

Korrosionsverhalten von modularen Verbindungen bei Hüftprothesen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MARKUS WINDLER

Dipl. Werkstoff-Ing. TU Berlin

geboren am 21.08.1960

von Schlattingen, TG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. S. Virtanen, Referentin

Prof. Dr. M. Textor, Korreferent

2003

Verdankungen

Meinen besonderen Dank gilt Frau Prof. Sannakaisa Virtanen, die mir ermöglichte an ihrem Institut eine „externe“ Dissertation durchzuführen. Sanna liess mir bei dieser Arbeit sehr viel Freiraum, hatte aber immer ein offenes Ohr für mich.

Ich möchte mich auch bei Prof. Marcus Textor ganz herzlich bedanken für die Betreuung meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferates.

Einen speziellen Dank gilt Prof. Urs Wyss der Forschungsleiter bei Centerpulse Orthopedics AG von 1996 bis 2002 war. Urs hat Bedingungen geschaffen, dass ich diese Arbeit in Angriff nehmen konnte. Über die gesamte Dauer der Dissertation hat er mich unterstützt und motiviert, und in vielen anregenden Diskussionen meine Arbeit bereichert.

Allen Mitarbeitern von Centerpulse Orthopedics Ltd. möchte ich herzlich danken. Sie alle haben mich durch ihre Tätigkeiten unterstützt und so beigetragen, dass diese Arbeit entstehen konnte. Speziell bedanken möchte ich mich bei Dr. Mike Zhu von Centerpulse Orthopedics Inc., Austin Texas, für die Zusammenarbeit bei der dynamischen Fretting-Korrosion Studie.

Im Zusammenhang mit externer Unterstützung richtet sich mein Dank an Frau Suzana Scacciante von Sulzer Innotec für REM und EDX-Untersuchungen, sowie an Dr. Roland Hauert von der EMPA Dübendorf für XPS-Messungen.

Ein grosses "Dankeschön" möchte ich auch meiner Familie aussprechen, im Besonderen meiner Frau Heike, für ihre moralische Unterstützung sowie ihr Verständnis. Ein grosser Teil dieser Arbeit entstand an zahlreichen Abenden, Wochenenden oder Ferien und oft arbeitete ich zu Hause an meiner „Arbeit“ wenn sie mit den Kindern etwas unternahm.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung	IV
Summary	VI
1. Einführung	1
1.1 Das Hüftgelenk	2
1.1.1 Das natürliche Hüftgelenk	2
1.1.2 Das künstliche Hüftgelenk	2
1.2 Die Biomechanik des Hüftgelenkes	5
1.3 Der Konus in der Hüftendoprothetik	8
1.3.1 Geschichte der Konusverbindung	8
1.3.2 Merkmale eines Konus	9
1.3.3 Die Konusnorm	11
1.3.4 Design und Halslänge der Kugelköpfe	11
1.3.5 Montage der Kugelköpfe bei der Operation	12
1.4 Implantatwerkstoffe und Applikation	14
1.4.1 Implantatwerkstoffe, Allgemein	14
1.4.2 Titanlegierungen	14
1.4.3 Kobalt-Basislegierungen	18
1.4.4 Stahllegierungen	22
1.4.5 Applikation der Werkstoffe bei Hüftendoprothesen	24
1.5 Das Korrosionsverhalten der Metalle	24
1.5.1 Passivität und Deckschichtbildung	25
1.5.2 Kontaktkorrosion	25
1.5.3 Lochkorrosion	26
1.5.4 Spaltkorrosion	28
1.5.5 Reibkorrosion	29
1.6 Konuskorrosion an explantierten Hüftprothesen	31

1.7	Gewebereaktionen und biologische Effekte	37
1.8	In-vitro Untersuchungen an modularen Hüftprothesen	41
1.9	Ziele dieser Arbeit	47
2.	Material und Untersuchungsmethoden	49
2.1	Der Konus bei Centerpulse Orthopedics	49
2.2	Explantierte Hüftprothesen	50
2.2.1	Material	50
2.2.2	Reinigung und Vorbereitung	51
2.2.3	Lichtmikroskopische Beurteilung	51
2.2.4	Rauheitsmessung	52
2.2.5	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse	52
2.2.6	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	52
2.3	Fretting-Korrosion Studie in-vitro.....	54
2.3.1	Material	54
2.3.2	Versuchsaufbau und –durchführung	55
2.3.3	Elektrochemische Messung und Auswertung	58
2.3.4	Untersuchte Einzelfaktoren und Thesen	59
2.4	Statistische Auswertung	60
3.	Resultate	62
3.1	Explantierte Hüftprothesen	62
3.1.1	Quantitative Korrosion an den Kugelkonus	62
3.1.2	Einfluss der Zeit auf das Korrosionsverhalten	64
3.1.3	Einfluss der Halslänge	65
3.1.4	Auftreten der Korrosion im Kugelkonus	66
3.1.5	Rauheitsmessung im Kugelkonus	66
3.1.6	REM und EDX-Analyse im Kugelkonus	68
3.1.7	Quantitative Korrosion an den Schaftkonus	70
3.1.8	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	73
3.1.9	Zusammenfassung der Explantatuntersuchung	78
3.2	Dynamische Korrosionsprüfung in-vitro	80

3.2.1	Kurzzeitversuche	80
3.2.2	Langzeitversuche	81
3.2.3	Einfluss der Prüffrequenz	83
3.2.4	Variation der Prüflast	84
3.2.5	Untersuchung der Konen nach Versuchsende	85
3.2.6	Zusammenfassung der dynamischen Korrosionsprüfung	87
4.	Diskussion	88
4.1	Diskussion "Explantatuntersuchung"	88
4.2	Diskussion "Frettingkorrosion Studie"	92
4.3	Einfluss der Steifigkeit im Halsbereich und Spannungszustand	94
4.4	In-vitro Experimente versus in-vivo Beobachtungen	97
4.5	Das Korrosionsverhalten von CoCr- und Titanlegierungen	101
4.6	Modell des Korrosions-Mechanismus	104
5.	Schlussfolgerungen und Ausblick	108
6.	Literaturverzeichnis	112

Lebenslauf

Zusammenfassung

Der Ersatz des natürlichen Hüftgelenkes durch ein sogenanntes Kunstgelenk, zur Erlangung von Schmerz- und Bewegungsfreiheit, ist in der heutigen Chirurgie zur Routineoperation geworden. Moderne Hüftprothesen sind modular aufgebaut um möglichst die anatomischen Verhältnisse des Patienten wieder herzustellen. Mittels konischer Steckverbindung kann der Arzt während der Operation den passenden Kugelkopf auf den Hüftschaft verankern. Durch die Modularität der Prothese hat der Chirurg die Möglichkeit verschiedene Werkstoffe wie Metalle und Keramiken miteinander zu kombinieren.

In dieser Arbeit wurden die Konusflächen von 155 explantierten CoCr-Kugelköpfen mit 12/14 Konus untersucht, welche bis zu 113 Monaten implantiert waren. Vorwiegend am Konuseingang zeigten 29,6% der Kugelkonen Korrosionsnarben, mit Ablagerungen von chromreichen Korrosionsprodukten. Bei 8 Kugelköpfen, mit erhöhter Konusrauheit konnte Fretting- und Lochkorrosion nachgewiesen werden. Mit zunehmender Implantationszeit erhöht sich die Auftretenswahrscheinlichkeit von Korrosionsphänomenen, und ab dem vierten Implantationsjahr konnte bei 50% der Kugelköpfe Korrosion nachgewiesen werden. Einen Einfluss der Halslänge (L vs. M vs. S) konnte nicht festgestellt werden. In 47 Fällen wurde der Hüftschaft ebenfalls revidiert und konnte in die Untersuchung mit einbezogen werden. Bei 16 von 39 Hüftschäften aus Titanlegierung war der Konus schwarz verfärbt, der Passivfilm war inhomogen und deutlich verdickt und lag als Gemisch aus TiO und TiO₂ vor.

