

Oberflächenbehandlungen von Titanwerkstoffen

für biomedizinische Implantate*

Ziel dieser Arbeit ist es, das Integrationsverhalten von medizinischen Titanimplantaten unter gleichzeitiger Erhöhung der Biokompatibilität zu steigern. Dazu wurden die komplex geformten Teile aus Titan Grad 2 mittels eines neuen Verfahrens, der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation (PIII), homogen in einem Sauerstoff-Plasma bei Temperaturen zwischen 200° C und 550° C behandelt. Diese Behandlung führt zur Bildung einer geschlossenen TiO₂-Schicht auf der Oberfläche. Mit zunehmender Behandlungstemperatur verstärkte sich eine Tendenz zur Diffusion des Sauerstoffs in das Titan. Auch konnten Änderungen im Gefüge abhängig von der Behandlungstemperatur festgestellt werden. Die Modifikation hat dagegen kaum einen Einfluss auf die Zugkennwerte. Hierzu konnte eine Verbesserung der Biokompatibilitätseigenschaften anhand von biomechanischen und zellbiologischen Untersuchungen nachgewiesen werden.

B. Rauschenbach¹,
S. Mandl¹,
J. K. Gregory²,
R. Sader³,
D. Krause³,
W. Assmann⁴,
E. Steinhauser⁵

Schlagworte: Titan –
Oberflächenmodifizierung –
Osseointegration –
Plasma-Immersionen-
Ionenimplantation

Einleitung

Medizinische Implantate für die osteosynthetische Frakturversorgung in der Mund-Kiefer-Gesichtschirurgie und für zahnärztliche enossale Implantate in der operativen Zahnheilkunde bestehen zurzeit vorwiegend aus kommerziell reinem Titan. Dieses Material zeichnet sich neben der geringen Dichte hauptsächlich durch eine gute Biokompatibilität gegenüber herkömmlichen Legierungssystemen, z. B. auf Kobaltbasis, aus. Bei Implantaten aus Titan beruht die Biokompatibilität auf einer dünnen Titanoxidschicht, die sich auf der Oberfläche der Implantate ausbildet [1, 2, 3]. Diese Schicht ist zwischen 2 und 20 nm dick und bildet in wässrigen Elektrolyten, im pH-Bereich zwischen 2 und 10, spontan eine Passivierungsschicht (Hydroxylgruppen) aus, d. h. bereits die Gegenwart des natürlichen Oxides an der Titanoberfläche fördert die Bildung der Hydroxylgruppen an der Implantatoberfläche [4]. Diese erweisen sich als außerordentlich vorteilhaft hinsichtlich der Biokompatibilität zwischen Titanimplantat und umgebenden Gewebe. In Funktion wird diese dünne Oxidschicht bei Relativbewegungen zwischen Implantat und Gewebe sehr schnell zerstört. Titanabriebpartikel werden lokal abgelagert, durch Makrophagen,

Granulozyten und Riesenzellen aufgenommen und entweder intralysosomal zersetzt oder nach Eindringen der Makrophagen in Lymphgefäße der kleinen Blutgefäße über Lymphknoten in die Endstrombahn von Lunge und Milz abtransportiert [5, 6]. Es kommt zu einer nachweisbaren Anreicherung von Titan in diesen Körperorganen [6]. Die Widerstandsfähigkeit dieser Passivierungsschicht ist von zentraler Bedeutung für die Biokompatibilität von Titanimplantaten:

a) Die Verletzung bzw. Zerstörung dieser Schichten führt zu einer erhöhten Aktivität des Titans an der Oberfläche der Implantate. Es entstehen lokale elektrische Felder, die die Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen beeinflussen können. Deformationen der sterischen Atomanordnung durch Änderung der Gestalt von Proteinen in der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Titanimplantate oder Konformationsänderungen wandeln körpereigene Moleküle zu körperfremden um und führen letztlich durch eine Antigen-Antikörperreaktion zu einer Abwehrreaktion durch Aktivierung des Immunsystems [7].

b) Eine direkte Ablagerung von Titanabriebpartikeln und deren Anreicherung in Körperorganen kann zu Spätfolgen führen [6].

Konsequenterweise werden seit einiger Zeit unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von Titanoxidschichten angewandt:

a) Diffusionsverfahren

Hierbei wird durch Sauerstoffübersättigung in der Umgebung der Implantate eine Diffusion des molekularen und

¹ früher: Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg; jetzt: Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig, 04318 Leipzig

² Lehrstuhl für Werkstoffe im Maschinenbau, Technische Universität München, 85747 Garching

³ Klinik und Poliklinik für Mund-Kiefer-Gesichtschirurgie, Klinikum Rechts der Isar, Technische Universität München, 81644 München

⁴ Sektion Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Beschleunigerlabor, 85748 Garching

⁵ Klinik für Orthopädie und Sportorthopädie der Technischen Universität München, 80809 München

* Zum 80. Geburtstag von Prof. Zwicker

damit chemisch trägen Sauerstoffs in die oberflächennahen Bereiche des Titans erzwungen. Beispielsweise propagiert die Firma Sulzer AG das ODH-Verfahren (oxide diffusion hardening), um die Verschleißbeständigkeit zu verbessern. Bei mechanisch beanspruchten Teilen sind derartige Behandlungen eher kritisch zu betrachten, weil die sauerstoffangereicherte Diffusionsschicht spröde ist und sich schnell Risse bilden [8].

