Vor dem Auftrag des Knochenzements wurden die bestrichenen Plättchen etwa 2 min lang bei Umgebungsbedingungen getrocknet.

Aufgrund der Bildung von chemischen Bindungen zwischen Al_2O_3 -Keramik und Knochenzement durch den Silanhaftvermittler ist eine Steigerung der Verbundhaftung zu erwarten.

Die Silikatisierung und folgende Silanisierung erfolgte nur an unbehandelten Keramikproben. Dafür wurden die gesinterten Keramikplättchen mit der verdünnten 3%igen SiO_2 -Lösung Litosol 1530® mit einem Pinsel dünn bestrichen und bei 1000°C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen ließ sich auf der Oberfläche der Plättchen eine glänzende Schicht feststellen, die sich auch nicht durch einen Reinigungsvorgang im Ultraschallbad entfernen ließ.

Durch Aufbringen von SiO_2 -Partikel auf die ZPTA-Keramikoberfläche soll die Fähigkeit des Silanhaftvermittlers, sich chemisch an die Keramik zu binden, zusätzlich verbessert werden.

4.2 Mikroskopie / Rauigkeitsmessung / REM

Die Probenoberflächen wurden mit dem Stereomikroskop Wild M650T der Firma Wild aus Heerbrugg in 6- und 25-facher Vergrößerung mit Hilfe einer Digitalkamera aufgenommen.

Die Rauigkeiten (Mittenrauhtiefe R_a , Rauhtiefe R_z und maximale Rauhtiefe R_{max} nach DIN 4768) der unbehandelten, sandgestrahlten (vor und nach dem Sintern), beschichteten und polierten Keramikproben sowie die der glatten und sandgestrahlten TiAl6V4-Proben wurden mit dem Oberflächenmessgerät Perthometer S8P der Perthen GmbH gemessen.

In 30- bis 3000-facher Vergrößerung wurden Bilder der Bruchfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) S-4700 der Firma Hitachi aufgenommen.

4.3 Klebevorgang und Auslagerung

Für die Stirnzugprüfung ist es von essentieller Bedeutung, dass die zwei miteinander zementierten Probepfättchen zentriert und planparallel zueinander ausgerichtet sind, damit die aufgebrachte Zugkraft senkrecht auf die gesamte Pfättchenfläche wirken kann und keine zusätzlichen Scherkräfte auftreten. Desweiteren ist es wichtig, dass die Zementdicke immer exakt konstant gehalten wird, da wie bei allen Klebungen die Dicke der Klebschicht erheblichen Einfluss auf die Haftzugfestigkeit hat. (Siehe Kapitel 6.1)

Um zuvor genannte Bedingungen zu erfüllen, wurden die Keramikplättchen im ersten Schritt auf Stahlstempel (für die Auslagerung auf TiAl6V4-Stempel) mit dem Kleber Ultrabond 100® der Firma HTK, Hamburg geklebt (siehe Abbildung 4-2). Um auch hier eine zentrische Ausrichtung der Keramikplättchen zu den Stahlstempel zu garantieren, wurde die in Abbildung 4-3 dargestellte Vorrichtung verwendet. Es befindet sich nur jeweils zwischen der Grenzfläche Keramikplättchen /

Stahlstempel Klebstoff, die Grenzfläche Keramik / Keramik bleibt unbeeinflusst. Mit Hilfe von Hülsen und durch die Hebel aufgebrachte Kraft lassen sich die Keramikplättchen zentriert auf die Stahlstempel kleben. Zur Aushärtung des Klebstoffs wurde die gesamte Vorrichtung bei 160°C für 1 h in einen Ofen gestellt.



Abb. 4-2: auf Stahlstempel aufgeklebtes Keramikplättchen

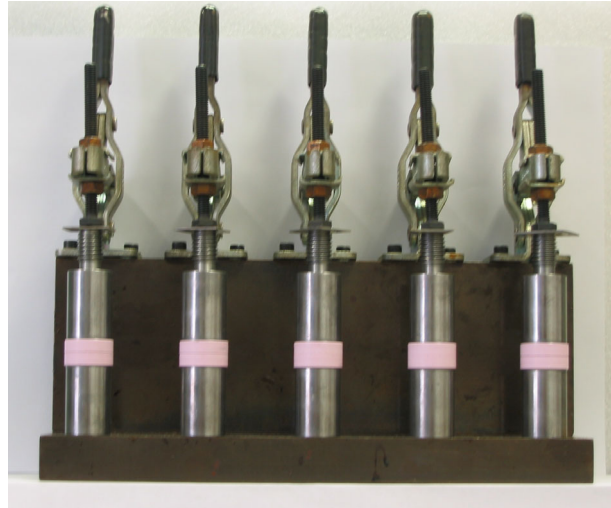


Abb. 4-3: Ultrabond-Klebevorrichtung

Der Knochenzement (Palamed® G) wurde von Hand angerührt. Das Mischungsverhältnis PMMA-Pulver zur Monomerflüssigkeit betrug 2:1 (auf 11,23 g Pulver kamen 5 ml Flüssigkeit).

Um den Eintrag von Luft beim Anmischen so gering wie möglich zu halten, wurde zum einen eine abgerundete Kunststoffschüssel und ein Rührstab mit kreisrunden Querschnitt verwendet. Zum anderen wurden sowohl das Pulver als auch die Flüssigkeit auf 4°C im Kühlschrank vorgekühlt. Bei einer Temperatur von 4°C ist das Knochenzementgemisch anfangs sehr niederviskos, wodurch die durch das Umrühren eingetragenen Luftbläschen besser entweichen können. [11]

Beim Anrühren wurde außerdem darauf geachtet, dass keine schlagenden Bewegungen gemacht wurden und der Rührstab immer am Gefäßboden blieb.

Um eine noch geringere Porosität zu erhalten, ist es möglich, den Knochenzement unter Vakuum anzumischen, was im Rahmen dieser Arbeit aber nicht untersucht wurde.

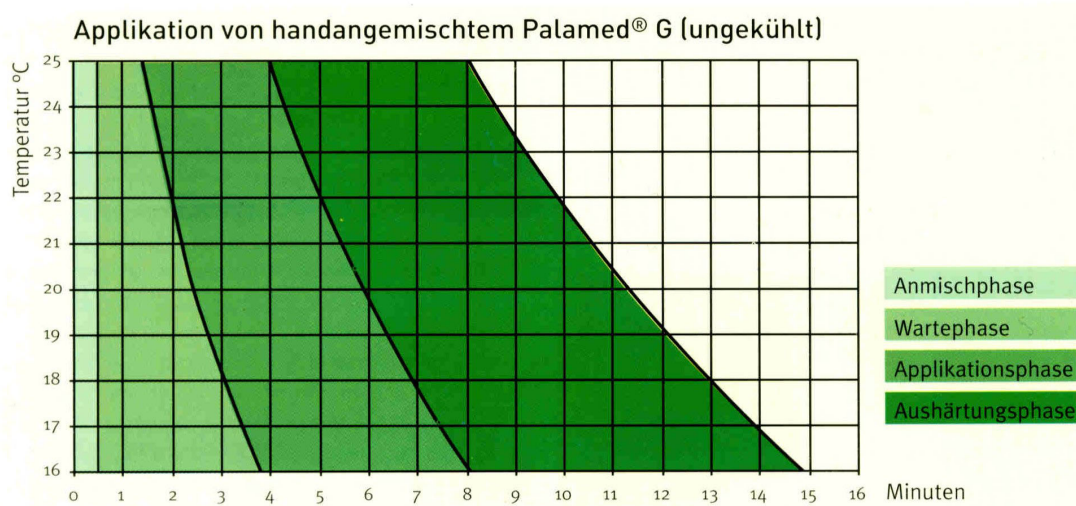


Abb. 4-4: Applikationsphasen von handangemischtem Palamed® G (ungekühlt) [37]

Die Aushärtung des Knochenzements wird in die Phasen Anmischphase, Wartephase, Applikationsphase und Aushärtungsphase unterteilt. Durch die Kühlung auf 4 °C verschieben sich die Phasen (bis auf die Anmischphase) zu noch größeren Zeiten hin. Bei diesen Versuchen wurde der Knochenzement innerhalb der ersten 30 s angerührt und ohne Wartephase innerhalb der ersten 5 min appliziert. (Siehe Abbildung 4-4)

Zur Knochenzementklebung wurde die Vorrichtung, abgebildet in Abbildung 4-5, verwendet. Die Spalthöhe lässt sich vor der Klebung fest einstellen. Beide Keramikseiten wurden kurz vor der Klebung mit Aceton entfettet und dann mit Knochenzement bestrichen. Auch hier wird die Parallelität der Klebeflächen durch Hülsen sichergestellt, die während der Aushärtung des Knochenzements die Stempel fixieren (siehe Abbildung 4-6). Die überquellenden Knochenzementreste werden vor der kompletten Aushärtung entfernt, um sicherzustellen, dass der zylindrische Teil der Probe frei von Knochenzement ist und so keinen Einfluss auf die Festigkeitswerte ausübt.



Abb. 4-5: Knochenzementklebevorrichtung, oben rechts: obere Stempel, oben links: untere Stempel, unten: gesamte Vorrichtung mit paarweise zementierten Stempeln

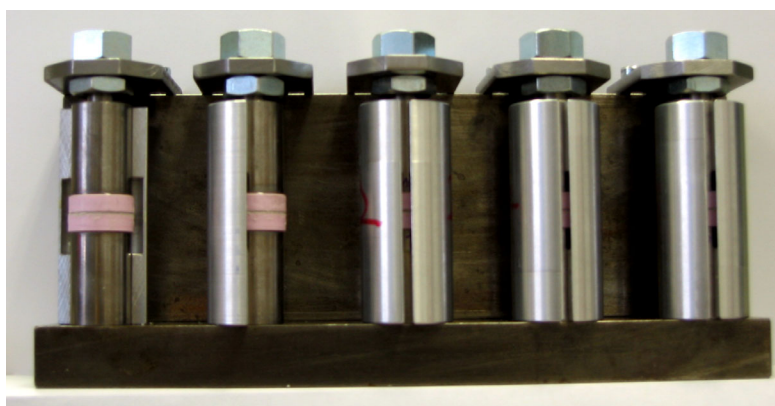


Abb. 4-6: Knochenzementklebevorrichtung mit Hülsen



Abb. 4-7: mit Knochenzement verklebtes Stempelpaar

Die Zugprüfung erfolgte immer einen Tag nach der Zementierung, um eine vollständige Aushärtung zu gewährleisten. (Ausgehärtetes Stempelpaar: siehe Abbildung 4-7)

Die Keramikprobeplättchen für die Auslagerung wurden mit TiAl6V4-Stempel verklebt und nach Aufbringen des Knochenzements für 30, 60 und 80 Tage in physiologischer Kochsalzlösung (Isotonische Natriumchlorid-Lösung DeltaSelect® der Firma DeltaSelect GmbH, Pfullingen) bei einer Temperatur von 37°C im Wasserbad eingelegt. In Tabelle 4-3 ist die Übersicht der ausgelagerten Proben aufgezeigt.

Tabelle 4-3: Übersicht der ausgelagerten Proben aus BIOLOX® *delta*

Oberfläche	Auslagerungszeit [Tage]	Theoretisch möglicher Einfluss der Auslagerung auf die Haftzugfestigkeit
unbehandelt	30, 60, 80	Durch das Eindringen der physiologischen Kochsalzlösung kann der Verbund von Knochenzement zu Keramik geschwächt werden.
unbehandelt + silanisiert	30, 60, 80	Die durch die Silanisierung entstandene chemische Bindung bewirkt einen hydrolysebeständigen Verbund zwischen Keramik und Knochenzement.
mit Drehrillen	30	Die makroskopisch aufgebrauchten Strukturen können das Eindringen des Wassers und den damit verbundenen Abfall der Verbundhaftung verzögern oder evtl. verhindern.

Die TiAl6V4-Stempel wurden mit dem selben System mit Knochenzement verklebt (siehe Abbildungen 4-8 und 4-9). Eine Auslagerung wurde hier nicht vorgenommen.

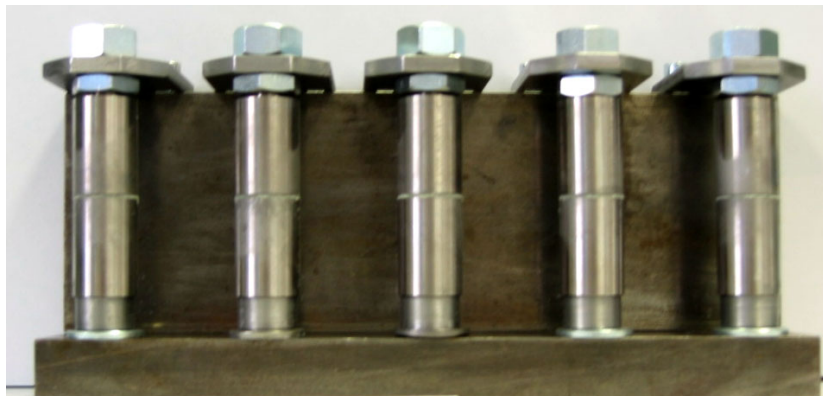


Abb. 4-8: Knochenzementklebevorrichtung für TiAl6V4



Abb. 4-9: zementierter TiAl6V4-Stempel

Der Einfluss der Zementschichtdicke wurde gesondert untersucht, für alle anderen Versuche wurde eine Dicke von 0,7 mm gewählt.