In Laborversuchen wurde das Verhalten der konischen 12/14 Steckverbindung und mögliche Einflüsse auf Frettingkorrosion untersucht. Unter Einbezug verschiedener Fügebedingungen wurden die Konussysteme dynamisch bis 10 Millionen Zyklen belastet und die Frettingströme elektrochemisch gemessen. Nach Einschalten der mechanischen Belastung von 2000 N stiegen die Frettingströme sprunghaft an und stabilisierten sich anschliessend. Sowohl bei den Kurzzeitversuchen (< 5000 Zyklen) als auch bei den Langzeitversuchen (10 Millionen Zyklen) wiesen sogenannte

L-Kugeln höhere Frettingströme auf als S-Kugeln. Höhere Prüffrequenzen und höhere Lasten resultierten bei den untersuchten Konen in höheren Frettingströmen. Mit zunehmender Prüfzeit erhöhten sich die Frettingströme. Nach Versuchsende konnte an den Berührungsstellen der geprüften Konussysteme Frettingkorrosion nachgewiesen werden, welche aus den Mikrobewegungen der Komponenten zueinander resultierten.

Die Untersuchungen der Konussysteme zeigten, dass die Resultate aus den Laborexperimenten mit den Beobachtungen an explantierten Implantatkomponenten nur bedingt vergleich- oder übertragbar sind. Mit den Laborversuche kann vorwiegend das mechanische Verhalten einer konischen Verbindung, unter kontrollierten Bedingungen, untersucht werden. Die dabei auftretenden Mikrobewegungen der Komponenten führen zu einer örtlichen Verletzung des Passivfilmes, mit charakteristischen Frettingströmen die gemessen werden können. Implantate verweilen hingegen über Jahre im Körper und erfüllen ihre Funktion bei jedem Schritt. Die zeitlichen Veränderungen an den Grenzflächen des untersuchten 12/14 Konus überwiegen dort im Vergleich zu den Veränderungen infolge mechanischer Belastung. Es ist erklärbar, dass korrosive Angriffe in Spalten der modularen Verbindungen stattfinden konnten ohne mechanische Belastung.

Summary

Replacement of the natural hip by a so-called artificial hip to eliminate pain and provide mobility has become a routine operation in current surgical practice. Modern hip replacements are modular in design so as to reconstruct the patient's anatomical structures as effectively as possible. Using a conical plug-in connection, the physician can anchor the appropriate ball head to the hip shaft during the operation. The modularity of the prosthesis enables the surgeon to combine various materials, such as metals and ceramics.

In this study, the cone surfaces of 155 explanted CoCr ball heads with a 12/14 cone that had been implanted for up to 113 months were examined. Primarily at the cone opening, 29.6% of the spherical cones exhibited corrosion scars, together with deposits of corrosion products containing high concentrations of chrome. Eight ball heads with elevated levels of cone roughness showed evidence of fretting and hole corrosion. The likelihood of occurrence of corrosion phenomena increases with the age of the implant, and there was evidence of corrosion in 50% of the ball heads beginning with the fourth implantation year. No evidence could be found to indicate that neck length (L vs. M vs. S) exerts any influence. In 47 cases, the hip shaft was also revised and could be included in the examination. In 16 of 39 hip shafts made of titanium alloy, the cone was discolored black; the passive film was inhomogeneous and noticeably thickened, and comprised a mixture of TiO and TiO₂.

The behavior of the conical 12/14 plug-in connection and possible effects on fretting corrosion were examined in laboratory experiments. Using various joining conditions, the cone systems were dynamically stressed for up to 10 million cycles, and the fretting currents were measured electrochemically. The fretting currents increased rapidly upon activation of a mechanical stress of 2000 N, and subsequently stabilized. During both short-term (< 5000 cycles) and long-term (10 million cycles) experiments, so-called L balls exhibited higher fretting currents than S balls. In the cones tested, higher test frequencies and greater loads resulted in higher fretting

currents. The fretting currents increased with the length of the testing period. At the conclusion of the experiment, fretting corrosion resulting from the micro-movements of the components relative to one another was found at the points of contact of the cone systems tested.

The analyses of the cone systems showed that the results of the laboratory experiments are only partially comparable with or transferable to observations of explanted implant components. Laboratory experiments serve primarily to study the mechanical behavior of a conical connection under controlled conditions. The resulting micro-movements of components cause localized damage to the passive film, together with characteristic, measurable fretting currents. In contrast, implants remain in the body for years and perform their function at each step. The changes over time in the interfaces of the 12/14 cone examined predominate in comparison to the changes caused by mechanical stress. It is explainable that corrosive attacks were able to occur in gaps in the modular connections without mechanical stress.

1. Einführung

Modular aufgebaute Hüftprothesen gelten heute als der Standard in der modernen Implantattechnologie. Mittels einer konischen Verbindung kann der operierende Arzt Kugel und Hüftschaft kraftschlüssig miteinander verbinden. Dieses System bietet Vorteile für die Hersteller, die Ärzte und die Patienten. Durch die Variation der Prothesenkomponenten –vergleichbar einem Baukastensystem– kann der Arzt den anatomischen Gegebenheiten des Patienten Rechnung tragen und dem Patienten eine massgeschneiderte Prothese implantieren. Da die verschiedenen Komponenten von Hersteller zu Hersteller leicht variieren, dürfen nur Komponenten eines Herstellers miteinander gepaart werden. Die Firma CeramTec, der grösste Hersteller von keramischen Kugelköpfen prägte dies mit dem Ausdruck „never mix and match“. Dieses Prinzip der Konusverbindung verlangt vom Hersteller, dass klare Vorgaben zur Montage und Demontage vorliegen müssen. Die Ärzte müssen geschult und auf Risiken aufmerksam gemacht werden.

Anfang bis Mitte der 90er Jahre berichteten verschiedene Autoren, nach Untersuchung explantierter Hüftprothesen, über korrosive Veränderungen in der Konusverbindung bei explantierten Hüftprothesen. Nach den ersten Veröffentlichungen wurde versucht, diese Phänomene im Labor nachzustellen. In den Jahren 1994 bis 1998 wurden wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet publiziert. Das Interesse zum Verhalten modularer Komponenten bei Endoprothesen ist ungebrochen gross. Systematisch ausgewertete Studien von Produkten, welche über Jahre im Patienten waren, sind selten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Korrosionsuntersuchungen an modularen Verbindungen bei Hüftprothesen, wobei zum einen explantierte Komponenten analysiert und Laborversuchen gegenübergestellt wurden.

1.1 Das Hüftgelenk

1.1.1 Das natürliche Hüftgelenk

Das Hüftgelenk (Coxa) besteht aus einer tiefen Hüftpfanne (Acetabulum), die durch die drei Hüftbeine (Darmbein, Sitzbein und Schambein) geformt wird, und dem Hüftkopf (Femur) welcher ein Teil des Oberschenkelknochens ist. Femur und Acetabulum sind von einer glatten Knorpelschicht überzogen. Da der Femurkopf weitgehend von der Pfanne umschlossen wird, ist das Hüftgelenk ein sogenanntes Nussgelenk, welches eine Sonderform des Kugelgelenkes darstellt [1]. Die Hüftpfanne besitzt drei Freiheitsgrade, sodass das Bein gegen den Rumpf nach vorne und hinten, nach aussen und innen und rotiert werden kann. Dadurch sind grosse Bewegungsausmasse möglich. Das Gelenk wird von einer bindegewebeartigen Kapsel umgeben, welche es nach aussen abdichtet. Auf der Innenseite des Kapselgewebes ist eine Schleimhautschicht, welche die Gelenkflüssigkeit (Synovia) produziert. Diese Flüssigkeit sorgt für ein reibungsarmes, praktisch verschleissfreies Bewegen des Kopfes in der Pfanne. Das Gelenk wird von Bänder und Muskeln umgeben die dem Gelenk die notwendige Stabilität verleihen.

1.1.2 Das künstliche Hüftgelenk

Der Ersatz eines geschädigten Gelenkes gehört zu den grossen Fortschritten der Orthopädie in den letzten 30 Jahren. Der relativ einfache Aufbau des Hüftgelenkes als Kugelgelenk hat schon vor Jahrzehnten Ärzte und Medizintechniker zum Nachbau angeregt. Klinische Nachuntersuchungen bei Patienten, Verbesserungen in den Operationstechniken und der verwendeten Materialien führten im Laufe der Zeit zu stetigen Fortschritten und zur Optimierung des künstlichen Gelenkersatzes. In Europa werden jährlich 550'000 Hüftprothesen implantiert, so dass man von einem „Routineeingriff“ sprechen kann.