b) Beschichtungsverfahren

Hierbei werden diverse PVD- und CVD-Verfahren sowie das Verfahren des Plasmaspritzens angewandt, um auf die Oberfläche des Titanimplantats eine Titanoxidschicht aufzutragen [9, 10, 11, 12, 13]. Teilweise konnte eine erhöhte biomechanische Oberflächenstabilität nachgewiesen werden, jedoch steht eine Verbesserung bei der Biokompatibilität und der Einheilquote noch aus. Grundsätzlich muss festgestellt werden, dass Beschichtungsverfahren für die Herstellung von biokompatiblen Titanoxidschichten mit hoher biomechanischer Stabilität für Körperimplantate ungeeignet sind, weil

- im Ergebnis der Anwendung von Beschichtungsverfahren zwischen deponierter Schicht und dem Implantat (Interface) Singularitäten in der Konzentrationsverteilung von beispielsweise dem Sauerstoff oder in der Phasenbildung (Rutil oder Anatas auf hexagonalem Titan) entstehen, die letztlich die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Gesamtsystems dominieren (Rissbildung, bevorzugte Korrosion etc.);
- die Textur des Implantatwerkstoffs auf die der Schicht übertragen wird und im Allgemeinen zu einer feinkristallinen Faserstruktur mit hoher Korngrenzendichte führt;
- derartige Verfahren sogenannte „Sichtlinien“-Prozesse sind, so dass gekrümmte oder kompliziert geformte Teile, wie z. B. medizinische Implantate, nur sehr unzureichend homogen beschichtet werden können;
- durch eine Beschichtung die Endabmessung eines Implantats verändert werden kann;
- im Allgemeinen hohe Temperaturen des Titanimplantats während des Beschichtungsprozesses notwendig sind, die einerseits die Phasenbildung, die Verdichtung der gebildeten Schicht etc. unterstützen soll, aber andererseits die Morphologie und den Spannungszustand im Titanimplantat selbst nachhaltig verändern können.

c) Ionenimplantation

Die Problematik des Verschleißes in Hüftendoprothesen bei der Paarung mit Zement (PMMA) [14] sowie bei der Paarung mit UHMWPE [15] im Kugelgelenkkopf hat zum Interesse an Ionenimplantation mit Stickstoffionen in die Titanoberfläche geführt. Nach diesen Ergebnissen soll der Verschleißwiderstand deutlich verbessert worden sein. Auch das Korrosionsverhalten *in vitro* (Ringerlösung) wird durch die Ionenimplantation günstig beeinflusst [16]. Weitgehend unbeantwortet bleibt dagegen die Frage zum Einfluss einer solchen Behandlung auf das Dauerschwingverhalten. Bei einer schwingenden Belastung führt eine spröde Oberflächenschicht im Allgemeinen zu geringeren Lebensdauern. Tatsächlich ist eine Verlängerung der Ermüdungslebensdauer durch Ionenimplantieren beobachtet worden [17], jedoch ohne die verantwortlichen Mechanismen geklärt zu haben. Diese Autoren stellten Rissbildung unterhalb der Oberfläche fest, was auf einen Druckeigenspannungszustand in der Randschicht hindeutet und was das verbesserte Dauerschwingverhalten erklären würde.

Als Alternative zu den bisher eingesetzten Verfahren zur

Oberflächenmodifikation bietet sich die PIII an [18]. Mit dem PIII-Verfahren können dreidimensionale, komplex geformte Teile homogen behandelt werden. Der Sauerstoff wird in den oberflächennahen Bereich des Implantats mit hoher Energie eingelagert, womit eine Phasenbildung zu Titanoxid-Modifikationen (Rutil, Anatas, etc.) bei relativ tiefen Temperaturen ermöglicht wird. Dieses Verfahren verhindert auch eine Ausbildung einer inneren Grenzfläche zwischen dem Grundwerkstoff und der Diffusionsschicht.

In dieser Arbeit wurden die physikalischen Änderungen in der Oberfläche charakterisiert, die durch PIII mit Sauerstoffionen hervorgerufen werden. Im Ergebnis dieser Behandlung entsteht im oberflächennahen Bereich des Implantats eine Titanoxidschicht, die hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, der Homogenität, der Konzentrationsverteilung leichter Elemente, der biomechanischen Eigenschaften und der Biokompatibilität charakterisiert wurde.

Experimentelles Werkstoff

Titan techn. Reinheit (Grade 2) wurde von der Firma Stryker-Leibinger zur Verfügung gestellt. Nach Angaben des Herstellers (Ergste Westig) betrug die Zusammensetzung 0,14 % O, 0,01 % N, 0,08 % Fe, 0,01 % C, rest Ti; alle Angaben in Gewichtsprozent. Die Korngröße entspricht ASTM 8 bzw. hatte einen mittleren Durchmesser zirka 24 μm .

Behandlung

Zuerst wurden flache, polierte Titanproben (Grad 2) mit verschiedenen Parametern behandelt, um eine umfassende Probencharakterisierung durchzuführen. Anschließend wurden kurze Stäbe mit einem Durchmesser von 0,9 mm und einer Länge von 10 mm für Untersuchungen zur Biokompatibilität und Flachzugproben zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nach PIII behandelt. Die PIII-Anlage (Abb. 1) besteht aus einer Hochvakuumkammer mit einem Basisdruck von 2×10^{-6} mbar und einem Arbeitsdruck von 3×10^{-3} mbar bei einem Sauerstoffdurchfluss von 50 sccm. Hochspannungspulse von -30 kV mit einer Anstiegszeit von 300 ns und einer Gesamtlänge von 15 μs wurden mit einem Röhrenschalter erzeugt und an die Probe angelegt. Die Wiederholrate war 1 kHz bis die Prozesstemperatur erreicht war. Anschließend wurde sie reduziert, um eine konstante Temperatur bis zum Prozessende zu erreichen. Die implantierte Dosis pro Puls betrug 6×10^{11} Sauerstoffatome/cm².