4.4 Stirnzugprüfung

Die in der Norm DIN EN 582 („Ermittlung der Haftzugfestigkeit - Thermisches Spritzen“) beschriebene Stirnzugprüfung bestimmt die Schichtfestigkeit und gibt Aufschluss über die Haftung zwischen Spritzschicht und Grundwerkstoff. Hierbei wird für die Stirnzugprüfung das Probenteil mit

der zu prüfenden Beschichtung mit einem Abziehkörper verklebt. Aufgrund des ähnlichen Versuchsaufbaus in dieser Arbeit kann die Stirnzugprüfung in Anlehnung an diese Norm erfolgen.

Für die Haftzugprüfung wurde die Zugprüfmaschine Instron 8561 der Firma Instron Wolpert GmbH, Ludwigshafen verwendet. Alle Proben wurden in einer kardianischen Aufhängung mit einer Gewindeinspannvorrichtung momentfrei eingespannt, um eine einachsige, senkrecht zur beklebten Stirnseite wirkende und gleichmäßig über den Querschnitt verteilte Zugbeanspruchung zu gewährleisten. Mit einer Kraftmessdose im Messbereich von 0-25 kN, nach Klasse 1 der DIN EN ISO 750-1 kalibriert, wurden die Proben gleichmäßig sowie stoßfrei bis zum Bruch belastet. (Siehe Abbildung 4-8)

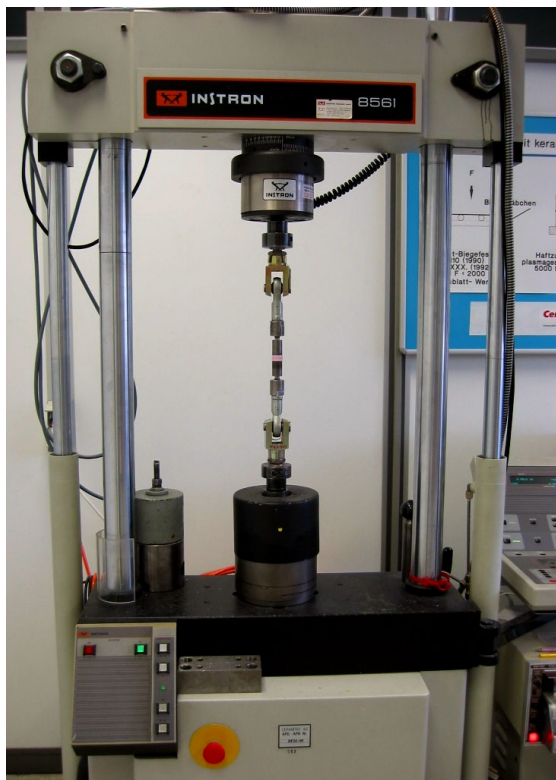


Abb. 4-8: links: Instron-Zugprüfmaschine mit eingespannter Probe, rechts: Ausschnitt

Die Haftzugfestigkeit ist der Quotient der gemessenen Kraft F_{Zug} und der geklebten Fläche. (Siehe Gleichung 4-1)

$$\sigma_{\text{Haft}} = \frac{F_{\text{Zug}}}{\frac{\pi}{4} \cdot (d_{\text{Plättchen}})^2} \quad (4-1)$$

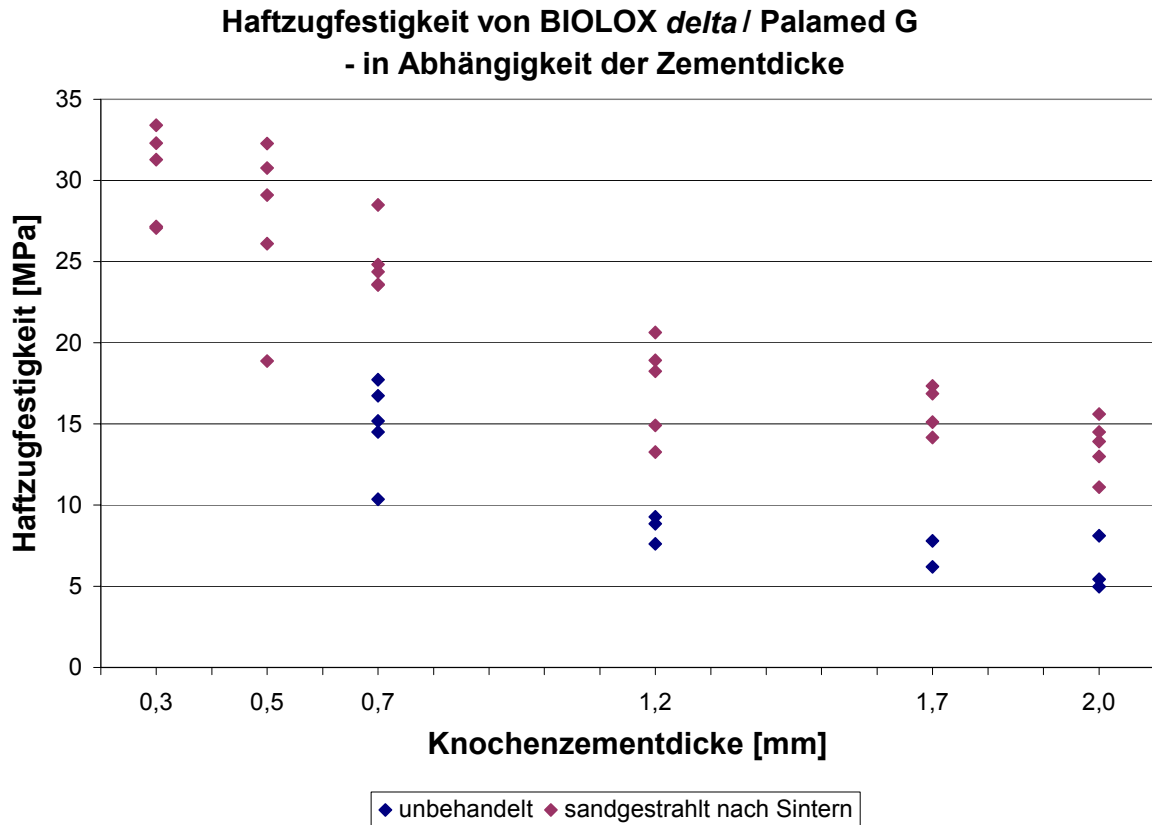
mit σ_{Haft} : Haftzugfestigkeit in [MPa]
 F_{Zug} : maximal erreichte Haftzugkraft beim Bruch in [N]
 $d_{\text{Plättchen}}$: Durchmesser des Plättchens bzw. der beklebten Fläche in [mm]

Die Anzahl der geprüften Prüfkörperpaare beträgt für jeden Zustand mindestens fünf, um einen repräsentativen Mittelwert sicherzustellen.

5. Ergebnisse

In den folgenden Diagrammen und Tabellen sind alle Ergebnisse der Haftzugprüfung und der Rauigkeitsmessung dargestellt.

5.1 Untersuchung der Knochenzementdicke

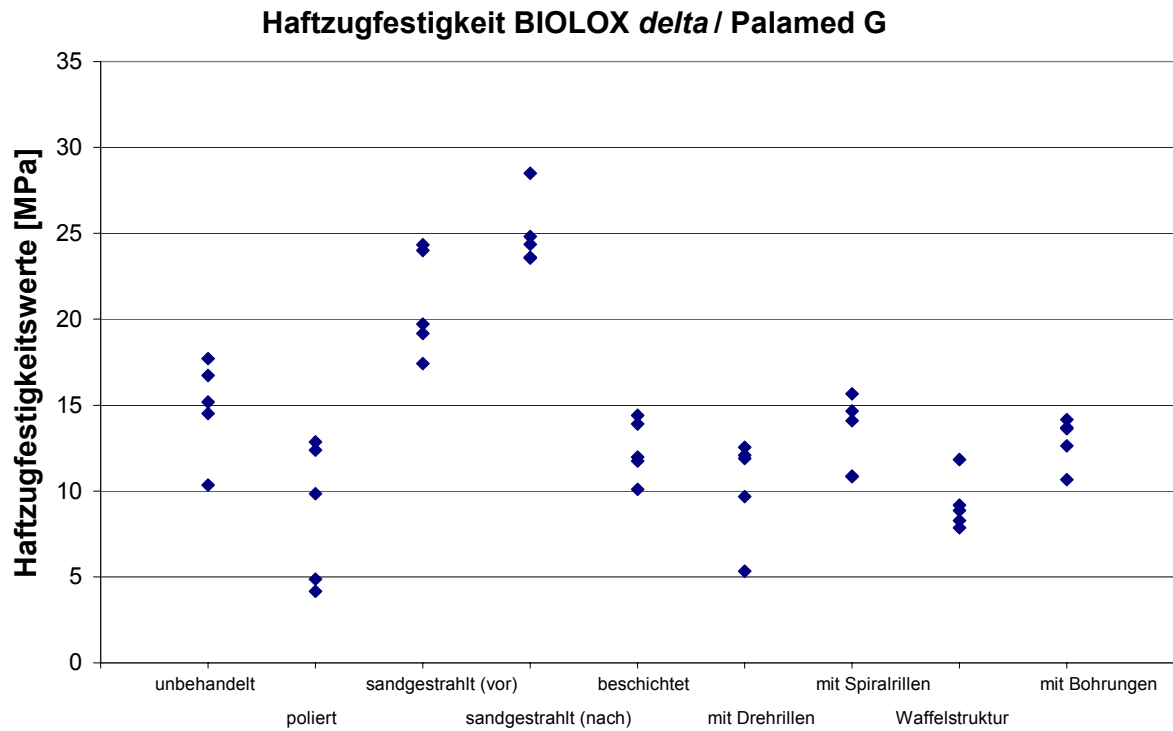


Keramik, unbehandelt	
Zementdicke [mm]	Haftzugfestigkeit [MPa]
0,7	14,51
0,7	10,35
0,7	17,71
0,7	15,18
0,7	16,73
1,2	9,29
1,2	8,86
1,2	7,62
1,7	7,78
1,7	6,20
2,0	5,43
2,0	8,11
2,0	4,98

Keramik, sandgestrahlt nach Sintern			
Zementdicke [mm]	Haftzugfestigkeit [MPa]	Zementdicke [mm]	Haftzugfestigkeit [MPa]
0,3	33,40	1,2	20,64
0,3	27,16	1,2	14,91
0,3	32,30	1,2	18,91
0,3	27,07	1,2	18,25
0,3	31,28	1,2	13,26
0,5	26,10	1,7	17,35
0,5	18,87	1,7	14,16
0,5	32,27	1,7	16,86
0,5	30,77	1,7	15,12
0,5	29,09	2,0	15,61
0,7	24,36	2,0	13,92
0,7	23,56	2,0	13,00
0,7	23,60	2,0	14,50
0,7	28,50	2,0	11,11
0,7	24,83		

Diagramm 5-1:
Haftzugfestigkeiten für den Verbund BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit unbehandelten und nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikoberflächen in Abhängigkeit der Knochenzementdicke

5.2 Einfluss der Keramikoberflächenstrukturen

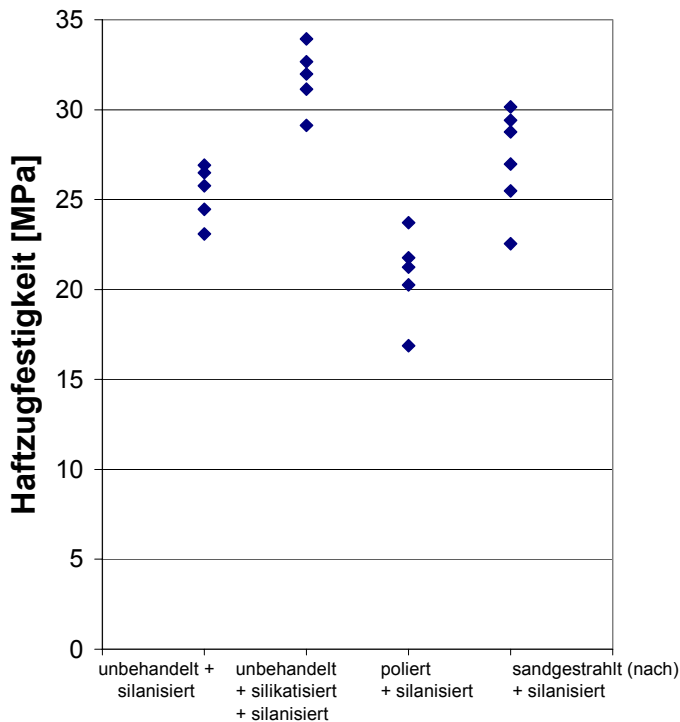


Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]	Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]	Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]
unbehandelt	14,51	sandgestrahlt nach Sintern	24,36	mit Spiralrillen	10,88
	10,35		23,56		14,65
	17,71		23,60		15,65
	15,18		28,50		14,09
	16,73		24,83		10,82
poliert	12,86	beschichtet mit Keramik - Schlicker	11,75	Waffelstruktur	11,84
	4,88		10,09		8,86
	12,38		14,41		9,18
	9,85		11,98		8,28
	4,17		13,91		7,87
sandgestrahlt vor Sintern	24,33	mit Drehrillen	12,09	mit Bohrungen	12,64
	24,00		12,55		13,63
	19,18		9,69		14,15
	19,71		11,90		13,69
	17,42		5,33		10,66