Das erkrankte Gelenk wird durch ein künstliches Implantat ersetzt, das der menschlichen Anatomie nachgebildet ist (Abb. 1-1.). Diesen Gelenkersatz aus Schaft, Kugel und Pfanne (meist aus Pfannenschale und -einsatz bestehend) nennt

man Hüft-Totalendoprothese (HTEP). Der Kugelkopf wird auf den Schaft aufgesetzt und artikuliert in der Pfanne. Bei der Teilendoprothese wird ein Schaft mit grosser Frakturkugel eingesetzt. Die Kugel bewegt sich auf dem gut erhaltenen Knorpel im natürlichen Acetabulum.

Generell werden drei Prothesentypen unterschieden:

Die zementfreie Prothese, bei der die Hüftpfanne im Knochen eingeschraubt (mit selbstschneidendem Schraubengewinde) oder verklemmt wird (Press-fit) [2]. Der konisch geformte Hüftschaft wird ebenfalls direkt im vorpräparierten Knochenbett verklemmt. Durch An- oder Einwachsen des Knochens entsteht eine feste Verbindung zwischen Knochen und Metall [3].

Bei zementierten Prothesen werden sowohl der Hüftschaft wie auch die Hüftpfanne mit selbsthärtendem Knochenzement befestigt [4;5]. Von einer Hybrid-Prothese wird dann gesprochen, wenn eine der Komponenten direkt im Knochen (z.B. Pfanne) und die andere (z.B. Hüftschaft) mit Zement im Knochen verankert werden.

Von jedem Hüftprothesenmodell existieren unterschiedliche Grössen entsprechend den anatomischen Verhältnissen. Die Wahl der Prothese richtet sich nach der Knochenform, dem Gewicht und dem Alter des Patienten. Der Operateur wird den Eingriff mit einer zeichnerischen Planung anhand der Röntgenbilder vorbereiten und dabei Modell, Grösse und Lage der Prothesenteile festlegen. Er muss aber auch während der Operation die Freiheit haben, allenfalls ein anderes Prothesenmodell einzusetzen, als ursprünglich geplant war [6].

Die Behandlung nach der Operation hängt von der eingesetzten Endoprothese und dem Verankerungsprinzip ab. Nach zehn Jahren sind noch ca. 92 bis 97% der primär implantierten Hüftprothesen *in-vivo* [7]. Bei Versagen einer Endoprothese, wie beispielsweise bei Bruch, Lockerung, Absinken, Schmerzen oder Infektion, muss eine Wechseloperation durchgeführt werden. Diese Operationen sind aufwändiger und nur nach ausgiebiger Diagnostik und Vorbereitung der Patienten durchführbar.

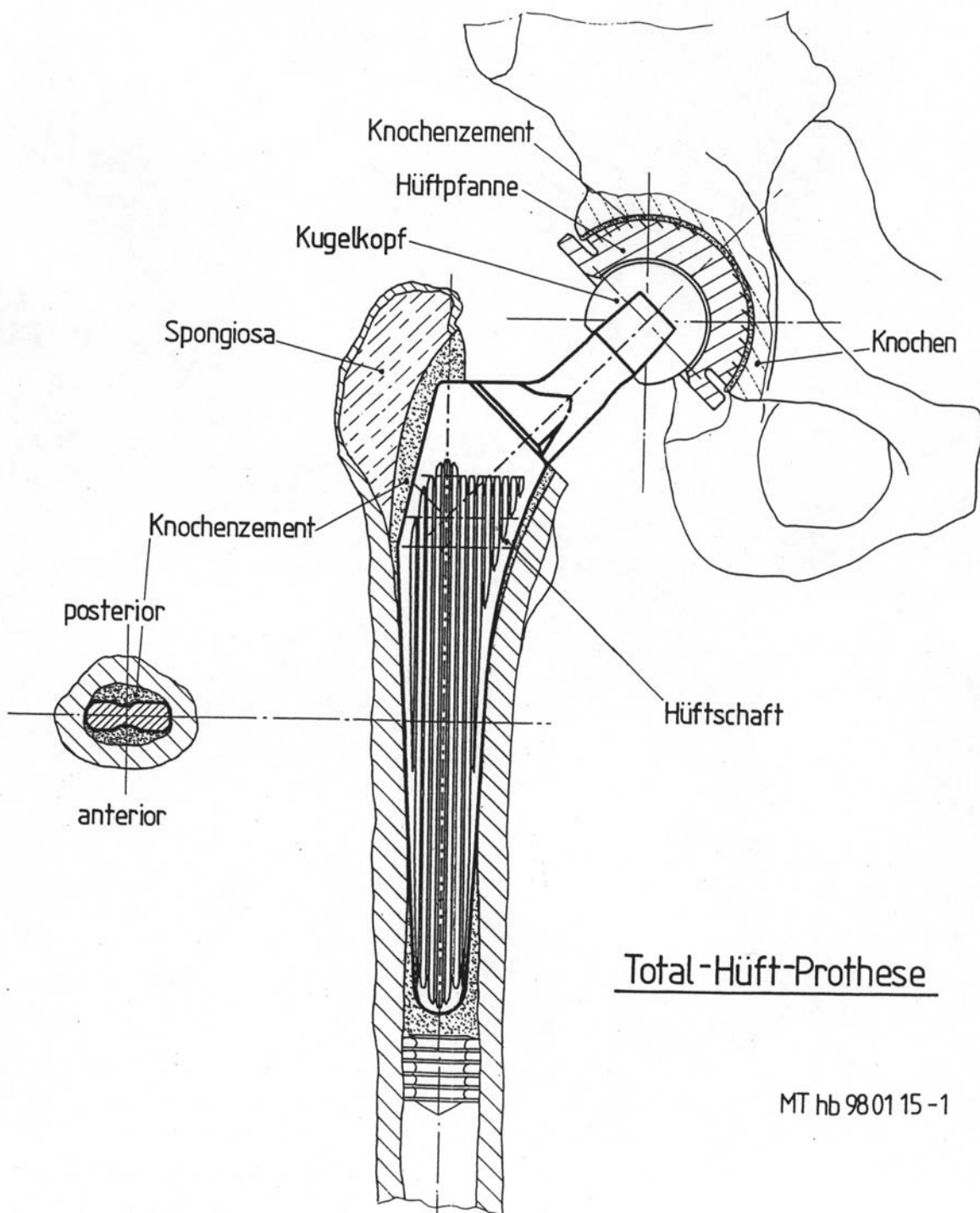


Abb. 1-1: Schematische Darstellung einer zementierten Hüftendoprothese.

1.2 Die Biomechanik des Hüftgelenkes

Die Kenntnis der Belastungssituation im Hüftgelenk bezüglich angreifender Kräfte und deren Orientierung sind unerlässlich um die Situation in der Konusverbindung zwischen Hüftschaff und Kugel zu verstehen. Dabei darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass jeder Patient seine eigene, individuelle Gangart hat und dass dadurch in der biomechanischen Analyse grosse Unterschiede auftreten können.

Fundamentale Arbeiten zur Gelenksmechanik wurden von Pauwels [8] ab Mitte der 30er Jahren durchgeführt. Er untersuchte dabei die Schenkelhalsfrakturen und interessierte sich für die Zusammenhänge zwischen Frakturheilung und mechanischer Belastung. Mittels Einbeinstand-Technik konnte die Druckbeanspruchung des Schenkelkopfes während eines Gangzyklus qualitativ bestimmt werden. Druckkräfte bis zu 260 kg, was etwa dem 3-fachen Körpergewicht eines 90 kg schweren Patienten entspricht, konnten für den physiologischen Gangablauf in der Hüfte vorhergesagt werden. Paul [9] untersuchte die Gelenksbelastung im Hüftgelenk anhand der Bodenreaktionskräfte, kombiniert mit Videoaufnahmen, und schloss so auf die Belastung und Hauptrichtung der Kräfte in der Hüfte. Die maximalen Gelenkskräfte wurden normiert auf Körpergewicht der Probanden in der Einheit BW (Body Weigth). Die Kräfte in der Hüfte ergeben einen charakteristischen „Doppelpeak“ für die Phasen „Ferse aufsetzen“ (ca. 7% vom Schrittzzyklus) und „Fuss abstossen“ (ca. 47% vom Gangzyklus). In der Schwingphase ist die Gelenkskraft kleiner als 1xBW (Abb. 1-2.). Mit zunehmender Gehgeschwindigkeit erhöht sich die Gelenkskräfte; normales Gehen 4.9xBW bzw. 7.6xBW für schnelles Gehen. Die Kraftvektoren ändern die Richtung in jeder Phase des Gangzyklus und sind mehr vertikal orientiert als die Achse des Schenkelhalses.