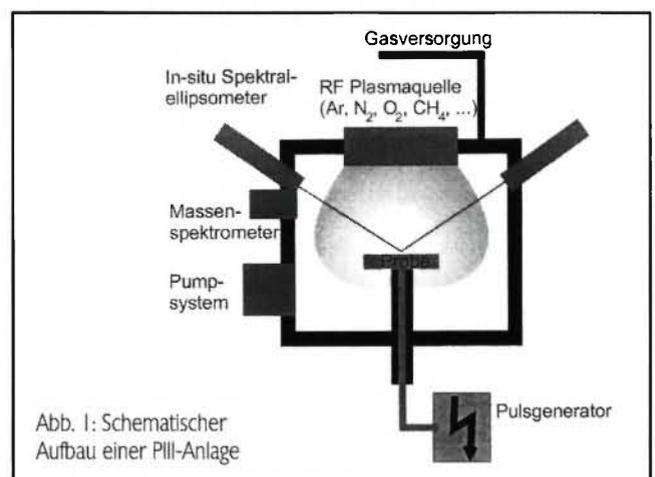
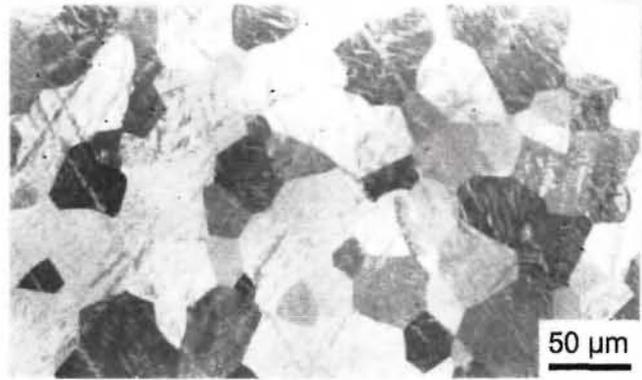




Abb 2: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Titanwerkstoffs a) unbehandelt



b) PIII-Behandlungstemperatur 200 °C



c) PIII-Behandlungstemperatur 400 °C



d) PIII-Behandlungstemperatur 550 °C

Die ersten Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 265 bis 550 °C und Pulszahlen von 0,5 bis 4×10^6 , entsprechend einer Gesamtfluenz von 3 bis 24×10^{17} O/cm², durchgeführt. Aufgrund der unten präsentierten Ergebnisse wurde eine Dosis von 6×10^{17} O/cm² und drei Behandlungstemperaturen – 200° C, 400° C und 550° C – für die nachfolgenden Proben für die Biokompatibilität und mechanische Werkstoffprüfung ausgewählt.

Untersuchungsmethoden

Gefügeuntersuchungen mit Lichtmikroskopie

Um festzustellen, ob nachhaltige Gefügeänderungen durch die erhöhten Temperaturen der PIII-Behandlung stattgefunden haben, wurden alle Zustände im Lichtmikroskop untersucht. Das für Titanwerkstoffe üblicherweise empfohlene Ätzmittel nach Kroll wurde verwendet.

ERDA

Die elastische Rückstoßanalyse (elastic recoil detection analysis, ERDA) ist eine kernphysikalische Methode zur tiefenaufgelösten Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (Details siehe [19]), wobei schwere hochenergetische Ionen auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert werden und dort Atome aus der oberflächennahen Schicht herausstoßen, die ihrerseits hinsichtlich ihrer Masse und Energie detektiert werden. Das Verfahren ist außerordentlich sensitiv gegenüber den leichten Elementen. Es wurden ¹²⁷Iod-Ionen mit einer Energie von 210 MeV unter einem Winkel von 19° auf die modifizierten Oberflächen geschossen. Die unter einem Winkel von 18,5° rückgestoßenen Targetteilchen wurden mittels einer Ionisationskammer detektiert.

Ramanspektroskopie

Ramanspektren wurden in Rückstreugeometrie mit einem Dreifachmonochromator aufgenommen. Die 514,5-nm- und 488,0-nm-Linien eines Ar⁺-Ionenlasers wurden zur Anregung verwendet. Die Laserintensität auf der Probenoberfläche war zwischen 3 und 5 mW für alle Messungen, so dass keine thermische Erwärmung der Proben während der Messungen stattfand.

Mechanische Eigenschaften

Die Überprüfung der Zugkennwerte erfolgte mit Flachzugproben ohne und mit einer Bohrung. Diese Flachzugproben stellen eine idealisierte Form der Osteosyntheseplatten für die Implantation in der Mund-Kiefer-Gesichts-Chirurgie dar.

Biokompatibilitätsbewertung

Die Biokompatibilität bzw. Gewebeverträglichkeit von Titan wird am besten durch die Qualität der knöchernen Einheilung charakterisiert. Der Begriff der Osseointegration wurde durch die Arbeitsgruppe um den Göteborger Orthopäden Brånemark in den 70er Jahren geprägt, der das Phänomen bei Untersuchungen der Knochenheilung am Kaninchen entdeckte. Brånemark [20] definierte die Osseointegration als direkten funktionellen und strukturellen Kontakt zwischen dem organisierten, lebenden Knochengewebe und der Oberfläche eines belasteten Implantats. Carlsson et al. [21] erweiterten die Definition der Osseointegration 1986 in den Kontakt zwischen Implantat und Knochen ohne dazwischenliegende Bindegewebsschicht im optischen Auflösungsbereich der Lichtmikroskopie. Die Osseointegration gilt als die stabilste Form der Langzeitfixation zwischen Implantat und Knochen [20]. Zur Bewertung wurden drei unterschiedliche

Verfahren eingesetzt, anhand derer die Biokompatibilitätsunterschiede von 64 behandelten und entsprechend dem Modell von Thull [7] in Rattenoberschenkel eingesetzten Titanimplantaten überprüft wurden [22].