Diagramm 5-2: Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit mechanisch aufgebracht Oberflächenstrukturen mit einer Zementdicke von 0,7 mm

5.3 Einfluss der Silanisierung / Silikatisierung

Haftzugfestigkeit BIOLOX *delta* / Palamed G

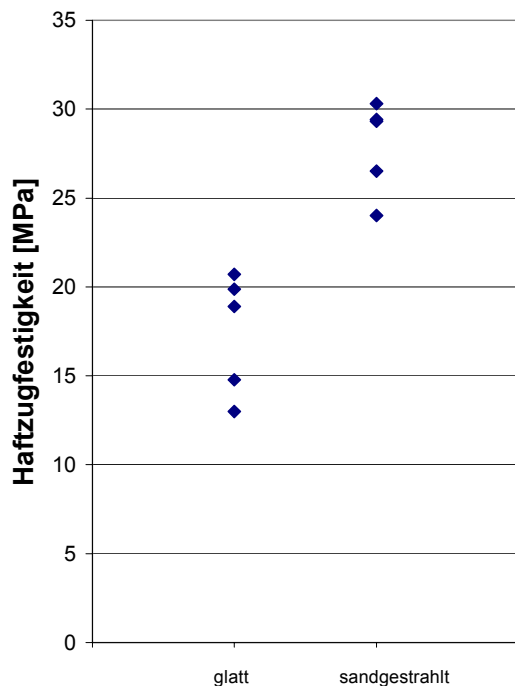


Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]
unbehandelt + silanisiert	23,09
	24,46
	26,91
	25,76
	26,49
unbehandelt + silikatisiert + silanisiert	33,94
	31,98
	32,66
	31,13
	29,12
poliert + silanisiert	23,72
	16,87
	20,26
	21,77
	21,25
sandgestrahlt (nach Sintern) + silanisiert	22,54
	29,41
	30,14
	28,75
	25,48
	26,98

Diagramm 5-3: Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit silanisierten bzw. silikatisierten Oberflächen, Zementdicke: 0,7 mm

5.4 Haftzugfestigkeiten von TiAl6V4 / Palamed® G

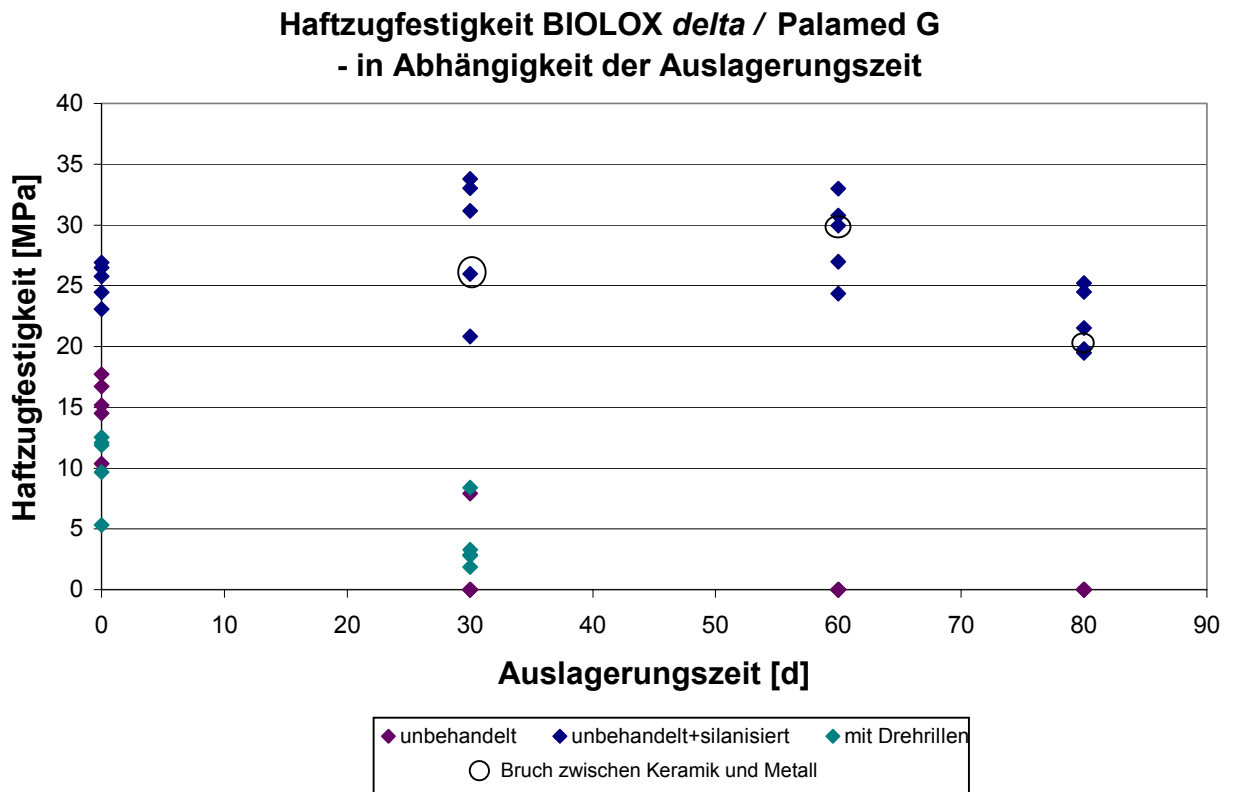
Haftzugfestigkeit TiAl6V4 / Palamed G



Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]
glatt	20,70
	14,77
	18,91
	19,88
	12,99
sandgestrahlt	30,32
	29,32
	29,42
	26,51
	24,02

Diagramm 5-4: Haftzugfestigkeiten für TiAl6V4 / Palamed® G mit verschiedenen Oberflächenrauigkeiten, Zementdicke: 0,7mm

5.5 Ergebnisse der Auslagerung



30 d		60 d		80 d	
Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]	Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]	Oberfläche	Haftzugfestigkeit [MPa]
unbehandelt	7,90	unbehandelt	0,00	unbehandelt	0,00
	0,00		0,00		0,00
	0,00		0,00		0,00
	0,00		0,00		0,00
	0,00		0,00		0,00
unbehandelt + silanisiert	25,96	unbehandelt + silanisiert	26,98	unbehandelt + silanisiert	25,21
	33,03		32,98		19,80
	20,82		30,79		24,49
	31,16		29,94		19,47
	33,80		24,35		21,50
mit Drehrillen	3,29				
	8,41				
	1,85				
	2,81				
	2,86				

Diagramm 5-5:
Haftzugfestigkeitswerte für BIOLOX® *delta* / Palamed® G nach der Auslagerung in physiologischer Kochsalzlösung bei 37 °C, Zementdicke: 0,7 mm
mit blau bzw. Kreis markiert: Bruch erfolgte nicht an der Grenzschicht zum Knochenzement, sondern zwischen Keramikplättchen und Metallstempel

5.6 Ergebnisse der Rauheitsmessung

Tabelle 5-6:
Rauheitswerte der Oberflächen von BIOLOX® *delta*- und TiAl6V4-Proben

Oberfläche	Mittenrauhwert R_a	Rauhtiefe R_z	max. Rauhtiefe R_{max}
Keramik, unbehandelt	0,41	3,58	5,39
	0,29	2,21	3,31
	0,29	1,90	2,45
	0,62	4,04	5,57
	0,37	2,40	3,08
Keramik, poliert	0,03	0,24	0,29
	0,04	0,28	0,35
	0,04	0,35	0,45
	0,04	0,26	0,34
	0,05	0,38	0,42
Keramik, sandgestrahlt (vor Sintern)	3,92	19,57	24,33
	4,20	23,92	30,28
	3,73	21,24	29,27
	3,43	16,93	19,33
	4,10	20,50	25,44
Keramik, sandgestrahlt (nach Sintern)	1,34	6,50	7,17
	0,89	4,61	7,31
	0,82	4,14	5,39
	1,02	4,98	7,87
	0,90	5,07	7,98
Keramik, beschichtet	4,28	19,84	21,92
	2,98	15,60	25,83
	2,54	13,75	16,15
	2,91	14,53	15,83
	3,01	15,75	19,07
Titan, glatt	0,21	1,29	1,38
	0,17	1,08	1,23
	0,26	1,66	2,38
	0,23	1,38	1,51
	0,28	1,64	2,03
Titan, sandgestrahlt	1,12	7,72	9,18
	0,89	5,85	6,92
	0,90	6,42	7,31
	1,05	7,11	8,82
	1,00	6,66	8,37

6. Auswertung und Diskussion

Bei der Auswertung der Ergebnisse der Stirnzugprüfung wurden - wenn nicht anders angegeben - immer alle fünf Haftzugfestigkeitswerte zur Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung miteinbezogen.

6.1 Einfluss der Zementdicke

In der Hüftendoprothetik sollte die Dicke des Knochenzementmantels beim Einzementieren des Hüftschafes 2 mm nicht unterschreiten, da sich beim Einströmen in den Femurmarkraum vermehrt Luftblasen im Knochenzement bilden können und damit die Festigkeit mindern. [38]

In die Knieendoprothetik wird jedoch der Knochenzement in die Zementtaschen der Femur- und Tibiakomponente und am entgegengesetzten Knochenteil aufgestrichen, so dass die oben beschriebenen Einströmeffekte hier nicht auftreten können. Die Zementtaschen der heutigen Knieendoprothesen weisen eine Tiefe von 0,7 bis 1,5 mm auf.

Da weder in der Literatur noch vom Hersteller der Einfluss der Knochenzementdicke auf die Haftzugfestigkeit beschrieben ist, wurde in dieser Arbeit Zementdicken von 0,7 mm bis 2,0 mm an unbehandelten und von 0,3 mm bis 2,0 mm an nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikproben untersucht.

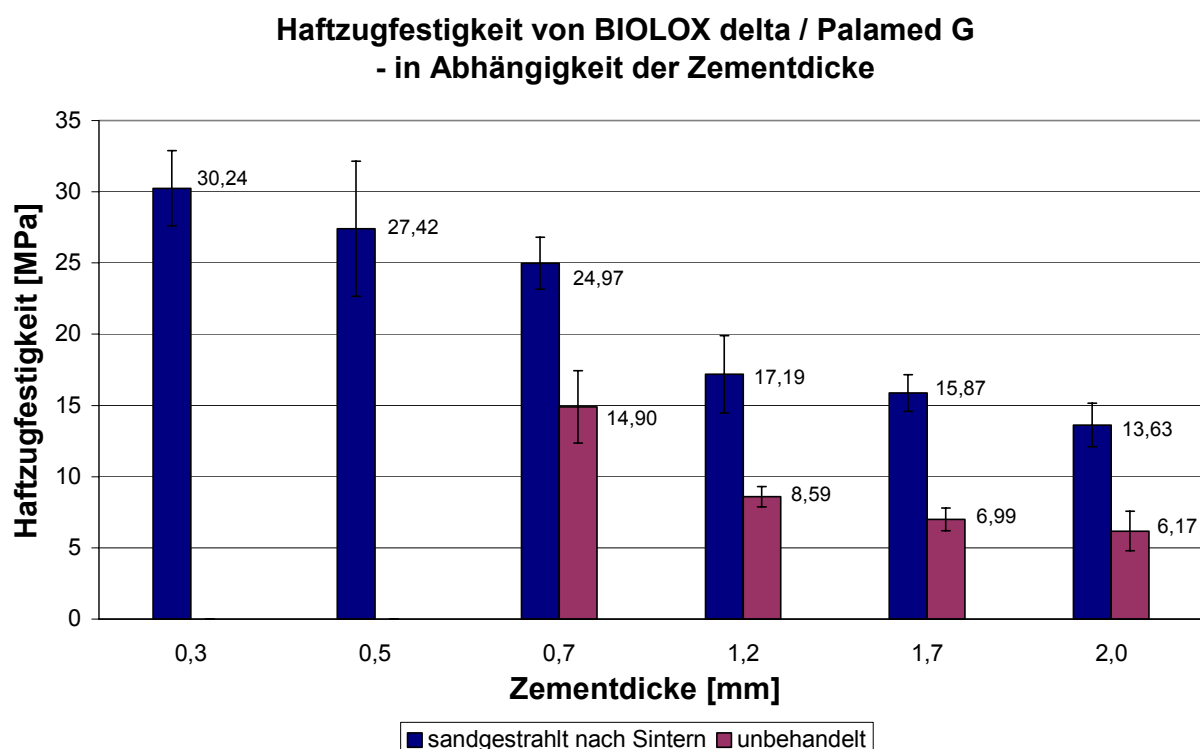


Diagramm 6-1: Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit unbehandelten und nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikoberflächen in Abhängigkeit der Knochenzementdicke

Bei beiden Versuchsreihen kann man ein deutliches Ansteigen der Haftzugfestigkeit mit abnehmender Knochenzementdicke erkennen (siehe Diagramm 6-1). Bei den sandgestrahlten Keramikproben erhöht sich die Haftzugfestigkeit von 13,63 MPa (SD: $\pm 1,52$ MPa) bei einer Zementdicke von 2,0 mm auf 30,24 MPa (SD: $\pm 2,64$ MPa) bei 0,3 mm. Die unbehandelten

Keramikproben erreichen die Haftzugfestigkeiten von 6,17 MPa (SD: $\pm 1,38$ MPa) bei 2,0 mm und 14,90 MPa (SD: $\pm 2,54$ MPa) bei 0,7 mm. Es erfolgte immer ein Adhäsionsbruch in der Grenzschicht zur Keramik.