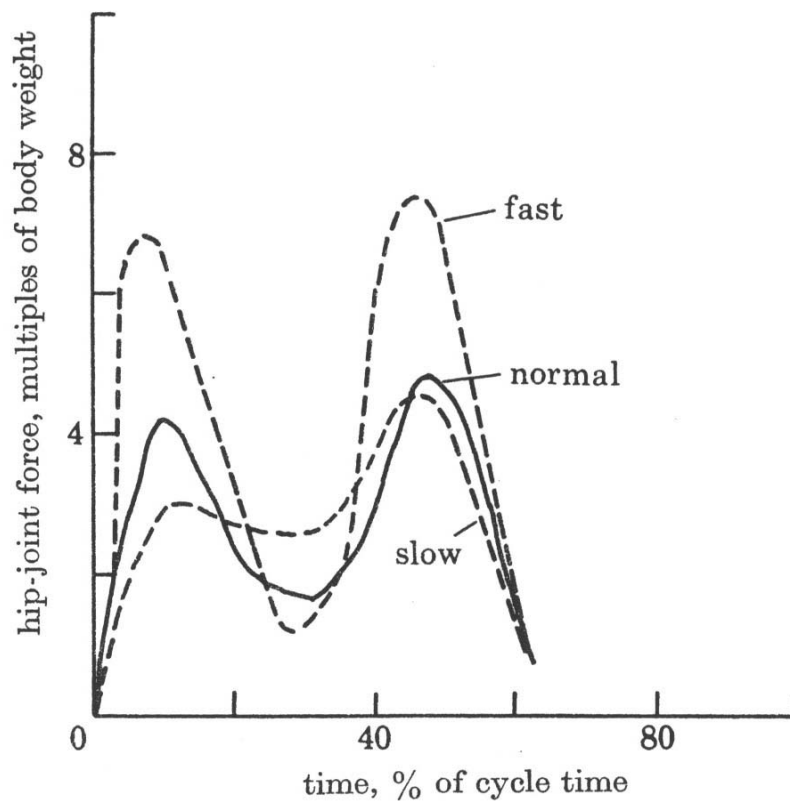


Abb.1-2: Reaktionskräfte im Hüftgelenk während eines Gangzyklus in Abhängigkeit von verschiedenen Geschwindigkeiten [9].

Eine neue Dimension zur Bestimmung der Gelenkskräfte in der Hüfte wurde mit der Einführung sogenannter „instrumentierter Prothesenkomponenten“ erreicht. Dabei wurden Messsensoren für Kräfte und Momente in speziell präparierte Prothesenkomponenten eingebaut und in Probanden implantiert. In Ganganalysen unter Einbezug von Videoaufnahmen und Bodenreaktionsplatten konnten Daten der instrumentierten Prothesen erfasst werden. Davy [10] berichtete 1988 über telemetrisch erfasste Daten einer DF80 Hüftprothese an einem Patienten. Die Kräfte erreichten beim normalen Gehen das 2.6 bis 2.8xBW und 2.6xBW beim Treppen aufsteigen. Die Kraftvektoren griffen zwischen 30 – 40° versetzt zur Konusachse (Cone Angle) und –25 und –15° zum Polarwinkel an (Abb. 1-3.). Die Daten von Davy konnten durch telemetrische Studien von Taylor [11] und Bergmann [12] bestätigt werden, welche ebenfalls instrumentierte Prothesenkomponenten für ihre Studien einsetzten. Zudem konnten Gelenksreaktionskräfte für Treppen auf- und absteigen (2.5 – 3xBW) sowie für Jogging (4 – 5xBW) ermittelt werden (Tab. 1-1.). Beim

Stolpern und dem reaktionsschnellen wiedererlangen des Gleichgewichtes konnten Kräfte bis zum 8.7xBW registriert werden [13].

Mittels Beschleunigungssensoren, welche am Bauch und Rücken auf der Haut befestigt wurden, konnte Bogert [14] an neun gesunden Patienten die Gelenkskräfte in der Hüfte bestimmen. Neben den Aktivitäten „normales Laufen“ und Jogging lag das Hauptinteresse an sportlichen Aktivitäten wie Skilanglauf (2.9 – 5.2xBW) und Alpines Skilaufen (3.5 – 9.3xBW).

Eine quantitative Analyse an 111 mit künstlichen Prothesen versorgten Patienten zeigte, dass diese Probanden durchschnittlich 4988 Schritte pro Tag zurücklegten [15]. Dies ergibt durchschnittlich ca. 0.9 Millionen Schritte in Jahr (minimal 72'000 und maximal 3.2 Millionen Schritte pro Jahr).

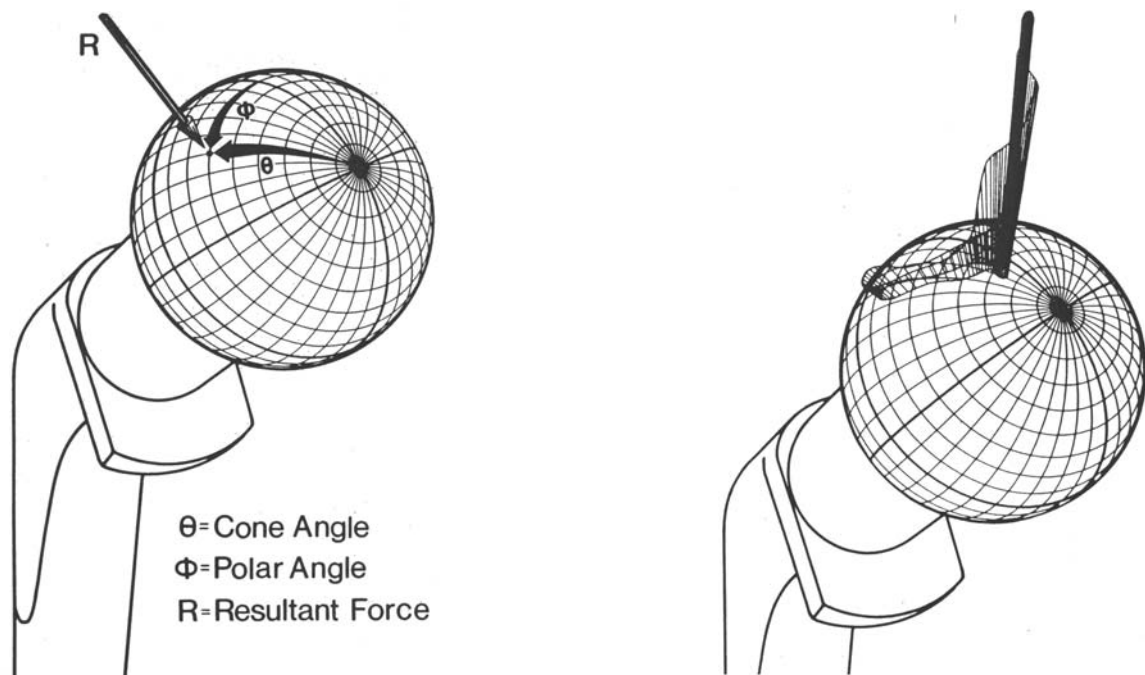


Abb. 1-3: Kraftorientationswinkel durch den Hüftkopf schematisch links und während eines Gangzyklus rechts [10].

Tab. 1-1: Maximale Belastung im Hüftgelenk für verschiedene Aktivitäten. Die Belastungsangabe ist normiert in Körpergewicht (BW = Body Weigth).