Biomechanische Prüfung

„Pull-out- bzw. Push-out-Tests“ und der Torsionsversuch bestimmen die Schertrennfestigkeit, d. h., die Auszugskraft verläuft parallel zum Interface. Die Zugtrennfestigkeit wird durch den Stirnabzugversuch oder den Mantelabzugversuch festgestellt. Hierbei geht es um den Verbund senkrecht zur Knochen-Implantatgrenze.

Fluorochrome Sequenzanalyse

Über intravital gesetzte Farbmarkierungen des neugebildeten Knochens lässt sich der zeitliche Verlauf der Einheilung des Implantats nachvollziehen. Durch Komplexbildungen mit Kalzium binden sich die meisten der Fluorochrome direkt an Hydroxylapatit und bilden so eine Farbbande, die im Lauf der weiteren Knochenbildung in die Tiefe wandert. Betrachtet man die histologischen Präparate unter kurzzeitigem blauen oder ultraviolettem Licht, werden die Farbmarkierungen deutlich sichtbar und geben Aufschluss über An- und Abbaувorgänge.

Lichtmikroskopische Histologie

Die sorgfältige histologische Untersuchung der Implantat-Gewebezone stellt ein grundlegendes Verfahren zur Ermittlung der Biokompatibilität dar. Zur Auswahl stehen hierbei sowohl die Hartschliff- als auch die Paraffin-Histologie mit unterschiedlichen Färbemethoden. Neben qualitativer Auswertung werden auch histomorphometrische Auswertungstechniken, meist digital unterstützt, angewandt.

Ergebnisse

Gefügeuntersuchungen mit Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in der Abbildung 2 gezeigt. Wie erwartet, gibt es keine Änderungen in der Korngröße aufgrund der Temperaturerhöhung während der PIII-Behandlung. Im unbehandelten Zustand (Abb. 2a) sind nadelförmige Erscheinungen sichtbar, die mit zunehmender Behandlungstemperatur immer weniger ausgeprägt sind. Tendenziell war die Dichte dieser Nadeln höher im oberflächennahen Bereich.

Konzentrationsprofilen

Die Untersuchung der Tiefenprofile als Funktion der Behandlungstemperatur und Dosis zeigt die Existenz von zwei konkurrierenden Prozessen (Abb. 3a). Bei tieferen Temperaturen dominiert das Wachstum einer geschlossenen TiO₂-Schicht, während bei höheren Temperaturen sehr breite Übergangszonen zwischen Titan und dem Oberflächenoxid aufgrund von Sauerstoffdiffusion in Titan beobachtet werden. Die entsprechenden Diffusionskonstanten sind in Abbildung 3b als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Phasenanalyse

Abbildung 4 zeigt die Raman-Spektren für ausgewählte Proben. Vier Raman-aktive Moden bei 143, 447, 612 und 826 cm⁻¹ sind für Rutileinkristalle bekannt [23,24]. Die ersten drei sind in allen Proben nachweisbar, während die letzte außerhalb des Messbereichs liegt. Es konnten keine Linien

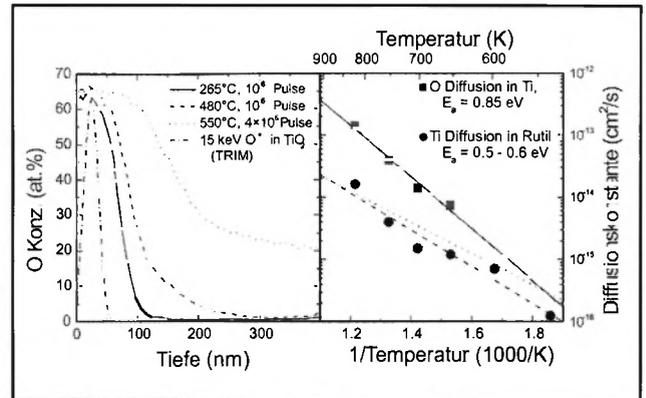


Abb. 3: Der Diffusionsprozess nach Sauerstoff-PIII in Ti: a) mittels ERDA gemessene Sauerstoff-Konzentrationsprofile nach unterschiedlicher PIII-Behandlung im Vergleich zu den mittels TRIM-Simulation erwarteten Implantationsprofilen; b) thermisch aktivierte Diffusionskonstanten für die zwei unterschiedlichen Prozesse.