Da auch bei technischen Klebungen in den meisten Fällen eine dünnere Klebschicht die bessere Haftfestigkeit vorweist, kann der Einfluss der Zementdicke mit ähnlichen Faktoren zusammenhängen, die auch im Bereich der Klebungen angeführt werden. [21]

Ein von der Zementdicke ausgehender und die Haftfestigkeit beeinflussender Faktor ist das Auftreten von Schrumpfungsspannungen und Inhomogenitäten, hervorgerufen durch die vermehrte Schrumpfung bei dickeren Zementschichten. Die Schrumpfung entsteht durch die Volumenverringering als Folge der höheren Dichte des ausgehärtenden Knochenzements gegenüber der Dichte des Gemischs aus Polymerpulver und Monomer. Das flüssige MMA-Monomer schrumpft bei der Polymerisation um etwa 20%, bei einem Mischungsverhältnis im Knochenzement von 1/3 flüssigem Monomer und 2/3 Pulver beträgt die theoretische Schrumpfung noch ca. 8%. Laborversuche zeigten jedoch, dass handangerührter Knochenzement um etwa 2,5% schrumpft. [7, 41]

Durch die Behinderung des Schrumpfungsvorgangs durch die zwei starren, der Zementschrumpfung nicht nachgebenden Keramikplättchen bildet sich ein Spannungszustand in der Zementschicht aus. Das Wachstum, die Anordnung und die gegenseitige Annäherung der Makromoleküle erfolgt zu Beginn der Reaktion regellos, wird jedoch gegen Ende der Aushärtung durch die ansteigende Viskosität der Zementschicht behindert, so dass es zu Verspannungen kommt. In einer größeren Zementschicht kommt es zu einer höheren Schrumpfungsrates und damit zu größeren Verspannungen, wodurch ein Bruch schon bei niedrigerer Zugkraft erfolgt.

Des Weiteren erzeugt die Schrumpfung Inhomogenitäten, die bei einer größeren Zementdicke vermehrt auftreten und dadurch eine schlechtere Verbundhaftung hervorrufen.

Die Auswirkungen der Schrumpfung könnten bei der Zementierung durch ein Aushärten unter Druck eventuell verringert werden. Da bei diesem Versuchsaufbau die Zementdicke festeingestellt wurde und auch kein Nachrutschen der Stempel während des Klebens mit Knochenzement möglich war, müssen hierbei die Einflüsse der Schrumpfung berücksichtigt werden.

Ein weiterer beeinflussender Faktor ist das Verhältnis der Bereiche, in denen Adhäsions- und Kohäsionskräfte wirken. Im Kohäsionsbereich der Zementschicht wird ein Volumenelement, wenn es durch eine in x-Richtung wirkenden Kraft gedehnt wird, in der y- und z-Richtung eingeschnürt. In der Adhäsionsschicht wird diese Querkontraktion jedoch durch die Haftungskräfte zwischen Knochenzement und der im Vergleich dazu starren Keramik behindert. Mit steigender Zementdicke nimmt nun der relative Anteil des für die Haftzugfestigkeit maßgeblichen Adhäsionsbereich ab und der des Kohäsionsbereichs zu, wodurch die Haftzugfestigkeit des gesamten Verbunds abnimmt.

In Bild 6-1 ist die Abhängigkeit der Klebfestigkeit von der Klebschichtdicke nach [21] dargestellt. Die gemessenen Haftzugfestigkeiten würden im Bereich Ende 2 und 3 liegen, wobei der Bereich 3

im Fall der Haftung mit Knochenzement noch bis zu größeren Schichtdicken reicht, da bei 0,5 mm in diesen Versuchen noch keine Endfestigkeit festzustellen ist.

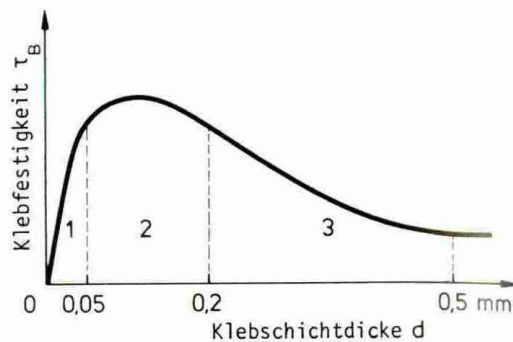


Bild 6-1: Abhängigkeit der Klebfestigkeit von der Klebschichtdicke aus [21]

Die folgenden Versuchsreihen wurde eine Zementdicke von 0,7 mm gewählt, um einerseits noch eine möglichst gute Haftzugfestigkeit zu erhalten, aber dennoch im Bereich der Zementtaschentiefe der heutigen Knieprothesen zu bleiben.

Zementtaschen mit einer Tiefe von unter 0,7 mm wären diesen Ergebnissen zufolge für die Verbundhaftung günstiger, würden bei der Operation aber eine deutlich höhere Präzision bei der Bearbeitung des Femur- und Tibiaknochens erfordern, um über die gesamte zementierte Fläche die Zementdicke konstant zu halten.

6.2 Einfluss der Oberflächenstrukturen

Diagramm 6-2 zeigt die Auswertung der Ergebnisse der Stirnzugprüfung der Verbunde BIOLOX® *delta* / Palamed® G und TiAl6V4 / Palamed® G mit mechanisch aufgebracht Oberflächenstrukturen. Die polierten Keramikprobe stellt mit einer Haftzugfestigkeit von 8,83 MPa (SD: $\pm 3,67$ MPa) die schlechteste Verbundhaftung zum Knochenzement dar. Die makroskopisch groben Strukturen auf der Keramikoberfläche (Waffelstruktur, mit Drehrillen, mit Bohrungen und mit Spiralrillen) sowie die mit Keramikslicker beschichtete Probe liegen mit einer Haftzugfestigkeit von 9,21 MPa (SD: $\pm 1,39$ MPa) bis 13,22 MPa (SD: $\pm 2,00$ MPa) unter der Verbundfestigkeit der unbehandelten Keramikproben mit 14,90 MPa (SD: $\pm 2,54$ MPa). Verbesserungen wurden mit den sowohl vor als auch nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikproben (20,93 MPa (SD: $\pm 2,75$ MPa) und 24,97 MPa (SD: $\pm 1,83$ MPa)) erzielt. Der Vergleich mit der Verbundfestigkeit von TiAl6V4 / Knochenzement zeigt, dass die Haftzugfestigkeiten etwas höher als die des Verbunds Keramik / Knochenzement liegen. Auch hier erlangten die sandgestrahlten TiAl6V4-Proben höhere Haftzugfestigkeiten (27,92 MPa (SD: $\pm 2,33$ MPa)) als die glatten TiAl6V4-Proben (17,45 MPa (SD: $\pm 3,02$ MPa)). Bei allen Proben lag ein Adhäsionsbruch vor, das heißt der Bruch erfolgte an der Grenzfläche von Keramik bzw. TiAl6V4 zum Knochenzement.

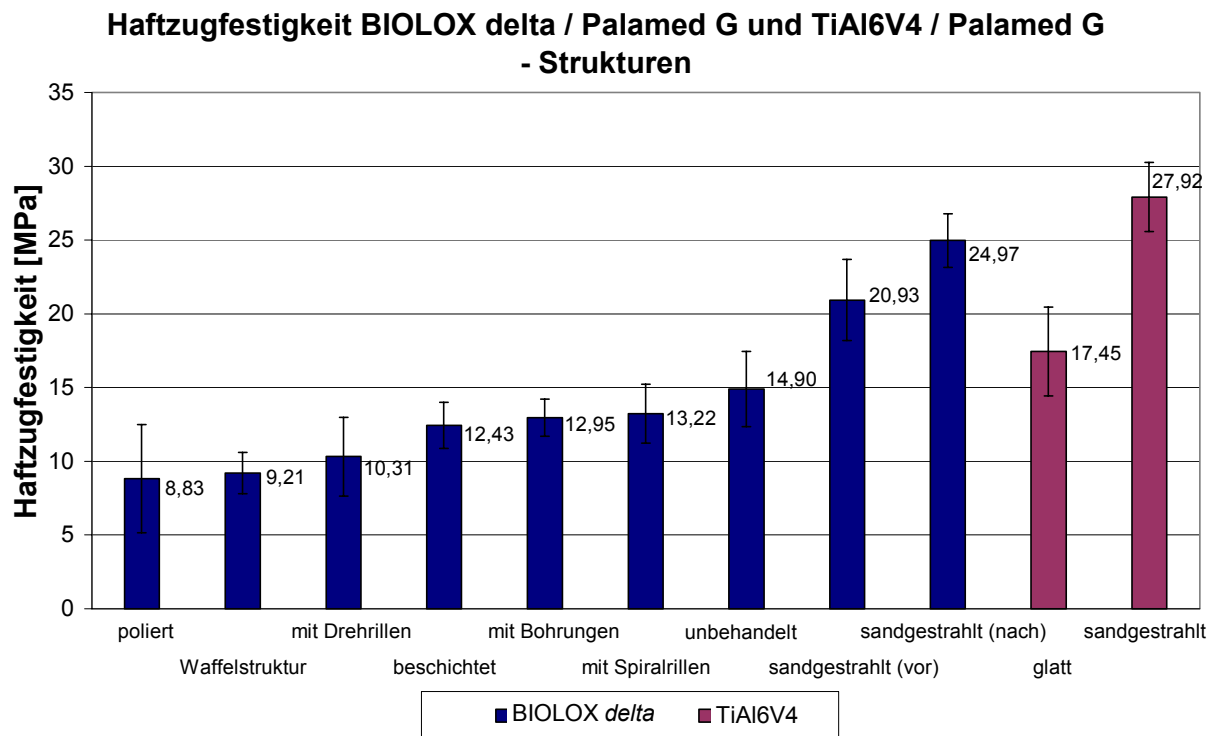


Diagramm 6-2: Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G und TiAl6V4 / Palamed® G mit mechanisch aufgebracht Oberflächenstrukturen mit einer Zementdicke von 0,7 mm

Bei den makroskopisch groben Strukturen auf der Keramikoberfläche (Waffelstruktur, mit Drehrillen, mit Bohrungen und mit Spiralrillen) kann trotz der durch die Strukturen bewirkten Oberflächenvergrößerung keine Verbesserung der Haftzugfestigkeit im Vergleich zur unbehandelten Probe festgestellt werden. Die Festigkeitswerte befinden sich sogar etwas unterhalb der Werte der unbehandelten Probe.

In den Bildern 6-2 bis 6-5 lässt sich erkennen, dass der Knochenzement die Keramikoberfläche sehr gut benetzt und auch in die Strukturen eindringen kann, da die Strukturen vom Knochenzement abgebildet werden. Demzufolge können die schlechten Haftfestigkeiten nicht auf ein Mangel an Benetzungsfähigkeit des Knochenzements zurückgeführt werden.

Da jedoch wie zuvor erklärt, die Zementdicke einen signifikanten Einfluss auf die Haftfestigkeit ausübt, könnte der Festigkeitsabfall in der vergrößerten Zementdicke innerhalb der Strukturen begründet liegen. Die „Berge“ der Strukturen haben zueinander jeweils eine Zementdicke von 0,7 mm, die „Täler“ jedoch eine deutlich dickere Zementschicht.

Ein weiterer festigkeitsvermindernder Faktor besteht in der Kerbempfindlichkeit des doch relativ spröden Knochenzements. Durch die starken Querschnittsänderungen in der ausgehärteten Knochenzementschicht entsteht eine Kerbwirkung, die die Verbundhaftung schwächt.

Die Haftzugfestigkeitswerte von den Keramikoberflächen mit Bohrungen und mit Spiralrillen weisen in dieser Gruppe die höchsten Werte auf. Die Bohrungen sind fast vollständig mit Knochenzement ausgefüllt, wobei teilweise der Zement ganz herausgezogen wurde und teilweise auch abgebrochen ist, so dass durch das Auftreten von Scherspannungen an den Innenflächen der Bohrungen eine geringe Haftfestigkeitssteigerung erreicht werden konnte. Allerdings konnten die Bohrungen durch den Einschluss von Luft nicht immer voll ausgefüllt werden. Die Oberfläche der

Spiralrillen wird bei die Erzeugung der Rillen deutlich rauher, mit der Folge, dass sich der Knochenzement dort besser verankern kann und somit die Verbundhaftung verbessert.