Autor (Jahr)	Technik	normales Laufen	Treppe Auf	Treppe Ab	Jogging / Running
Pauwels [8] (1965)	Reaktionskräfte	2.9 BW	---	---	---
Paul [9] (1976)	Reaktionskräfte auf Bodenplatte	4.9 BW (4.9-7.6)	7.2 BW	7.1 BW	---
Davy [10] (1988)	Instrumentierte Hüftprothese	2.8 BW (2.6–2.8)	2.6 BW	---	---
Bogert [14] (1999)	Beschleunigung auf der Haut	2.5 BW	---	---	5.2 BW
Taylor [11] (2001)	Instrumentierte Femurprothese	2.8 BW	2.8 BW	3.1 BW	3.6 BW
Bergmann [12,13] (1993, 2001)	Instrumentierte Hüftprothese	2.4 BW (2.1–2.8)	2.5 BW (2.2–2.7)	2.6 BW (2.2–2.6)	4.7–5.0 BW

1.3 Der Konus in der Hüftendoprothetik

1.3.1 Geschichte der Konusverbindung

Die heute in der Endoprothetik bekannte konische Verbindung zwischen einem Kugelkopf und einem Hüftschaft wurde Anfang der 70er Jahre entwickelt. Ziel war, eine mechanisch dauerhafte Verbindung zwischen einem Kugelkopf aus hochreinem Aluminiumoxidkeramik und einem metallenen Hüftprothesenschaft zu realisieren [16]. Die Entwicklung zwischen den Partnern Feldmühle GmbH (Keramikhersteller) und Sulzer Medizinaltechnik AG (Prothesenhersteller) fruchtete in der konischen Klemmverbindung, welche 1974 erstmals klinisch bei einer Hüftprothese eingesetzt wurde. Die Merkmale der konischen Verbindung konnten im Jahr 1979 unter dem Schweizer Patent Nr. 1060601 geschützt werden.

Das Prinzip der konischen Klemmverbindung besteht darin, dass die einzelnen Komponenten vom Chirurgen während einer Hüftprothesenoperation, entsprechend der Anatomie des Patienten ausgelesen und montiert werden können, und dass diese Verbindung über Jahre fest die beiden Komponenten miteinander verbindet. Die Herstellung der einzelnen Komponenten kann örtlich und zeitlich unabhängig, passgenau nach Herstellervorgaben, produziert werden. Bei Reoperationen ist es möglich, die mechanische Klemmverbindung zu lösen und anschliessend kann auf den gebrauchten und *in-situ* verbleibenden Hüfterschaft eine neue Kugel befestigt werden. Die modularen Hüftprothesen, welche nach einem Baukastenprinzip aufgebaut sind, waren geboren.

1.3.2 Merkmale eines Konus

Die Konusverbindung besteht immer aus 2 Teilen, einem sogenannten Hüfterschaftkonus (stem taper) und einem Konus in der Kugel (bore taper). Jeder dieser Konen besteht aus sechs (6) Merkmalen die den Konus exakt charakterisieren (Abb. 1-4 und Abb 1-5) [17].

Konuswinkel:

Der Konuswinkel gibt die Steigung zur Rotationsachse an, z.B. $5^{\circ}42,5'$.

Durchmesser:

Zur Grössenangabe dienen die Durchmesser eines Konus. So hat z.B. ein mit 12/14 bezeichneter Konus am Konusanfang den Durchmesser 12 mm und am Konusende den Durchmesser 14 mm. Diese Angaben sind nur Richtgrössen zur Charakterisierung eines Konus.

Rundheit:

Die Rundheit des Konus senkrecht zur Rotationsachse ist ein Mass der Genauigkeit des Konus und charakterisiert die Rundheitsabweichung auf einer Ebene; also auf einem Kreis.

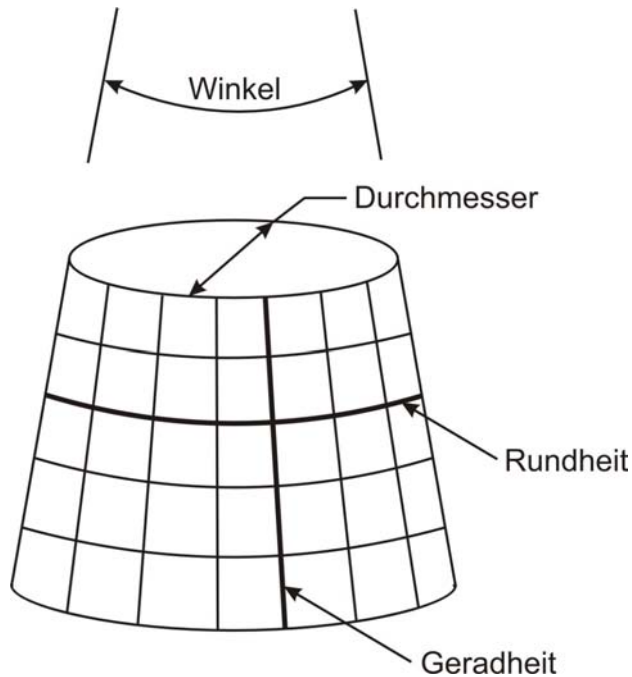


Abb. 1-4: Aufbau und Merkmale des Konus bei Hüftprothesen.



Abb. 1-5 Struktur im Querschnitt eines Schaftkonus von Centerpulse Orthopedics. Die Tiefe der Struktur beträgt 90 μm .

Geradheit:

Die Geradheit ist ebenfalls ein Maß für die Genauigkeit des Konus entlang der Hüllkurve in Achsrichtung.

Oberfläche/Struktur:

Mittels Oberflächenrauheit oder -struktur lässt sich die Hülloberfläche beschreiben. Oberflächenstrukturen sind in der Regel quer zur Rotationsachse angeordnet.

Werkstoff:

Verwendung finden metallene Werkstoffe auf der Basis von Titan-, Kobalt-Chrom- oder Stahllegierungen (vgl. Kapitel 1.5). Oxidkeramische Werkstoffe, welche als Kugelwerkstoffe eingesetzt werden, sind aus hochreiner Aluminiumoxid- (ISO 6474) oder aus Yttriumstabilisierter-Zirkonoxidkeramik (ISO 13356) gefertigt.

1.3.3 Die Konusnorm

Über die letzten 25 Jahren haben die verschiedenen Anbieter von Hüftendoprothesen verschiedene Konusverbindungen entwickelt. Dies ist aus heutiger Sicht der Hauptgrund, dass die Konusverbindung nicht genormt ist. Einen Versuch der Standardisierung machte der amerikanische Normungsausschuss ASTM (American Society for Testing Material), welche unter der Nummer ASTM F1636 im Jahr 1995 29 verschiedene Konen standardisierte. Als Merkmale wurden der Konuswinkel und der kleinste Durchmesser beschrieben, andere Merkmale fehlen. Der kleinste Konuswinkel vom Hüftschaff wird mit $2^{\circ}50'30''$ und der grösste Winkel mit $11^{\circ}25'$ angegeben. Im Bereich von $4 - 6^{\circ}$ sind jedoch 10 von 13 Konuswinkel angesiedelt. Man muss hier viel mehr von einer Auflistung aller Konen sprechen. So hat praktisch jeder Hersteller seinen eigenen Konus mit den eigenen Spezifikationen normiert. Retrospektiv muss festgestellt werden, dass die Chance verpasst wurde einen Einheitskonus zu normieren.

Bei der ISO (International Standard Organization) wurde ab dem Jahre 1991 versucht den sogenannten Eurokonus zu normieren (Dokument ISO/TC150/SC4 N117). Nachdem man sich nicht auf einen gemeinsamen Konus einigen konnte wurde dieses Vorhaben 1994 abgebrochen.

Das europäische Normengremium CEN (Comite European de Normalisation) versucht seit 1995 den von Sulzer und Feldmühle entwickelten Konus zu standardisieren. Im Jahr 2002 liegt noch immer kein verbreitet akzeptierter Normenentwurf vor (Dokument CEN/TC 285/WG 4 N216).