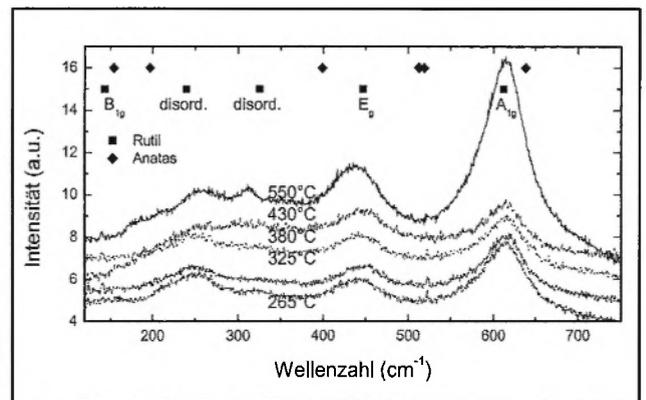


Abb. 4: Raman-Spektren für Ti-Proben nach Sauerstoff-PIII-Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen. Alle Proben wurden 10⁶ Pulsen ausgesetzt. Zur Verdeutlichung sind die Spektren vertikal verschoben und die Peak-Positionen aus der Literatur eingetragen

anderer Titanoxidphasen wie Anatas oder Brookit nachgewiesen werden [25]. Neben den Raman-Linien erster Ordnung sind weitere, breite Strukturen bei 250 cm⁻¹ und zwischen 320 und 360 cm⁻¹ zu beobachten (detaillierte Diskussion siehe [26]). Diese gehören entweder zu Prozessen zweiter Ordnung oder sind mit einer endlichen Kristallitgröße verbunden [23].

Mechanische Kennwerte

Die PIII-Behandlung hat kaum einen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte, wie die Abbildung 5 zeigt. Auch konnte kein Unterschied in den Ergebnissen aufgrund der Variation in den Behandlungstemperaturen festgestellt werden. Die Abbildung 5a zeigt die ermittelten R_{po2}-Werte (Dehngrenze), während die Abbildung 5b die R_m-Werte (Zugfestigkeit) zeigt. Für die Proben mit einer Bohrung handelt es sich bei den R_{po2}-Werten um eine fiktive Auswertung, weil durch die Bohrung keine einheitliche Dehnung entlang der Probe herrscht. Dennoch ist die Information als Auslegungsparameter nützlich.

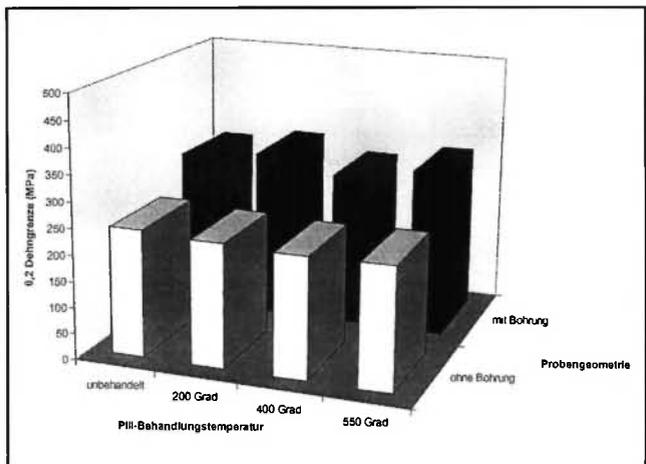
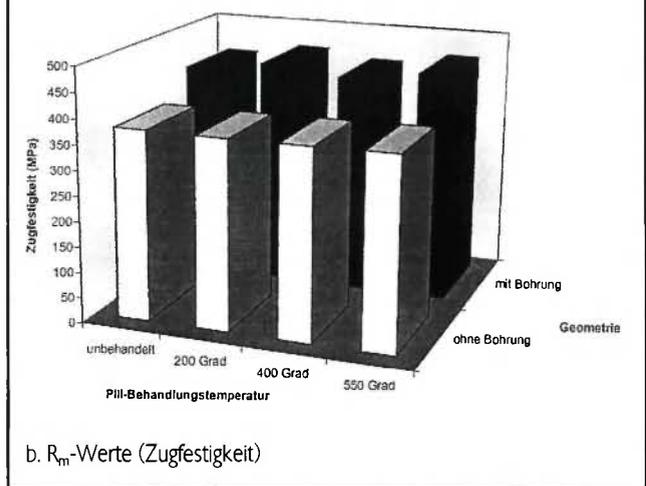


Abb. 5: Mechanische Kennwerte der Titanproben
a. $R_{p0.2}$ -Werte (Dehngrenze). Im Falle der Proben mit Bohrung handelt es sich um eine technische Dehngrenze.



b. R_m -Werte (Zugfestigkeit)

Biokompatibilität

Bei der mechanischen Überprüfung der Osseointegration über einen Pull-out-Test konnte eine deutliche Verbesserung der biomechanischen Eigenschaften nach der PIII festgestellt werden. Betrachtet man die Ergebnisse der anderen behandelten und unbehandelten Proben im Vergleich (Abb. 6), so ist zwar kein ganz einheitliches Verhalten der Scherspannung zu erkennen, jedoch überzeugen die konstant guten Schertrennfestigkeiten bei den modifizierten Proben (Tab. 1). Wegen der geringen Probenanzahl lassen sich hierzu jedoch nur Trendaussagen machen.

τ Scherfestigkeit (N/mm ²)	
unbehandelt	2,4
PIII-behandelt	2,9

Tab. 1: Vergleichende Darstellung der Mittelwerte der maximalen Scherspannung in N/mm²

Neben den biomechanischen Tests wurde zur Biokompatibilitätsbewertung histologisch und fluoreszenzmikroskopisch das Ausmaß der Knochenneubildung und -anlagerung an das metallische Implantat nach drei Monaten bewertet. Bei allen Materialgruppen zeigte sich dabei, dass sich zwar das Mengenverhältnis der abgelagerten Fluorochrome zueinander verändert, ihre Verteilung auf die einzelnen Zonen aber nahezu

gleich blieb. Eine deutlich erhöhte Knochenaktivität im Bereich der neugebildeten Knochenschicht rund um das Implantat gegenüber der Peripherie war bei allen Präparaten zu finden. Unterschieden wurde zwischen dem direkten (dir.) Kontakt von neugebildetem Knochengewebe an der Implantatoberfläche, der Bildung eines bindegewebigen Regenerats (dünne Membran) und der fehlenden Anlagerung im Sinne einer Spaltbildung. Die Ergebnisse in Abbildung 6 zeigen zusammenfassend, dass es nach PIII-Behandlung beim Reintitan zu einer geringen Erhöhung, bei anodisiertem Titan, wie es üblicherweise für Osteosynthesplatten verwendet wird, jedoch zu einer deutlichen Erhöhung der Osseointegration um teilweise bis zu 50% kommt. Die Osseointegration des PIII-behandelten, anodisierten Titans ist jedoch vergleichbar mit der des Titans ohne Anodisierung, unabhängig von einer PIII-Behandlung.