Bild 6-2:
Bruchflächen von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
Keramikoberfläche mit Drehrillen

Bild 6-3:
Bruchflächen von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
Keramikoberfläche mit Spiralrillen

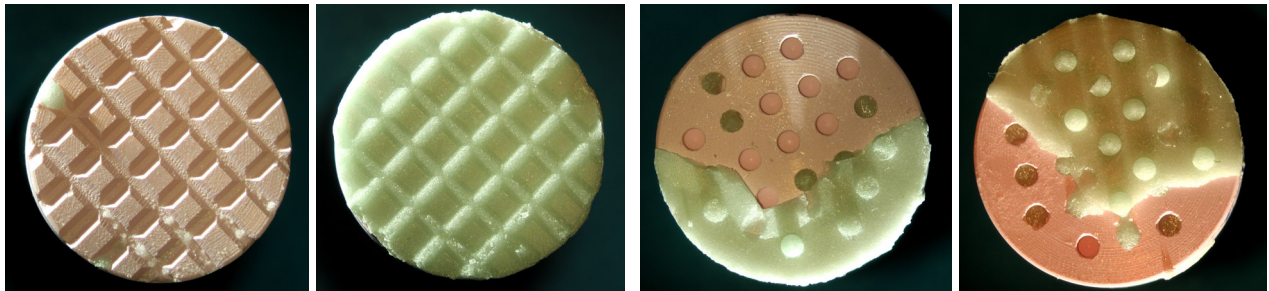


Bild 6-4:
Bruchflächen von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
Keramikoberfläche mit Waffelstruktur

Bild 6-5:
Bruchflächen von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
Keramikoberfläche mit Bohrungen

Die niedrige Haftzugfestigkeit der mit Keramikschricker beschichteten Keramikprobe zeigt, dass sich hier wie zuvor angenommen keine Poren in der aufgetragenen Schicht gebildet haben, in die der Knochenzement hätte eindringen können, um sich dort zu verankern. Außerdem wurde die Festigkeit der Keramikoberfläche durch das während dem Beschichten eindringende Wasser herabgesetzt, so dass es bei einigen Proben zu Ausbrüchen an der Keramik kam (siehe Bild 6-6).



Bild 6-6:
Bruchflächen von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
beschichtete Keramikoberfläche mit Ausbrüchen

Bild 6-7:
Bruchflächen von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
vor dem Sintern sandgestrahlte Keramikoberfläche

Die Haftzugfestigkeit der polierten Keramikproben ist wie angenommen deutlich geringer als die der unbehandelten Keramikprobe. Dies liegt einerseits begründet in der kleineren realen Oberfläche der polierten Keramikprobe, wodurch die Anzahl von möglichen Verankerungspunkten des Knochenzements an die Keramik sinkt. Andererseits ist auch eine mechanische Verklammerung der Knochenzements bei der polierten Keramikoberfläche

aufgrund der geringeren Rauigkeit (Mittenrauhwert von $0,04 \mu\text{m}$, Rauhtiefe von $0,302 \mu\text{m}$) kaum möglich.

Da allerdings eine -wenn auch geringe- Verbundhaftung vorliegt, müssen nicht nur mechanische sondern auch spezifische Adhäsionskräfte zur Verbundhaftung von Keramik und Knochenzement beitragen, was auch die Tatsache bestätigt, dass Knochenzementrückstände auf der Bruchfläche der polierten Keramikoberfläche zu erkennen sind. (Siehe Bild 6-10)

Die signifikante Steigerung der Haftzugfestigkeit bei den sandgestrahlten sowohl Keramik- als auch TiAl6V4-Proben lässt sich zum einen durch die Oberflächenvergrößerung und damit vermehrten Verankerungspunkten des Knochenzements erklären. Zum anderen reißen beim Sandstrahlen die energiegeladenen Sandkörner ganze Korngruppen aus der Oberfläche heraus und erzeugen dadurch kleine Hinterschneidungen, in die sich der Knochenzement verklammern kann und somit die Verbundhaftung zur Keramik bzw. zur Titanlegierung verbessert.

Erfolgt das Sandstrahlen vor dem Sintern, erreicht man auf Grund der niedrigeren Festigkeit des Grünlings eine viel höhere Rauigkeit als bei der gesinterten Probe (nach dem Sintern sandgestrahlt: Mittenrauhwert von $0,994 \mu\text{m}$, Rauhtiefe von $5,06 \mu\text{m}$, vor dem Sintern sandgestrahlt: Mittenrauhwert von $3,876 \mu\text{m}$, Rauhtiefe von $20,432 \mu\text{m}$). Doch trotz der geringeren Rauigkeit weisen die nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikproben höhere Haftfestigkeitswerte als die vor dem Sintern sandgestrahlten Proben auf. Eine Begründung dafür könnte sein, dass sich beim Sintern scharfe Kanten wieder abrunden und somit die durch das Sandstrahlen entstandenen Hinterschneidungen sich wieder zurückgebildet haben.

Trotz der gesteigerten Festigkeit liegt in beiden Fällen ein Adhäsionsbruch vor. (Siehe Bilder 6-7 und 6-14)

Um die Haftzugfestigkeiten von Keramik / Knochenzement und TiAl6V4 / Knochenzement besser vergleichen zu können, sind in Diagramm 6-3 die Haftzugfestigkeiten über dem Mittenrauhwert R_a aufgetragen.

Sowohl bei der Keramik- als auch bei der Titanlegierungsreihe kann man in Diagramm 6-3 nochmals die Haftfestigkeitssteigerung bei erhöhter Rauigkeit erkennen, wobei die Werte der Titanlegierung etwas über denen der Keramik liegen. Die Adhäsion des Knochenzements zur Titanlegierung scheint nur geringfügig besser zu sein als zur Keramik.

Die Haftzugfestigkeit des Verbunds Titanlegierung / Knochenzement in der Literatur [28] erreichten deutlich höhere Werte (bis 48 MPa , siehe Kapitel 2.3), allerdings betrug die in [28] angegebene Zementdicke nur $50 \mu\text{m}$. Auf Grund der signifikanten Abhängigkeit der Haftzugfestigkeit von der Zementdicke, lassen sich demnach die Ergebnisse nicht direkt vergleichen.

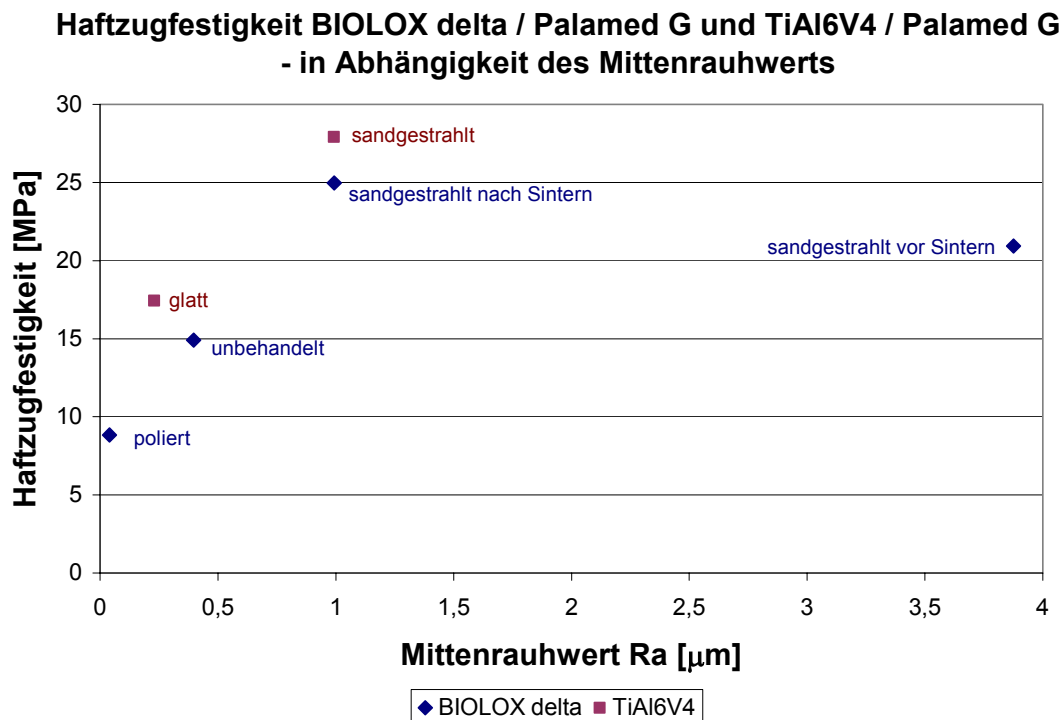


Diagramm 6-3: Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G und TiAl6V4 / Palamed® G in Abhängigkeit des Mittenrauhwerts, Zementdicke: 0,7mm

Insgesamt gesehen scheint das Sandstrahlen bei den mechanisch aufgetragenen Oberflächenstrukturen die beste Verbesserung hinsichtlich der Haftzugfestigkeit zu ergeben. Für keramische Bauteile birgt das Sandstrahlen jedoch eine Gefahr. Die energiegeladenen Sandkörner können das Bauteil durch das Einbringen von kleinen Löchern an der Oberfläche schädigen, da an gefährdeten Stellen bei Belastung eine Kerbwirkung entsteht, die zum Bruch führen kann.

6.3 Einfluss der Silanisierung

Die Silanisierung wurde an polierten, unbehandelten und nach dem Sintern sandgestrahlten Keramikproben untersucht, um die Wirkung des Silanhaftvermittlers an Oberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten zu testen. Die zusätzliche Silikatisierung wurde nur an der unbehandelten Keramikprobe vorgenommen.

Durch die Silanisierung verbessert sich die Haftzugfestigkeit der polierten Probe um mehr als das Doppelte (+135%) von 8,83 MPa (SD: $\pm 3,67$ MPa) auf 20,77 MPa (SD: $\pm 2,25$ MPa). Bei der unbehandelten Probe lässt sich eine Steigerung um 70% von 14,90 MPa (SD: $\pm 2,54$ MPa) auf 25,34 MPa (SD: $\pm 1,40$ MPa) feststellen, wobei durch eine zusätzliche Silikatisierung 31,77 MPa (SD: $\pm 1,61$ MPa) erreicht wird. Bei der nach dem Sintern sandgestrahlten Probe steigt die Haftzugfestigkeit um etwa 10% von 24,97 MPa (SD: $\pm 1,83$ MPa) auf 27,22 MPa (SD: $\pm 2,60$ MPa). (Siehe Diagramm 6-4)

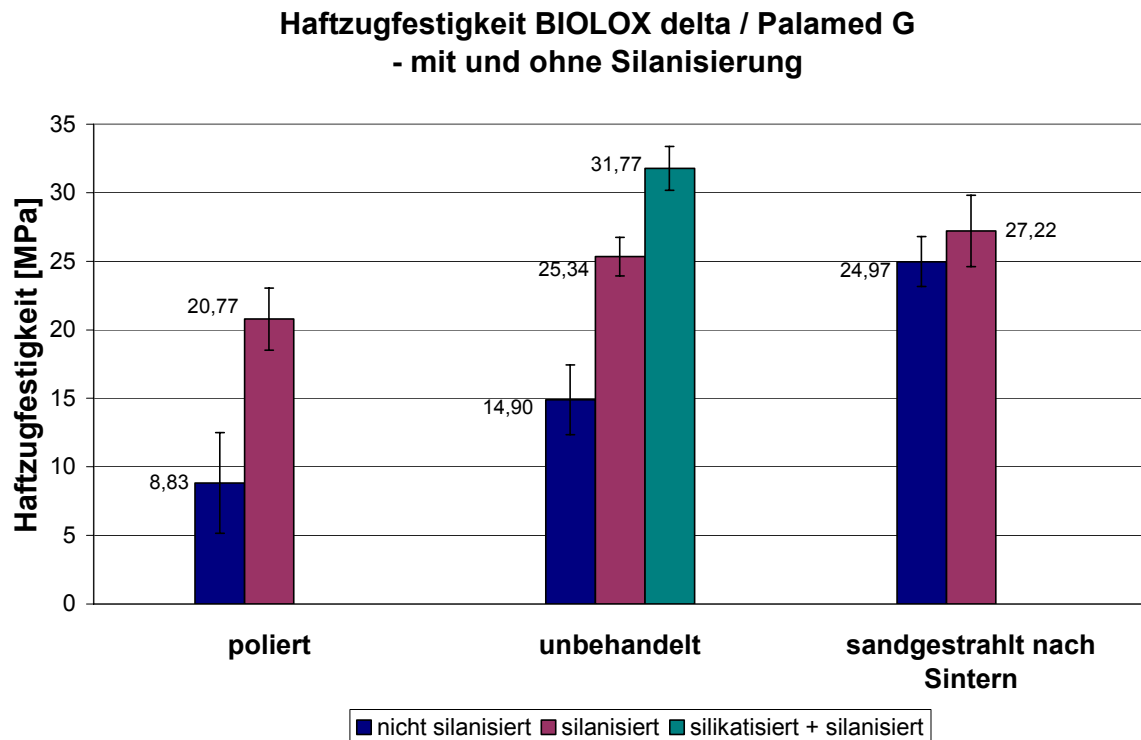


Diagramm 6-4: Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit und ohne Silanisierung, Zementdicke: 0,7mm

Bei allen drei Rauigkeitsstufen lässt sich durch die Silanisierung eine deutliche Verbesserung der Haftzugfestigkeiten feststellen. Folglich trifft das theoretische Modell zu, dass durch den Silanhaftvermittler der Knochenzement chemisch an die Al_2O_3 -Keramik angekoppelt wird (siehe Abbildung 3-3), und bewirkt somit eine Verbesserung der Verbundhaftung.