1.3.4 Design und Halslänge der Kugelköpfe

Durch die konische Verbindung ist es möglich, Prothesenkomponenten nach dem Baukastenprinzip herzustellen, welche miteinander kombiniert werden können. Neben dem Durchmesser der Kugel, welcher das auffälligste Merkmal ist, kann auch der Konus selber für eine Varianz sorgen; man unterscheidet dabei unterschiedliche Halslängen. Diese entstehen dadurch, dass der Konus unterschiedlich tief in die Kugel eingearbeitet wird. Als Mass gilt der Abstand von der Stirnfläche vom

Schaftkonus zum Mittelpunkt der Kugel (Abb. 1-6). Die Halslängen werden mit S (short), M (medium), L (large) und XL (extra large) bezeichnet. Dabei steckt der Hüftschaftkonus bei der S-Kugel am tiefsten in der Kugelbohrung und wird mit zunehmender Halslänge geringer. Anders ausgedrückt; die grösste gemeinsame Auflagefläche hat der S-Kugelkopf und diese nimmt ab mit zunehmender Halslänge. Typischerweise ist der Mittelpunktversatz zwischen den einzelnen Halslängen 4 mm, hängt aber vom Design des Herstellers ab. Bei einer Metallkugel mit Durchmesser 28 mm bedeutet dies, dass der Kugelmittelpunkt maximal 12 mm gegenüber der Stirnfläche des Hüftschaftkonus versetzt werden kann. Diese Variabilität kann der operierende Arzt ausnutzen um Korrekturen der Beinlänge oder Muskelspannung intraoperativ auszugleichen.

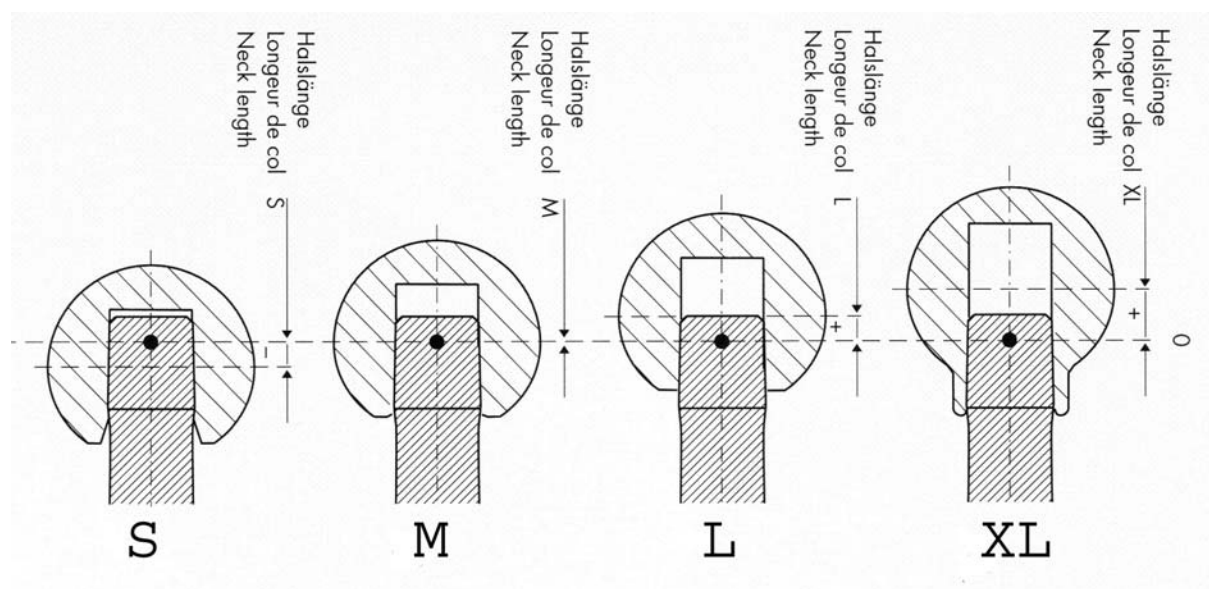


Abb. 1-6: Variation der Halslängen bei Kugelköpfen. Der Kugelmittelpunkt, im Bezug zum Schaftkonus, ist zwischen der S- und XL Kugel um 12 mm versetzt.

1.3.5 Montage der Kugelköpfe bei der Operation

Generell muss während der Operation darauf geachtet werden, dass der Konus vor mechanischen Beschädigungen durch Instrumente geschützt wird. Beim Hüftschaftkonus geschieht dies durch eine werksmontierte Kappe, die erst vor dem

Aufsetzen der Probekugel vom Konus abgezogen werden darf. Anschliessend sollten folgende Schritte durchgeführt werden:

- Reinigen des Schaftkonus mit Ringerlösung (isotonischer Salzlösung) und trocknen des Konus
- Aufsetzen einer Probekugel (Kunststoff) mit anschliessender Reposition der Kugel in der Hüftpfanne
- Prüfen der Bandspannung, der Mobilität und der Luxationsgefahr
- Auswahl des Kugelkopfes mit entsprechendem Konus, Halslänge und Durchmesser
- Aufdrehen des Kugelkopfes unter axialer Kraft auf den Konus
- Anschlagen des Kugelkopfes in axialer Richtung mit einem Hammerschlag

Bei der Montage von keramischen Kugelkomponenten ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Fremdpartikel wie Knochensplinter oder Knochenzementpartikel in der Konuspaarung verbleiben und die Konen unbeschädigt bleiben. Ansonsten kann es zu lokalen Spannungskonzentrationen kommen, was später zu einem möglichen Keramikbruch führen kann.

Bei Revision der Pfannenkomponente muss oftmals aus Platzgründen der Kugelkopf entfernt werden. Dabei muss der Arzt darauf achten, dass der Schaftkonus durch das mechanische Abschlagen des Kugelkopfes nicht beschädigt wird. Auf einen bereits gebrauchten Schaftkonus darf keine keramische Kugelkomponente implantiert werden, da auch kleinste, nicht sichtbare Beschädigungen am Hüftschaftkonus zu Spannungskonzentrationen in der Kugel führen können mit nachfolgender Bruchgefahr. Wird die Kugel in einem solchen Fall vom Schaftkonus abgezogen muss danach eine Metallkugel implantiert werden.

1.4 Implantatwerkstoffe und Applikation

1.4.1 Implantatwerkstoffe, Allgemein

In diesem Kapitel werden die wichtigsten metallenen Legierungen beschrieben welche als Implantatwerkstoffe in der Endoprothetik eingesetzt werden. Zudem können mit diesen Werkstoffen modulare Komponenten für Hüftprothesen hergestellt werden. Generell werden drei Metalllegierungen unterschieden: Titan und Titanlegierungen, Kobalt-Chrom Basislegierungen und hochlegierte rostfreie Stähle. In den jeweiligen Gruppen selber gibt es wiederum unterschiedliche Legierungstypen. Die wichtigsten Legierungen sind in Normen wie der ISO oder ASTM bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, mechanischer Eigenschaften und Gefügestruktur beschrieben. Damit ein Werkstoff in den menschlichen Körper implantiert werden darf, muss die Biokompatibilität gewährleistet sein. Die Anforderungen und Prüfungen dazu sind in ISO 10993 beschrieben.

Die Eigenschaften der metallenen Werkstoffe sind im wesentlichen abhängig vom Zustand der entsprechenden Legierung (Tab. 1-2). Unter dem Zustand der Legierungen werden hauptsächlich (1) die Art der Herstellung, (2) der Gefügestand und (3) der mechanische Umformgrad verstanden. In den ISO Normen wird nur zwischen Guss- und Knetlegierungen unterschieden. Die Tatsache, dass Knetlegierungen geschmiedet werden können und somit andere Eigenschaften daraus resultieren, wurde bisher in der Standardisierung nicht berücksichtigt. Die Kurzdefinitionen in Tab. 1-2 werden in der Arbeit weiter verwendet.

1.4.2 Titanlegierungen

Titan und Titanlegierungen sind sehr gewebefreundlich und gelten daher als besonders biokompatibel [18]. Knochen kann auf mikro- und makrostrukturierte oder poröse Titanoberflächen an- respektive einwachsen (Osseointegration) und fixiert so die Implantatkomponenten [3]. Titan und Titanlegierungen zeigen einen hohen Korrosionswiderstand, sind thermomechanisch leicht verformbar und lassen sich relativ einfach mechanisch bearbeiten [19;20]. Die Härte dieser Legierungen ist gering. Die tribologischen Eigenschaften (Widerstand gegen Verschleiss) sind

gering, sodass dieser Werkstoff bei Hüftprothesen als Kugelwerkstoff, welcher gegen Polyethylen artikuliert, nicht eingesetzt werden kann [21]. Chemische Analysen und mechanische Eigenschaften von den Titanlegierungen sind in den Tabellen (Tab. 1-3 und Tab. 1-4). angegeben.

Tab. 1-2: Definition und Bezeichnung von verschiedenen Gefügeständen.

Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung	Kurzbeschreibung
Gusslegierung	Cast alloy (cast)	Legierung, welche nach einem Gussverfahren hergestellt wird; grobkörnige Gefügestruktur
Knetlegierung	Wrought (w)	Legierung, welche in einem Walzwerk mehrstufig gerollt oder gewalzt wurde
Geschmiedet	Forged (f)	Knetlegierung, welche mittels thermomechanischem Prozess umgeformt wurde

Reintitan – wrought (ISO 5832-2, ASTM F67)

Reintitan (cp-Ti) wird in vier Typen unterschieden (engl. Grade), wobei mit zunehmendem Grade die Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Eisen zunehmen [22]. Wegen unzureichenden Festigkeitseigenschaften wird Reintitan nicht als Werkstoff für hochbelastete Hüftprothesen eingesetzt. Das Mikrogefüge besteht aus α -Körnern mit hexagonalem Gitteraufbau (Abb. 1-7). In der Orthopädie wird Reintitan hauptsächlich für Pfannenschalen, Schrauben oder Oberflächenstrukturen eingesetzt.

Ti-6Al-4V – wrought (ISO 5832-3, ASTM F136)

Die Titanlegierung mit 6% Aluminium und 4% Vanadium wird seit den 70er Jahren in der Endoprothetik eingesetzt und ist die am weitesten verbreitete Titanlegierung. Das Gefüge wird durch zwei Phasen gebildet; der α - und β -Phase. Im warmgewalzten Zustand erreicht diese Legierung hohe Festigkeitseigenschaften verbunden mit

hoher Duktilität. Vor allem mechanisch hoch belastete Komponenten wie Hüftprothesenschäfte, Platten und Nägel für die Osteosynthese werden aus dieser Legierung hergestellt [23].

Ti-6Al-7Nb – wrought (ISO 5832-11, ASTM F1295)

Bei dieser Titanlegierung, die im klinischen Einsatz seit 1985 steht, wurde Vanadium durch 7% Niob ersetzt. Das Mikrogefüge setzt sich ebenfalls aus α - und β -Phasen zusammen (Abb. 1-8). Die mechanischen Eigenschaften sind vergleichbar mit der Ti-6Al-4V Legierung. Hauptanwendungen sind hoch belastete Prothesen- komponenten [24].

Tab. 1-3: Chemische Analyse von Reintitan und den Legierungen Ti-6Al-4V und Ti-6Al-7Nb für medizinische Produkte. Die Angaben sind zum einen Maximalgehalte oder entsprechende Bereiche eines Legierungselementes in Gew.-%.

	Al	V	Fe	Nb	O	N	H	C	Ta	Ti
Ti, Grade 1	n.s.	n.s.	0,15	n.s.	0,18	0,03	0,015	0,1	n.s.	Rest
Ti, Grade 2	n.s.	n.s.	0,2	n.s.	0,25	0,03	0,015	0,1	n.s.	Rest
Ti, Grade 3	n.s.	n.s.	0,25	n.s.	0,35	0,03	0,015	0,1	n.s.	Rest
Ti, Grade 4	n.s.	n.s.	0,3	n.s.	0,45	0,03	0,015	0,1	n.s.	Rest
Ti-6Al-4V	5,5 - 6,75	3,5 - 4,5	0,3	n.s.	0,2	0,05	0,015	0,08	n.s.	Rest
Ti-6Al-7Nb	5,5 - 6,5	n.s.	0,25	6,5 - 7,5	0,2	0,05	0,009	0,08	0,5	Rest

n.s. = nicht spezifiziert

Tab. 1-4: Mechanische Eigenschaften von Reintitan und den Legierungen Ti-6Al-4V und Ti-6Al-7Nb für medizinische Produkte. Die Angaben sind Mindestanforderungen.

	Streckgrenze (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Dehnung (%)	Einschnürung (%)
Ti, Grade 1	170	240	24	30
Ti, Grade 2	230	345	20	30
Ti, Grade 3	300	450	18	30
Ti, Grade 4A	440	550	15	25
Ti, Grade 4B	520	680	10	18
Ti-6Al-4V	780	860	10	n.s.
Ti-6Al-7Nb	800	900	10	25

n.s. = nicht spezifiziert



Abb. 1-7: Mikrogefüge von Reintitan mit rekristallisierten α -Körnern.

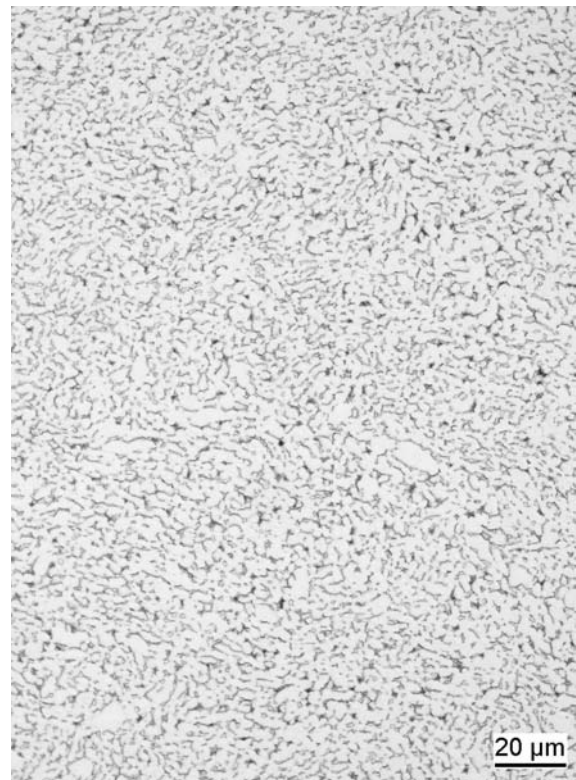


Abb. 1-8: Mikrogefüge von Ti-6Al-7Nb mit 2-phasigem α/β -Gefüge. Die hellen Anteile sind α - und die dunklen Anteile sind β -Phasen.

1.4.3 Kobalt-Basislegierungen

Bei den Kobalt-Basislegierungen wird zwischen verschiedenen Legierungstypen unterschieden. So ist die chemische Zusammensetzung bei drei CoCrMo-Legierungen praktisch identisch, jedoch sind bei den mechanischen und tribologischen Eigenschaften grosse Unterschiede festzustellen (Tab. 1-5 und Tab. 1-6). Kobalt-Basislegierungen werden in der Endoprothetik hauptsächlich für zementierte Verankerungs- und Artikulationskomponenten verwendet. Poröse CoCr-Oberflächen können auch für zementfreie Applikationen eingesetzt werden [25].

CoCrMo-Gusslegierung (ISO 5823-4, ASTM F75)

Die CoCrMo Gusslegierung wird seit den 50er Jahren für orthopädische Komponenten verwendet. Die Herstellung der Komponenten erfolgt nach dem Präzisions-Gussverfahren. Bei diesem Verfahren werden die Teile aus Wachs hergestellt und anschliessend mit einer keramischen Masse umhüllt. Nach dem Ausschmelzen des Wachs wird die Form mit der Metalllegierung abgegossen. Mit diesem Verfahren werden vorwiegend geometrisch komplizierte Teile hergestellt für Knie- und Hüftprothesen.

An den Gussrohlingen wird mit nachgeschalteten Verfahrensprozessen versucht die mechanischen Eigenschaften des Gusses zu verbessern:

- HIP Prozess (Hot Isostatic Pressing) zum Verdichten von möglichen geschlossenen Porositäten [26]
- Wärmebehandlungen zur homogenen Gefügeausbildung [27]

Die Verbesserungen lassen sich wissenschaftlich nicht oder nur schwer belegen, da die normalen Schwankungen der mechanischen Eigenschaften von Gusscharge zu Gusscharge meist grösser sind als die Verbesserung durch die Nachbehandlung.

Die Qualitätsprüfung der Gussrohlinge erfolgt mittels Röntgenprüfung für innenliegende Fehler (Lunker) und mittels Flüssigkeits-Eindringprüfung für Oberflächenfehler wie Risse.

Durch den Kohlenstoffgehalt von ca. 0,2% hat die CoCrMo Gusslegierung primäre Karbidausscheidungen vom Typ M_7C_3 welche in einer grobkörnigen austenitischen

Gefügestruktur eingelagert sind (Abb. 1-9). Diese Karbidausscheidungen sind für die sehr gute Verschleissresistenz der CoCrMo Gusslegierung verantwortlich [28;29].