Diskussion

Kinetik der Änderung der Oberfläche während der PIII-Behandlung

Aus den Sauerstofftiepenprofilen für verschiedene Prozesstemperaturen konnten die jeweiligen Aktivierungsenergien für die beiden konkurrierenden Prozesse ermittelt werden. Für das Wachstum der Titanoxidschicht wurde eine Aktivierungsenergie von 0,5 bis 0,6 eV berechnet, während ein höherer Wert von 0,85 eV für die Diffusion von Sauerstoff in Titan gefunden wurde (Abb. 3b). Aufgrund der sehr hohen negativen Bildungsenthalpie von TiO₂ kommt es zu einer geschlossenen TiO₂-Schicht, welche die intermediären Oxidationsstufen auslässt. Wesentlich ist hierbei der Beginn der PIII-Behandlung bei tiefen Temperaturen (d. h. Heizen nur durch den Ionenstrom), da ein Prozessbeginn bei hohen Temperaturen eine sehr starke Diffusion von Sauerstoff in das Volumen, verbunden mit einer geringen Konzentration an der Oberfläche, bewirkt. Die Korngröße der Titanoxidschicht ist ebenfalls von der Prozesstemperatur bestimmt. Bei höheren Temperaturen ergibt sich wegen der höheren Mobilität eine Zunahme der Kristal-

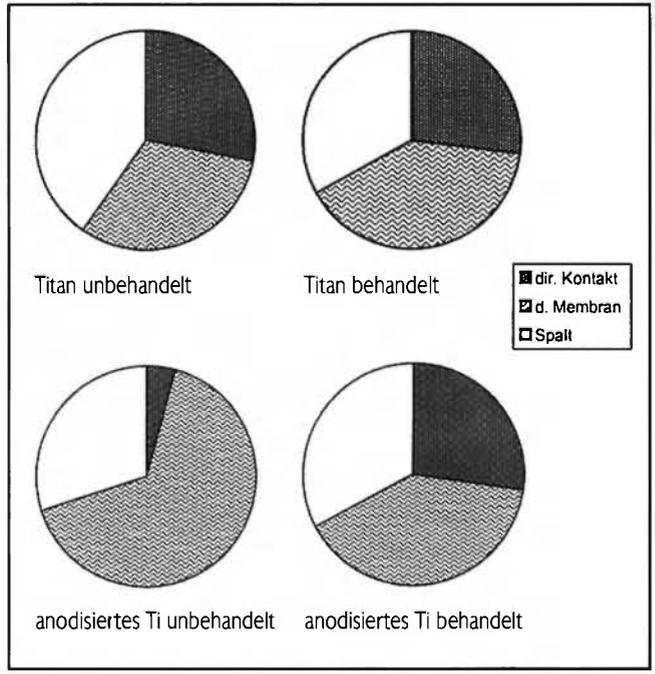


Abb. 6: Bewertung der Kontaktzone zwischen Knochen und Implantat

litgröße. REM-Aufnahmen zeigen eine granulare Struktur mit einer Korngröße von 10 bis 30 nm bei 265 °C Behandlungstemperatur, die auf etwa 100 nm bei 500 °C ansteigt. Diese Variation korreliert gut mit der Änderung der Raman-spektren mit der Prozesstemperatur.

Einfluss der Oberflächenmodifikation auf Gefüge und Zugkennwerte

Bei den PIII-Behandlungstemperaturen (200 bis 550 °C), die in dieser Arbeit verwendet wurden, fand weder Kornwachstum noch Rekristallisation (Kornfeinung) statt. Dieses Ergebnis war zu erwarten. Für das Spannungsarmglühen von Titan Grad 2 werden Wärmebehandlungen bis 2 Stunden bei 450 °C bis 550 °C empfohlen [27]. Dass keine Rekristallisation beobachtet wurde, steht im Einklang mit neueren Ergebnissen zu Titan Grad 2 [28]. Erst ab 700 °C wurde Rekristallisation im geringfügigen Umfang festgestellt. Die nadelförmigen Erscheinungen können prinzipiell entweder Martensitplatten oder Zwillinge sein. Selbst geringe Mengen von β -stabilisierenden Elementen wie Fe können eine martensitische Umwandlung in reinem Titan verursachen. Die Verteilung dieser Nadeln in der Probe spricht jedoch eher für Verformungszwillinge. Diese Erscheinungen sind in Oberflächennähe unabhängig von der Behandlungstemperatur besonders zahlreich. Aufgrund der Bearbeitung vor der PIII-Behandlung ist der Verformungsgrad auf der Oberfläche höher als im Inneren. Reines Titan verformt sich bekannterweise durch Zwillingsbildung. Die PIII-Behandlung bei 550 °C ist von der Temperaturführung identisch mit einer Spannungsarmglühung. Entsprechend führt diese Behandlung zum fast vollständigen Verschwinden der Nadeln.