Der Silanisierungseffekt wirkt sich bei der polierten Probe mit der kleinsten Rauigkeit am meisten und an der nach dem Sintern sandgestrahlten Probe mit der größten Rauigkeit am wenigsten aus, was sich wie folgt erklären lässt:

An der polierten Keramikoberfläche können hauptsächlich spezifische Adhäsionskräfte zur Verbundhaftung beitragen, eine mechanische Verklammerung findet auf Grund der niedrigen Rauigkeit nur bedingt statt. Mit steigender Oberflächenrauigkeit nehmen zwar auch die spezifischen Adhäsionskräfte zu, da durch die Oberflächenvergrößerung mehr Verankerungspunkte geschaffen werden, aber um einiges mehr steigt der Anteil der mechanischen Adhäsion. Die Silanisierung bewirkt durch die Bildung einer chemischen Bindung zwischen den Al_2O_3 -Keramiktteilchen und dem Knochenzement nur eine Verstärkung der spezifischen Adhäsionskräfte, die mechanische Verklammerung wird davon nicht berührt. Deshalb lässt sich durch eine Silanisierung die Haftzugfestigkeit bei der Probe mit dem größten Anteil an spezifischer Adhäsion -der polierten Probe- am meisten steigern.

Auf den Bruchflächen der silaniserten Keramikprobe lassen sich deutlich mehr Knochenzementrückstände als auf den nicht silaniserten Proben erkennen (Bilder 6-10 bis 6-15). An den Bruchflächen lässt sich außerdem bei den unbehandelten silaniserten (Bild 6-13) und nach dem Sintern sandgestrahlten silaniserten Proben (Bild 6-15) ein Mischbruch aus Adhäsions- und

Kohäsionsbruch feststellen, während bei den nicht silanisierten Proben immer ein reiner Adhäsionsbruch vorliegt (Bilder 6-12, 6-14). Dies untermauert die Ergebnisse der Haftzugprüfung, dass die Haftfestigkeit an der Grenzschicht im silanisierten Zustand zugenommen hat.

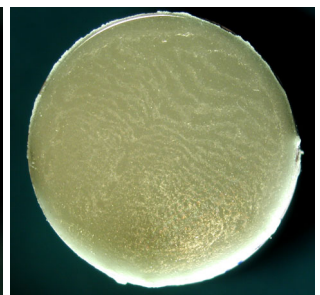
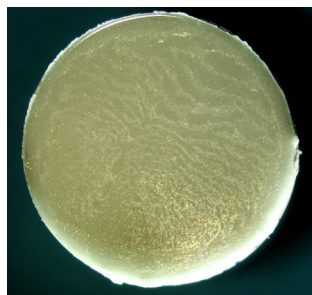


Bild 6-10:
Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
mit polierter Keramikoberfläche

Bild 6-11:
Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
mit polierter und silanisierter Keramikoberfläche

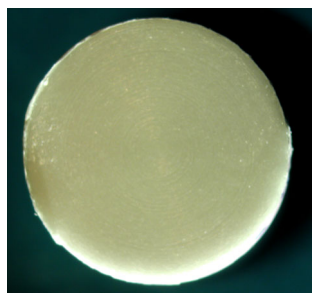


Bild 6-12:
Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
mit unbehauelter Keramikoberfläche

Bild 6-13:
Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
mit unbehauelter u. silnisierter Keramikoberfläche

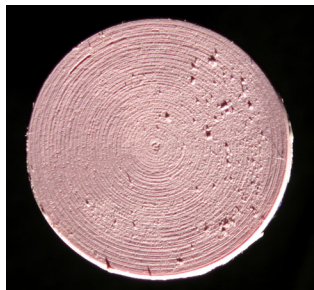


Bild 6-14:
Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
mit nach dem Sintern sandgestrahlter
Keramikoberfläche

Bild 6-15:
Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G,
mit nach dem Sintern sandgestrahlter und
silnisierter Keramikoberfläche

Die besten Haftzugsergebnisse erzielen die unbehauelten Proben, die vor der Silanisierung silikatisiert wurden. Die hohe Haftfestigkeit lässt zum einen darauf schließen, dass eine Silanisierung an einer ZPTA-Keramikoberfläche mit angelagerten SiO_2 -Partikeln besser funktioniert als an der nicht silikatisierten Oberfläche. Das heißt, dass die Silantriolgruppen des Silans mit den SiO_2 -Partikeln eine stärkere chemische Bindung eingehen können als mit den Al_2O_3 -Partikeln. Zum anderen haben sich die SiO_2 -Partikeln dauerhaft mit der ZPTA-Oberfläche verbunden.

In Bild 6-17 lässt sich auch erkennen, dass der Bruch fast vollständig im Knochenzement erfolgte. Dieser Kohäsionsbruch zeigt, dass die Festigkeit in der Grenzschicht die Kohäsion überstiegen hat, das heißt das Festigkeitsmaximum dieses Systems bei der Zementdicke von

0,7 mm ist erreicht worden. Eine weitere Verbesserung der Verbundhaftung lässt sich weiterhin nur noch durch eine Festigkeitssteigerung des Knochenzements erreichen.

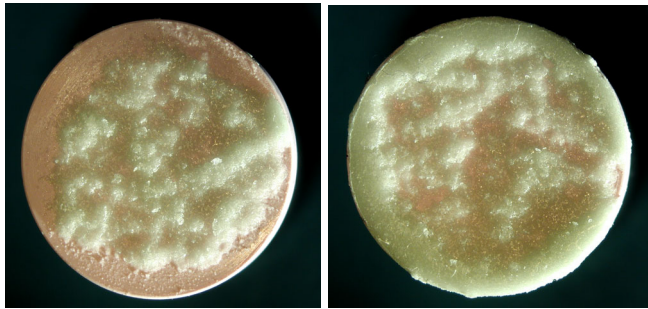


Bild 6-17: Bruchfläche von BIOLOX® *delta* / Palamed® G, mit un behandelter, silikatisierter und silanisierter Keramikoberfläche

6.4 Auslagerung

Es wurden unbehandelte und unbehandelt + silanisierte Keramikproben in physiologischer Kochsalzlösung bei 37°C für 30, 60 und 80 Tage, die mit Drehrillen versehene Keramikproben für 30 Tage ausgelagert. Diagramm 6-5 stellt die Haftzugfestigkeiten in Abhängigkeit der Auslagerungszeit dar.

Dadurch, dass sich bei fast allen Proben auch der Kleber zu den TiAl6V4-Stempeln (Ultrabond 100®) gelöst hat, mussten die Keramikplättchenpaare erneut auf die Stempel aufgeklebt werden. Auf Grund der niedrigen Haftzugfestigkeiten der unbehandelten und mit Drehrillen versehene Keramikproben konnte dafür der Cyanacrylatkleber Scotch-Weld M120 der Firma 3M verwendet werden. Bei den silaniserten Proben wurde mit Knochenzement verklebt, da sämtliche Zweikomponentenkleber die nötige Haftfestigkeit nur bei einer Aushärtung über 100°C aufbringen können, wodurch der Knochenzement zwischen den Keramikplättchen beschädigt würde. (Glasübergangstemperatur für den in Wasser eingelagerten Palamed G: 64°C - Angabe Firma Biomet-Merck)

Bei den unbehandelten Proben hat sich bei (fast) allen Auslagerungsproben der Knochenzement vollständig ohne Einwirkung von äußeren Kräften gelöst. Als Ausnahme lässt sich bei einer Probe bei einer 30-tägigen Auslagerungszeit eine geringe Haftzugfestigkeit von 7,9 MPa feststellen, wodurch ein Mittelwert von 1,58 MPa (SD: $\pm 3,16$ MPa) zu Stande kommt.

Die Haftzugfestigkeit der Proben mit Drehrillen beträgt ohne Auslagerung 10,31 MPa (SD: $\pm 2,68$ MPa), nach einer Auslagerung von 30 Tagen beträgt sie noch 3,84 MPa (SD: $\pm 2,33$ MPa).

Bei der silaniserten Proben wurden für die Berechnung der Haftzugfestigkeit nur vier Werte verwendet. Die restlichen Werte (in Diagramm 5-5 blau bzw. mit Kreis markiert) können nur als Mindestwerte betrachtet werden, da hier der Bruch an dem (mit Knochenzement geklebten) Verbund zwischen den TiAl6V4-Stempeln und den Keramikplättchen und nicht in der zu prüfenden Verbindung erfolgte. Die Haftfestigkeit beträgt bei den silaniserten Proben bei einer 30-tägigen Auslagerung 29,70 MPa (SD: $\pm 5,22$ MPa), nach 60 Tagen Auslagerung 28,56 MPa (SD: $\pm 3,23$ MPa) und nach 80-tägiger Auslagerung 22,67 MPa (SD: $\pm 2,31$ MPa).

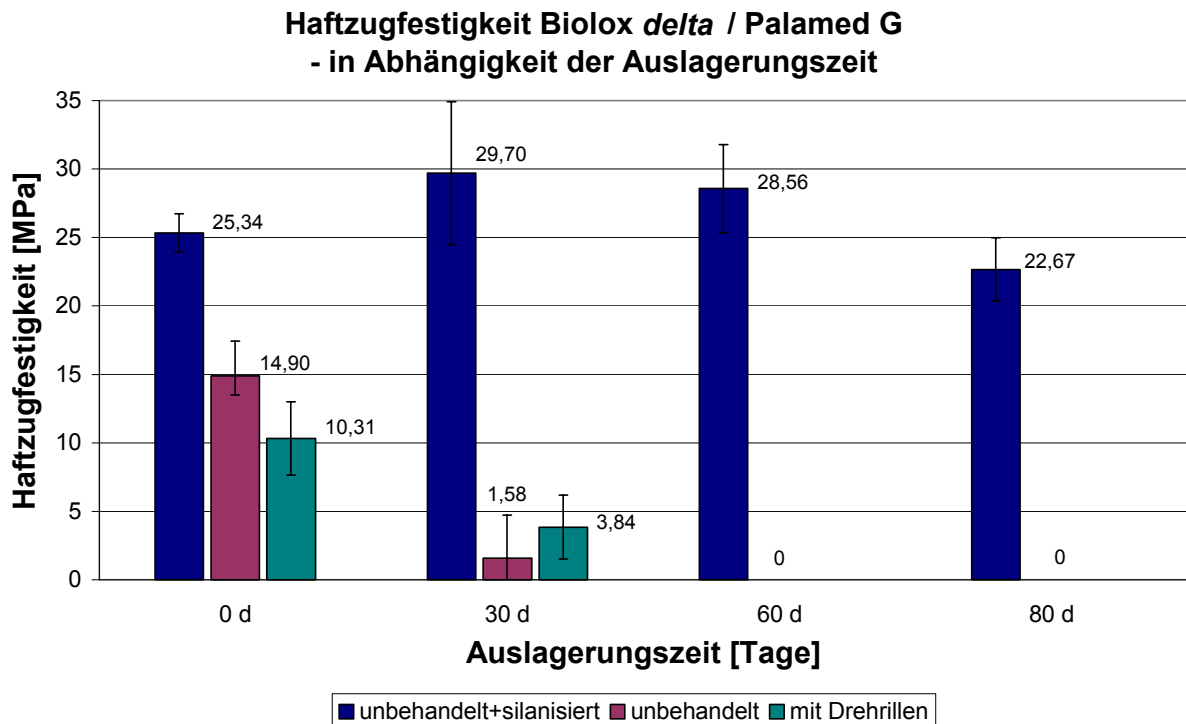


Diagramm 6-5:

Haftzugfestigkeiten für BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit unbehandelter, silanisierter und mit Drehrillen versehener Keramikoberfläche nach 30-, 60-, 80-tägiger Auslagerung in physiologischer Kochsalzlösung bei 37°C, Zementdicke: 0,7mm

Der Abfall der Haftzugfestigkeit bei der Auslagerung der unbehandelten und mit Drehrillen versehenen Proben lässt sich durch die schädigende Wirkung der Wassermoleküle auf die spezifische Adhäsion des Knochenzements zur Keramik erklären. Durch die relative Kleinheit der Wassermoleküle bei einem gleichzeitig vorhandenen großen Dipolmoment können sie in eine sogenannte „Konkurrenzadsorption“ gegenüber den Knochenzementmolekülen treten. Das Eindringen von Wassermolekülen kann durch Migration, die durch Kapillarkräfte bei vorhandenen Rissen und Poren entsteht, und Diffusion, die auf Grund des Konzentrationsunterschieds innerhalb und außerhalb des Spaltes hervorgerufen wird, erfolgen. Auch bei technischen Klebefugen ist das Eindringen von Feuchtigkeit eines der stärksten Schädigungsmechanismen. [21]

Bei den unbehandelten Proben ist die Kochsalzlösung vollständig in die Grenzfläche zwischen Knochenzement und Keramik eingedrungen, so dass hier nach 60 Tagen keine Verbundhaftung mehr vorliegt. Bei den Keramikproben mit Drehrillen ist nach 30 Tagen eine Verbundhaftung noch vorhanden, die allerdings relativ gering ausfällt. Vermutlich wird sich der Knochenzement bei längerer Auslagerungszeit ebenfalls vollständig lösen. Durch die weniger starke Kapillarwirkung auf Grund der Rillen wird zwar das Eindringen der Kochsalzlösung verlangsamt, aber bei längerer Auslagerungszeit nicht verhindert, so dass auch hier keine dauerhafte Verbundhaftung zwischen Knochenzement und Keramik geschaffen werden konnte.

Bei den silaniserten Proben befinden sich die Festigkeitswerte der 80-tägigen Probe noch im Bereich der Standardabweichung der Werte von den Proben ohne Auslagerung, so dass ein Festigkeitsabfall hierbei nicht eingetroffen ist. Die durch das Silanisieren entstandene chemische

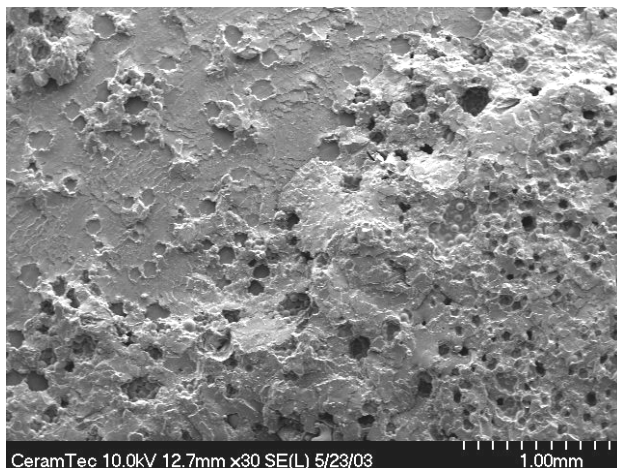
Bindung kann das Eindringen der Kochsalzlösung verhindern und bildet dadurch einen hydrolysebeständigen Verbund zwischen Knochenzement und Keramik.

Damit ist ein dauerfester Verbund zwischen Keramik und Knochenzement nur mit Hilfe der Silansierung zu erlangen. Eine zusätzliche Silikatisierung erhöht die Haftfestigkeit nochmals, die vermutlich ihre Hydrolysebeständigkeit auf Grund der sehr ähnlichen chemischen Verbindung auch nach längerer Auslagerungszeit beibehält.

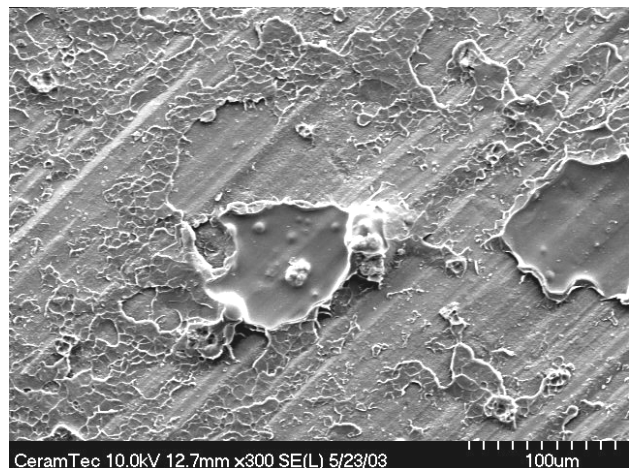
6.5 Charakterisierung der Bruchfläche

Im folgenden wird die Bruchfläche des Verbunds Keramik / Knochenzement mit silikatisierten und silansierten Keramikoberfläche im REM untersucht.

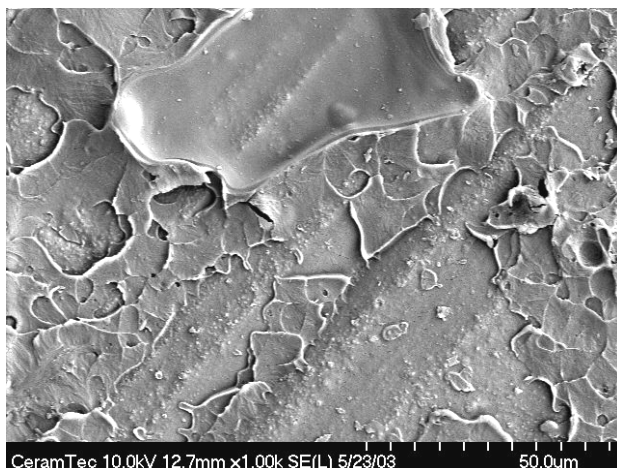
In Bild 6-18a bei 30-facher Vergrößerung sind Löcher im Knochenzement erkennbar, die durch Lufteinschlüsse beim Anrühren und Aushärten des Knochenzements entstanden sind.



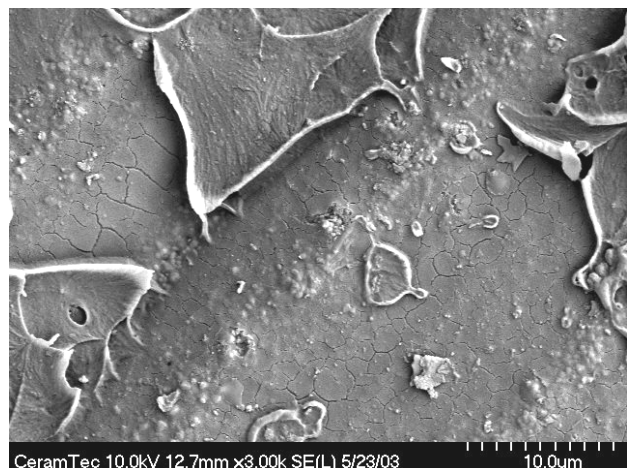
a) 30-fache Vergrößerung



b) 300-fache Vergrößerung



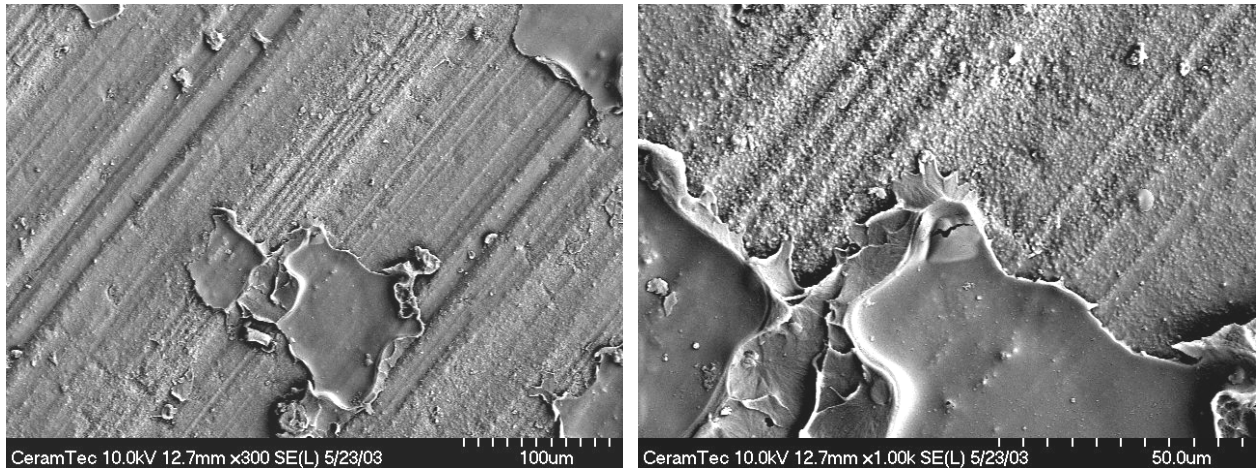
c) 1000-fache Vergrößerung



d) 3000-fache Vergrößerung

Bild 6-18:

Bruchfläche des Verbunds BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit silikatisierter und silansierter Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen im REM



a) 30-fache Vergrößerung

b) 300-fache Vergrößerung

Bild 6-19:

Randgebiet der Bruchfläche des Verbunds BIOLOX® *delta* / Palamed® G mit silikatisierter und silanisierter Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen im REM

In den Bildern 6-18 b-d wurde der Ausschnitt in einem Bereich mit einer sehr dünnen Schicht an Knochenzement auf der Keramik gewählt, wobei sich die Drehrillen der Keramik noch erkennen lassen. In den Bildern 6-19 a,b wurde ein Bereich nahe am Rand des Keramikplättchens aufgenommen.

Die Haftung des Knochenzements an die Keramik scheint bei Bild 6-18c besser erfolgt zu sein als im Randbereich bei Bild 6-19b, in dem sich unbenetzte Keramikoberfläche erkennen lässt. Eine Begründung liegt in der nicht gleichmäßigen Silikatisierung und Silanisierung im Randbereich des Keramikplättchen. Sowohl die SiO_2 -Lösung für die Silikatisierung als auch der Silanhaftvermittler ziehen sich nach dem Bestreichen auf das Plättchen etwas zusammen und können so den Randbereich nicht benetzen. Dadurch bleibt die Keramikoberfläche im Randbereich (ca. 1mm vom Rand entfernt) weitgehend unbehandelt, wodurch die chemische Ankopplung des Knochenzements an die Keramik nicht erfolgen kann. Der Bruch erfolgt in diesem Randbereich an der Grenzfläche zur Keramik und nicht im Knochenzement, so dass in den REM-Aufnahmen die rauhe Keramikoberfläche teilweise sichtbar wird.

7. Zusammenfassung

Aufgrund des Erfolges der Keramik-Gleitpaarung in der Hüftendoprothetik sollen keramische Komponenten auch in der Knieendoprothetik eingesetzt werden. Die Befestigung des Implantats an den Knochen soll durch Zementierung mit Knochenzement erfolgen. Da eine Implantatlockerung in der Regel zum Versagen der Prothese führt, sind Erkenntnisse über die Verbundhaftung des Knochenzements an der Keramik von großer Bedeutung.

In dieser Arbeit werden die Einflüsse der Oberflächenstruktur und -behandlung des Keramikprobenkörpers und der Knochenzementschichtdicke sowie der Einfluss bei Auslagerung der Proben in feuchtem Milieu auf die Haftzugfestigkeit untersucht und mit der Paarung TiAl6V4 / Knochenzement verglichen.

Um in der Stirnzugprüfung (Zugprüfmaschine Instron 8561 mit kardianischen Aufhängung) die Haftzugfestigkeit zwischen Keramik und Knochenzement prüfen zu können, wurden Plättchen aus Zirkondioxid- und plateletverstärkter Aluminiumoxidkeramik (BIOLOX® *delta*, CeramTec AG) auf Metallstempel aufgeklebt und diese paarweise mit Knochenzement (Palamed® G, Fa. Biomet-Merck) bei verschiedenen Knochenzementschichtdicken verklebt.

Verschiedene Oberflächenstrukturen (Rillen, Bohrungen, Waffelstruktur) sowie verschiedene Rauheitsgrade, erzeugt durch Sandstrahlen und Polieren, wurden auf die Keramikoberfläche aufgebracht.

Um eine chemische Ankopplung des Knochenzements an die Keramik zu erhalten, wurden einige Proben durch Aufpinseln eines Silanhaftvermittlers silanisiert, sowie auch vorher silikatisiert (durch Einbrennen einer aufgetragenen SiO₂-Lösung bei 1000°C).

Zur Überprüfung der Hydrolysebeständigkeit wurden sowohl unbehandelte, silanisierte und mit Rillen versehene Proben in physiologischer Kochsalzlösung bei 37°C für 30, 60 und 80 Tage ausgelagert.

Der Verbund TiAl6V4 / Knochenzement wurde mit glatter und sandgestrahlter Oberfläche auf die Haftzugfestigkeit geprüft.

Die Anzahl der geprüften Prüfkörperpaare beträgt für jeden Zustand fünf (bzw. vier bei der Auslagerung), um einen repräsentativen Mittelwert sicherzustellen.

Bei der Untersuchung der Knochenzementdicke an unbehandelten und sandgestrahlten Proben konnte eine eindeutige Steigerung der Haftzugfestigkeit bei kleinerer Schichtdicke festgestellt werden. Bei einer Zementdicke von 2 mm erzielten unbehandelte Keramikproben eine Haftzugfestigkeit von 6,17 MPa (SD: ±1,38 MPa), bei einer kleineren Zementdicke von 0,7 mm erhöhte sich die Haftzugfestigkeit auf 14,90 MPa (SD: ±2,54 MPa). Die Ursache liegt im vermehrten Auftreten von Schrumpfungsspannungen und Inhomogenitäten bei dickeren Zementschichten, die die Haftfestigkeit herabsetzen.

Durch die Silanisierung wird die Haftzugfestigkeit durch die Entstehung von chemischen

Bindungen zwischen der Keramik und dem Knochenzement signifikant verbessert, wobei die Haftfestigkeit am deutlichsten bei polierten Proben mit der geringsten Rauigkeit gesteigert werden konnte. Die Silanisierung verstärkt nur spezifische Adhäsionskräfte, die bei den polierten Proben hauptsächlich zur Verbundhaftung beitragen, da bei der glatten Oberfläche kaum eine mechanische Verklammerung stattfinden kann.