Dass die Zugkennwerte weder der glatten noch der gekerbten Proben durch die PIII-Behandlung geändert wurden liegt vermutlich daran, dass die Einwirkzeiten kleiner als 500 nm (0,5 μ m) sind. Ähnliches wurde in einer β -Titanlegierung beobachtet, die mit Stickstoff oberflächenbehandelt wurde [29]. Eine Erhöhung der Stickstoffkonzentration durch Diffusion während einer Hochtemperaturbehandlung in Stickstoffgas wurde bei Tiefen bis 5 μ m festgestellt. Dennoch wurde kein Unterschied in den Zugkennwerten bei glatten oder gekerbten Proben gefunden.

Einfluss der Oberfläche auf Gewebeverträglichkeit

Die durchgeführten Untersuchungen wurden in Anlehnung an ein standardisiertes Tierexperiment zur Biokompatibilitätsprüfung nach den Vorgaben in [7] durchgeführt. Histologisch konnte bei den durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen werden, dass sich für Implantate aus Titan techn. Reinheit (Grade 2) ein nur geringer Unterschied nach der Beschichtung ergab, der Anteil an Knochenkontakt war bei den behandelten Prüfkörpern nur geringfügig größer. Auch die weiteren Merkmale zur Beurteilung des neugebildeten Knochens zeigten sich einheitlich. Die Interfacezone war jeweils zu etwa gleichen Teilen durch direkten Knochenkontakt, das Vorkommen einer dünnen Membran oder eines mit Markraumzellen gefüllten Spaltes gekennzeichnet. Im Schrifttum wird Titan techn. Reinheit (Grade 2) im Allgemeinen eine sehr gute Osseointegration zugeschrieben, deren Werte sich bei etwa gleicher Versuchsdauer größtenteils mit den hier gezeigten Ergebnissen decken [30]. Man muss aufgrund der gewonnenen Ergebnisse davon ausgehen, dass sich dieses Integrationsverhalten der Oberfläche durch das PIII-Verfahren nicht grundlegend steigern lässt. Deutlichere Unterschiede zeigen die Be-

funde bei anodisiertem Titan. Während bei den unbehandelten Proben zwar insgesamt eine recht gute knöcherne Einheilung zu sehen ist, bei der sich jedoch zum größten Teil eine dünne Membran zwischen Metall und Knochen ausbildet, wächst bei den behandelten Proben der Knochen in erster Linie ohne trennende Schicht an den Prüfkörper heran. Die neugebildete Knochenlamelle entlang des Implantates ist bei den modifizierten Proben dicker. Durch die nach der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation erzielten Oberflächenmodifikationen ist bei diesem Material folglich eine stabilere Einheilung der Implantate im Knochen erzielt worden.

Fluoreszenzmikroskopisch zeigte sich, dass der Konzentrationsanstieg der Fluorochrome im neugebildeten Kortikalis-Bereich gegenüber der Spongiosa bei den unbehandelten Proben deutlicher höher lag als bei den PIII-behandelten. Daraus kann auf einen vermehrten und beschleunigten Knochenanbau im Bereich der Spongiosa bei den PIII-behandelten Proben geschlossen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass Implantate bei denen sich ein großflächiger und engerer Knochenkontakt gebildet hat, stabiler und langfristiger im Körper verankert bleiben als solche mit kleineren Kontaktflächen.

Der Pull-out- bzw. Push-out-Test ist heute das überwiegend eingesetzte Verfahren zur Bewertung der Schertrennfestigkeit von Grenzschichten. Betrachtet man die Ergebnisse der behandelten und der unbehandelten Proben im Vergleich, so überzeugen die konstant guten Schertrennfestigkeiten bei den beschichteten Metallen. Allerdings sind die Ergebnisse des Pull-out-Tests aufgrund der geringen Probenanzahl nur eingeschränkt aussagekräftig.

Schlussfolgerungen

1) Die PIII-Behandlung von Titan Grad 2 führt zur Bildung einer geschlossenen Rutil (TiO_2)-Schicht auf der Oberfläche. Bei Temperaturen ab zirka 480 °C findet auch Diffusion von Sauerstoff in das Titan statt.

2) Diese Oberflächenmodifikation hat keinen Einfluss auf Zugkennwerte von glatten und gekerbten Proben.



Dr. B. Rauschenbach

Korrespondenzanschrift:
Dr. B. Rauschenbach
Institut für Oberflächenmodifizierung e.V.
Permoserstraße 15
04303 Leipzig

Akademischer Lebenslauf

1988	Promotion und Habilitation in Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
1989	Gustav-Hertz-Preis der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
1991	Tätigkeit an der TU Hamburg
1993	Tätigkeit an der Universität Augsburg
seit 2000	Direktor des Instituts für Oberflächenmodifizierung Leipzig, Lehrstuhlinhaber für Angewandte Physik/Materialwissenschaften an der Uni. Leipzig

3) In Push-out-Tests sowie histomorphologischen Schnitten konnte gezeigt werden, dass durch eine PIII-Behandlung von anodisierten Titan-Implantaten eine deutliche Erhöhung der Osseointegration (bis zu 50 %) erzielt werden kann. Die klinische Relevanz dieses Ergebnisses muss noch durch weitere Untersuchungen belegt werden.

Abstract

The goal of this work was to improve the integration behavior as well as biocompatibility of biomedical titanium implants. Complex parts made of Ti Grade 2 were treated using a novel process, Plasma-Immersion-Ion Implantation (PIII), in a homogeneous oxygen plasma at temperatures ranging from 200° C to 550° C. This treatment results in the formation of a closed TiO₂ layer on the surface. The tendency for oxygen to diffuse into the titanium increased with increasing treatment temperature. Slight changes in the microstructure were also observed. No change in tensile properties could be detected. An improvement of the biocompatibility could be proven by biomechanical and cellbiological investigations.