Die Silanisierung verbesserte die Haftzugfestigkeit der polierten Proben um 135%, während sich bei unbehandelten Proben eine Steigerung um 70% und bei den sandgestrahlten Proben eine Steigerung um 10% erreichen ließ.

Durch eine zusätzliche Silikatisierung konnte eine weitere Steigerung der Haftzugfestigkeit erreicht werden, da der Silanhaftvermittler eine stärkere Bindung mit SiO_2 - als mit Al_2O_3 -Partikeln eingehen kann. Das Verhältnis von unbehandelten zu silanisieren zu silikatisiert+silanisieren Proben beträgt 1 : 1,7 : 2.

Mechanisch aufgebrauchte Oberflächenstrukturen reduzierten die Haftzugfestigkeit im Vergleich zu unbehandelten Proben um 10-40%. Nur durch Sandstrahlen konnte eine Haftzugfestigkeitssteigerung von fast 70% erzielt werden, da hierbei die mechanische Adhäsion durch das Einbringen von Hinterschneidungen vergrößert werden konnte. Für keramische Bauteile ist das Sandstrahlen aufgrund einer möglichen Beschädigung jedoch ungeeignet.

Der Vergleich zu TiAl6V4 zeigte, dass deren Haftzugfestigkeit nur 17% über der der Keramik liegen.

Bei den Auslagerungsversuchen weisen die unbehandelten Keramikproben einen Haftzugfestigkeitsverlust von 90% vor, nach 60 Tagen verlieren sie gänzlich die Haftfestigkeit. Bei den mit Rillen versehenen Keramikproben findet ein Festigkeitsverlust von über 60% nach 30 Tagen statt. Durch geringere Kapillarkräfte aufgrund der Rillen ist der Festigkeitsabfall weniger stark als bei den unbehandelten Proben. Vermutlich bleibt die Verbindung aber nach längerer Auslagerungszeit nicht hydrolysebeständig. Bei den silansierten Proben konnte auch nach 80 Tagen kein Haftfestigkeitsverlust festgestellt werden, da die durch das Silanisieren entstandene chemische Bindung das Eindringen der Kochsalzlösung verhindert.

Zusammenfassend kann durch eine Silanisierung eine Verbesserung der Verbundhaftung zwischen der Al_2O_3 -Keramik und Knochenzement erreicht werden, die auch noch nach 80-tägiger Auslagerung in physiologischer Kochsalzlösung hydrolysebeständig bleibt. Eine zusätzliche Silikatisierung kann die Haftung nochmals verbessern. Aufgrund der Erkenntnis, dass kleinere Knochenzementschichtdicken eine bessere Haftzugfestigkeit erzeugen, sollte die Tiefe der Zementtaschen der Femur- und Tibiakomponenten relativ klein gehalten werden.

8. Ausblick

Um eine optimale SiO₂-Beschichtung der Keramik zu erhalten, sollten noch weitere Versuche zur Silikatisierung durchgeführt werden. Hierbei könnten sowohl die SiO₂-Konzentration der Lösung oder auch die Einbrennzeit und -temperatur variiert werden.

Des Weiteren könnten zur Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit der chemischen Ankopplung von Knochenzement zur Keramik über einen noch längeren Zeitraum weitere silanisierte Keramikprobe ausgelagert werden. Außerdem sollten auch silikatisierte und silanisierte Keramikproben in physiologischer Kochsalzlösung ausgelagert werden.

Zur Überprüfung, ob eine geringere Knochenzementschichtdicke auch die Haftscherfestigkeit vergrößert, sollten nochmals Scherprüfungen, diesmal nicht im Push-out Versuch, sondern durch Abscheren zweier paarweise verklebter Plättchen an der Zugprüfmaschine durchgeführt werden. Kann der signifikante Einfluss der Schichtdicke auch im Scherversuch nachgewiesen werden, sollte man schließlich die Zementtaschentiefe an den Femurkomponenten verkleinern, um eine bessere Verbundhaftung zu gewährleisten.

Die Zulassung für den Silanhaftvermittler ist derzeit nur für die Zahnmedizin im Mund- und Zahnbereich erfolgt. Bei einer Anwendung der Silanisierung bzw. Silikatisierung zur Verbesserung der Verbundhaftung zwischen Knochenzement und den keramischen Komponenten der Knieprothese kommt der Silanhaftvermittler jedoch in direkten Kontakt mit dem Blutkreislauf und dem Femur- bzw. Tibiaknochen. Dadurch kann der Silanhaftvermittler im Gelenkbereich stärkere Körperreaktionen auslösen als bei einem Einsatz im Zahnbereich. Als Folge müssen für die Zulassung des Silanhaftvermittlers beim Einsatz in einem künstlichen Kniegelenk klinische Untersuchungen zur Biokompatibilität erfolgen.

Letztendlich sollte bei wissenschaftlichen Problemstellungen immer das Gesamtsystem betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Haftung des Verbunds Keramik / Knochenzement / Keramik bei einer statisch einachsigen Zugbeanspruchung untersucht. Bei einer Zementierung von keramischen Kniekomponenten an den Knochen in vivo liegt dagegen eine Überlagerung von hauptsächlich dynamischen Zug- und Scherkräften vor, aber auch Druck- und Torsionsbelastungen können auftreten. Auch die Grenzfläche des Knochenzements zum Knochen und Reaktionen der Körperflüssigkeiten können die Prothesenverankerung beeinflussen. Insofern können all diese Einflüsse nur unter realen Bedingungen in klinischen Untersuchungen an Patienten berücksichtigt werden und damit genauere Aussagen über die Verbundhaftung von Knochenzement an Keramik treffen.

Jedoch aufgrund des großen Zeit- und Kostenaufwandes, den klinische Studien erfordern, sind Versuche in vitro und unter vereinfachten Bedingungen zunächst eine effiziente und ausreichende Möglichkeit für erste Grundlagenuntersuchungen.

9. Anhang

Literaturverzeichnis:

- [1] Jerosch, J.; Heisel J.
Knieendprothetik Indikationen, Operationstechnik, Nachbehandlung, Begutachtung
(1998) Springer-Verlag
- [2] Früh, H.-J.
Faserverstärkte Kunststoffe für die Kniegelenkendprothetik
(1996) Hieronymus München
- [3] Patienteninformation "Das künstliche Kniegelenk"
Lukas-Krankenhaus Bünden
- [4] Kohn, D.; Rupp S.
Alloarthroplastik des Kniegelenks
Orthopäde 27 (1999) 975-995 Springer-Verlag
- [5] Koshino, T.; Okamoto, R.; Takagi, T.; Yamamoto, K.; Saito, T.
Cemented ceramic YMCK total knee arthroplasty in patients with severe rheumatoid
arthritis
The Journal of Arthroplasty 2002 Vol.17, No.8
- [6] Baenisch, Eva-Maria
Technische Bewertungskriterien von Hüftendoprothesen: Vergleichende Analyse
handelsüblicher Hüftprothesen zur Verankerung mit Knochenzement (1979)
- [7] Willert, Hans-Georg
Knochenzement, Aktuelle Probleme der Chirurgie und Orthopädie, Band 31
Verlag Hans Huber Bern, 1987
- [8] Kühn, Klaus-Dieter
Knochenzemente für die Endoprothetik: ein aktueller Vergleich der physikalischen und
chemischen Eigenschaften handelsüblicher PMMA-Zemente
Springer Verlag 2001
- [9] Walenkampf, G.H.I.M.; Murray, D.W.
Bone cements and cementing technique
Springer Verlag 2001
- [10] Draenert, K.; Draenert, Y.; Garde, U.; Ulrich, Ch.
Manual of cement technique
Springer Verlag 1999
- [11] Informationsbroschüre von Merck, 1991
Refobacin-Palacos® R
- [12] Debrunner, A.M.
Orthopädie, Orthopädische Chirurgie
Verlag Hans Huber,
- [13] Franke J.; Graßhoff, H.
Die zementierte Hüftendoprothese
Buchreihe für Orthopädie und orthopädische Grenzgebiete Band 15,
Medizinisch Literarische Verlagsgesellschaft mbH, Uelzen, 1994
- [14] Schwiesau, J.
Analyse und Bewertung des Verschleißverhaltens einer keramischen Knieprothese mit
beweglichen Minisken, Diplomarbeit 2000
- [15] Puhl, W.
Bioceramics in Orthopaedics, 3rd Symposium on Ceramic Wear Couple
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart
- [16] Intranet CeramTec AG, Plochingen

- [17] Daten CD: Informationsserie des Fonds des Chemischen Industrie
27 Kleben/Klebstoffe
- [18] Poggel, Holger
Mechanische Haftung in Verbundsystemen
Dissertation, Siegen, 2002
- [19] Schlottmann
Maschinenelemente-Grundlagen
- [20] Bauer
Handbuch der Verbindungstechnik
- [21] Habennicht, G.
Kleben, Grundlagen, Technologien, Anwendungen
Springer Verlag, 2000
- [22] Stone, M. H.; Wilkinsone, R.; Stother, J. G.
Some factors affecting the strength of the cement-metal interface
Journal of Bone an Joint Surgery, 1989, 71-B, S. 217-21
- [23] Versuchsbericht Endolab: Push-out Test für BIOLOX® *delta*/ Palacos® R,
Quelle: CeramTec AG
- [24] Müller, R.T.; Schürmann, N.
Shear strength of the cement-metal interface - an experimantal study
Archives of Orthopedic & Trauma Surgery, 1999, 119, S. 133-138
- [25] Chen, P.C.; Pinto, J.G.; Mead, E.H.; D'Lima, D.D.; Colwell, C.W.J.
Fatigue model to characterize cement-metal interface in dynamic shear
Clinical Orthopaedics & Related Research, 1998, May (350), S. 229-36
- [26] Bundy, K.J.; Penn, R.W.
The effect of surface preparation on metal/ bone cement interfacial strength
Journal of Biomedical Material Research, 1987, 21, S. 773-805
- [27] Wirtz, D.C.; Fischer, H., Zilkens, K.W.; Niethard, F.U., Marx, R.
Optimierung des Knochenzement-Implantatverbundes durch hydrolysebeständige
Konditionierung der Metalloberfläche
Zeitschrift für Orthopädie und ihre Grenzgebiete, Sept-Okt 1999, 137 (5): S.447-51
- [28] Fischer, H.; Wirtz, D.C.; Weber, M.; Neuss, M.; Niethard, F.U.; Marx, R.
Improvement of the long-term adhesive strength between metal stem and PMMA bone
cement by a silica/ silane interlayer system
Journal of Biomedical Materials Research, Dec 5, 2001; 57 (3): S. 413-8
- [29] Davies, J.P; Harris, W.H.
Tensile bonding strength of the cement prosthesis interface
Orthopedics, 1994, 17, S. 171-173
- [30] Ahmed, A.M.; Raab, S.; Miller J.E.
Metal/ Cement interface strength in cemented stem fixation
Journal of Orthopaedic Research, 1984, 2, S. 105-117
- [31] Thielemann, F.
Experimentelle Untersuchung zur Haftfestigkeit der Grenzfläche zwischen Implantat und
Knochenzement
Promotionalthesis, Universitätsklinikum "Carl Gustav Carus" der Technischen Universität,
Dresden, 1994
- [32] Burger, W.
Umwandlungs- und plateletverstärkte Aluminiummatrixwerkstoffe (Teil 1)
Keramische Zeitschrift, 49 [12] 1997
- [33] Gebrauchsinformation Silicer® der Firma Heraeus-Kulzer

- [34] Firma Heraeus Kulzer
Wiederherstellung von Keramik-Restaurationen und Composite-Verblendungen
- [35] Tiller, H.-J.; Garschke, A.; Rimberg, R.
Probleme und Erfahrungen zum Keramik-Kunststoffverbund – Das Keramik-Reparatursystem Silistor
Werkstoffkunde, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [36] Richter, B.; Lehmann; Marxkors; Tiller et al.
Werkstoffkunde – Füllungs- u. Verblendkunststoffe, Kapitel 3.12.2.3 Haftvermittler, Silanisierung
Fachgruppe Zahnmedizin der Universität Marburg
- [37] Informationsbroschüre von Biomet Merck Deutschland GmbH, 9/2001
Palamed® G - Knochenzement der Neuen Generation
- [38] Grupp, T.M.
Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur sekundären Fixierung eines Hüftendoprothesenschaftes
Dissertation 2002, Institut für Textil- und Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart
- [39] Wimmer, M.A.
Wear of the Polyethylene Component created by Rolling Motion of the Artificial Knee Joint
Dissertation 1999, Technische Universität Hamburg-Harburg, Shaker Verlag Aachen
- [40] Brach del Prever, E.M.; Baricco, M.; Costa, L.; Masse, A.; Piconi, C.; Porro, G.; Vellano, M.
Biomaterials for joint prosthesis
Surgical Techniques in Orthopaedics and Traumatology, SS-015-A-10, 2003
- [41] Haas, S.S.; Brauer, G.M.; Dickson, G.
A characterization of Polymethylmethacrylate Bone Cement
Journal of Bone Joint Surgery 57A (3), 380, 1975
- [42] Davies, J.P; Harris, W.H.
Strength of the cement-metal interface; comparison of smooth, porous and precoated specimens
Clinical materials, 1993, Heft 12, S. 121-6