Danksagung

Dieses Vorhaben im Rahmen des Bayerischen Langzeitprogramm „Neue Werkstoffe“ (Vorhabensnummer F-464) finanziell unterstützt.

Literatur

[1] Larsson C., Thomson P., Lausmaa J., Rodahl M., Kasemo B., Ericson L.E.: *Biomaterials* 15: 253-263, 1994

[2] Pan J., Liao H., Leygraf C., Thierry D., Li J.: *J. Biomed. Mater. Res.* 40: 244-56, 1998

[3] Thull, R.: *Jahrbuch der Gesellschaft für Orale Implantologie*, 49-60, 1993

[4] Gold J.M. et al.: *XPS Study of Amino Acid Adsorption to Titanium Surfaces. Helv Phys Acta* 62: 246-249, 1989

[5] Pereira M.C., Pereira M.L., Sousa J.P.: *J. Biomed. Mater. Res.* 40: 40-47, 1998

[6] Schliephake H., Lehmann H., Kunz U., Schmelzeisen R.: *Intern. J. Oral. Maxillofac. Surg.* 22: 20-25, 1993

[7] Thull R., Trautner K., Karle E.J.: *Modell zur immunologischen Prüfung von Biomaterialien. Biomed. Tech.* 37: 162-169, 1992

[8] Becker H.: *Z. Metallkunde* 72: 679-687, 1981

[9] Cook S., Salkeld S.L., Gaisser D.M., Wagner W.R.: *J. Oral Implantol.* 19: 288-294, 1993

[10] Dean J.C., Tisdell C.L., Goldberg V.M., Parr J., Davy D., Stevenson S.: *J. Arthroplast.* 10: 830-838, 1995

[11] Eschenroeder H.C., McLaughlin R.E., Reger S.I.: *Clin. Orthopedics Res.* 216: 234-246, 1987

[12] Haas R., Mailath G., Dörtbda O., Watzek G.: *Clin. Oral Impl. Res.* 9: 117- 122, 1998

[13] Pazzaglia U.E., Brossa F., Zatti G., Chiesa R., Andrini L.: *Arch. Orthop. Trauma. Surg.* 117: 279-285, 1998

[14] Rabbe L.M., Rieu J., Lopez A., Combrade P.: *Clinical Materials* 15: 221-226, 1994

[15] Lausmaa J., Röstlund T., McKellop H.: *Surface Modification Technologies V*, T. S. Sudarshan, J.F. Braza, eds., The Institute of Materials, 139-154, 1992

[16] Sundararajan T., Kamachi Mudali U., Nair K.G.M., Rajeswari S., Subbaiyan M.: *Materials and Corrosion* 50: 344-349, 1999

[17] Vardiman R.G., Kant R.A.: *J. Appl. Physics* 53: 690-694, 1982

[18] Mändl S., Rauschenbach B.: *Plasma-Immersionen-Ionenimplantation, ein neues Verfahren zur homogenen Oberflächenmodifizierung komplex geformter medizinischer Implantate. Biomed. Technik* 45 (7-8): 193-98, 2000

[19] Assmann W., Huber H., Steinhausen C., Dobler M., Glückler H., Weidinger A.: *Nucl. Instr. Meth. B* 89 131, 1994

[20] Brånemark P.-I.: *Osseointegration and its experimental background. J Prosth Dent* 50, 399-410, 1983

[21] Carlsson L., Rostlund T., Albrektsson B., Albrektsson T., Branemark P.-I.: *Osseointegration of titanium implants. Acta Orthop Scand* 57, 285-289, 1986

[22] Sader R., Mandl S., Krause D., Thorwarth G., Zeilhofer H.-F., Horch H.-H., Rauschenbach B.: *Surface modification of medical titanium implants with plasma immersion ion implantation. In: G. Bischoff, H.-J. Hein (eds.): Micro- and nanostructures of biological systems. Shaker Verlag*, 121-134, 2001

[23] Balachandran U., Eror N.G., *J. Solid State Chem.* 42: 276, 1982

[24] Parker J.C., Siegel R.W.: *Appl. Phys. Lett.* 57:943, 1990

[25] Lottici P.P., Bersani D., Braghini M., Montenero A.: *J. Mat. Sci.* 28: 177, 1993

[26] Mändl S., Thorwarth G., Schreck M., Stritzker B., Rauschenbach B.: *Raman Study of Titanium Oxide Layers Produced with Plasma Immersion Ion Implantation. Surf. Coat. Technol.* 125: 84-88, 2000.

[27] DIN 17869: *Werkstoffeigenschaften von Titan und Titanlegierungen*, Beuth Verlag, 1992

[28] Müller C., Pascuzzi S., Neuhäusel P.: *Einfluss eines Verformungsgradienten auf das Rekristallisationsverhalten von Titan Grad 2, Prakt. Metallogr.* 34(12): 606-616, 1997

[29] Müller C., Holzwarth U., Gregory J.K.: *Influence of Nitriding on Microstructure and Fatigue Behavior of a Solute-Rich Beta Titanium Alloy. Fat. Fract. Engng. Mater. Struct.* 20(12) 1665-1676, 1997

[30] Becker J., Meissner T., Neukam F. W., Knöfler W., Graf H.-L., Reichart P.: *Tierexperimentelle Untersuchungen zur Einheilung von ANOF-beschichteten Titanimplantaten. Z Zahnärztl Implantol VII*, 162-169, 1991