Abb. 1-9: Mikrogefüge einer CoCrMo-Gusslegierung mit primären Karbiden (dunkle Phasen).

CoCrMo - wrought (ISO 5832-12, ASTM F1537)

Aus diesem Legierungstyp werden Komponenten für Hüftprothesen direkt durch mechanisches Bearbeiten hergestellt (z.B. Kugelköpfe) oder es dient als Ausgangsmaterial für thermomechanisches Umformen (z.B. geschmiedete Hüftprothesen). In der Technik wird zwischen „low carbon“ ($C < 0,08\%$) und „high carbon“ ($C - 0,2\%$) Legierungen unterschieden, wobei die mechanischen Eigenschaften vergleichbar sind (Tab. 1-6) [30]. Die „low carbon“ Legierung hat eine rein austenitische Gefügestruktur während beim „high carbon“ in der austenitischen Matrix Karbidausscheidungen vorhanden sind (Abb. 1-10 und Abb. 1-11). Die „high carbon“ Legierung wird bevorzugt bei tribologischen Beanspruchungen eingesetzt wie zum Beispiel bei der Metall/Metall Artikulation wo Kugel und Pfanne aus diesem Material gefertigt werden [31]. Die mechanischen Eigenschaften der CoCrMo Legierungen (wrought / forged) sind etwa doppelt so hoch wie bei der Gusslegierung, mit Ausnahme des geglühten Zustandes [32].

CoNiCrMo - wrought (ISO 5832-6, ASTM F961)

Die CoNiCrMo ist eine austenitische Kobaltlegierung, welche sich im geschmiedeten Zustand durch hohe mechanische Festigkeitswerte auszeichnet. Seit Anfang der 70er Jahre werden Hüftprothesen daraus hergestellt. Wegen unzureichenden tribologischen Eigenschaften gegen Polyethylen kann dieser Werkstoff nicht als Kugelwerkstoff eingesetzt werden. Im weichgeglühten Zustand wird eine Dehnung von min. 40% erreicht [33].

Tab. 1-5: Chemische Zusammensetzung von Kobalt-Basislegierungen. Die Angaben sind zum einen Maximalgehalte oder entsprechende Bereiche eines Legierungselementes in Gew.-%.

	C	Cr	Mo	Fe	Mn	Ni	Si	N	Ti	Co
CoCrMo		26,5 -	4,5 -							
Guss	0,35	30,0	7,0	1,0	1,0	1,0	1,0	n.s.	n.s.	Rest
CoCrMo		26,0 -	5,0 -							
(wrought)	0,35*	30,0	7,0	0,75	1,0	1,0	1,0	0.25	n.s.	Rest
CoNiCrMo		19,0 -	9,0 -			33,0 -				
(wrought)	0,025	21,0	10,5	1,0	0,15	37,0	0,15	n.s.	1,0	Rest

*low carbon CoCrMo: C 0,05 bis 0,08% ; high carbon CoCrMo: 0,2 bis 0,25%

n.s. = nicht spezifiziert

Tab. 1-6: Mechanische Eigenschaften von verschiedenen Kobalt-Basislegierungen. Die Angaben sind Mindestanforderungen (w = wrought).

Zustand	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Dehnung
CoCrMo Guss	450 MPa	665 MPa	8%
CoCrMo, w, geblüht	550 MPa	750 MPa	16%
CoCrMo, w, hot-worked	700 MPa	1000 MPa	12%
CoCrMo, w, cold-worked	827 MPa	1172 MPa	12%
CoNiCrMo, w, geblüht	300 MPa	800 MPa	40%
CoNiCrMo, w, mittel hart	650 MPa	1000 MPa	20%
CoNiCrMo, w, hart	1000 MPa	1200 MPa	10%



Abb. 1-10: Mikrogefüge einer CoCr (wrought) Legierung mit niedrigem Kohlenstoffanteil ($C < 0,08\%$). Das Gefüge ist rein austenitisch.



Abb. 1-11: Mikrogefüge einer CoCr (wrought) Legierung mit hohem Kohlenstoffgehalt ($C 0,2\%$). In der austenitischen Matrix sind Karbide eingebettet.

1.4.4 Stahllegierungen

Stahllegierungen werden seit über 60 Jahren als Implantatwerkstoff eingesetzt [34;35]. Nach anfänglichen Korrosions- und Festigkeitsproblemen wurde der 18Cr-10Ni-Stahl (AISI 316) weiterentwickelt; A) Variante mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (C max. 0.03% - AISI 316L oder ISO 5832-1E) und B) Zulegierung von 0,14 - 0,22% Stickstoff (AISI 316LN). Das Durchbruchpotential -als Maß der Korrosionsbeständigkeit- lag bei diesen AISI 316L und -LN Stählen zwischen +100 mV und +350 mV_(SCE), gemessen in 1%iger NaCl-Lösung bei pH 7 [36;37]. Anfang der 80er Jahre wurde ein hoch-stickstoffhaltiger Stahl in die Hüftendoprothetik eingeführt, welcher ausgezeichnete Festigkeits- und Korrosionseigenschaften aufweist (ISO 5832-9) [38;39]. Die Gehalte von Chrom, Mangan wurden erhöht und zudem wurde durch Aufsticken der Schmelze der Stickstoffgehalt bis zu einem maximalen Gehalt von 0,5% zulegiert. Das Durchbruchpotential liegt bei diesem Stahl zwischen +700 mV und +1000 mV_(SCE) [40]. In der austenitischen Grundmatrix sind zeilenförmig angeordnete [Cr,Nb]-Nitride und feinverteilte [Cr,Mo]-Karbide ausgeschieden [41;42] (Abb. 1-12). Chemische Analysen und mechanische Eigenschaften vom AISI-316L (ISO 5832-1E) sowie dem hoch-stickstoffhaltigen Stahl (ISO 5832-9) sind in der Tab. 1-7 und Tab. 1-8 angegeben. Die Lochkorrosionsbeständigkeit kann bei stickstoffhaltigen rostfreien Stählen mit dem sogenannten PRE (pitting resistance equivalent) beschrieben werden (Gl. 1), welches abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffes [43]. Der experimentell ermittelte Faktor kann für Stickstoff die Werte zwischen 15 bis 30 annehmen. In Tabelle 1-7 ist der maximal mögliche PRE Nummer aus der chemischen Zusammensetzung für die beiden Stähle angegeben.

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \quad (\text{Gl. 1})$$

Tab. 1-7: Mechanische Eigenschaften von Stahllegierungen für die Medizintechnik in Abhängigkeit von verschiedenen Zuständen.

Rostfreie Stähle	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Dehnung
ISO 5832-1E, gegläht	min. 285 MPa	590 – 800 MPa	min. 40%
ISO 5832-1E, cold worked	min. 690 MPa	860 – 1100 MPa	min. 12%
ISO 5832-9, gegläht	min. 740 MPa	min. 430 MPa	min. 35%

Tab. 1-8: Chemische Zusammensetzung von hochlegierten, austenitischen Stahllegierungen welche in der Medizintechnik eingesetzt werden. Die Angaben sind zum einen Maximalgehalte oder entsprechende Bereiche eines Legierungselementes in Gew.-%.

	ISO 5832-1E	ISO 5832-9
PRE	max 33,5	max 49,9
C	0,03	0,08
Cr	17,0 - 19,0	19,5 - 22,0
Ni	13,0 - 15,0	9,0 - 11,0
Mn	2,0	2,0 - 4,25
Mo	2,25 - 3,5	2,0 - 3,0
Si	1,0	0,75
Cu	0,5	0,25
P	0,025	0,025
S	0,01	0,01
N	0,1	0,25 - 0,5
Nb	n.s.	0,25 - 0,8
Fe	Rest	Rest



Abb. 1-12: Mikrogefüge der stickstoffhaltigen Stahllegierung nach ISO 5832-9 (wrought) im Längsschliff. In der austenitischen Matrix sind fein verteilte [Cr,Mo]-Karbide und zeilenförmig angeordnete [Cr,Nb]-Nitride ausgeschieden.

1.4.5 Applikation der Werkstoffe bei Hüftendoprothesen

Aus den unterschiedlichen Eigenschaften der Legierungen resultieren mögliche Applikationen der Legierungen für Hüftendoprothesen (Tab. 1-9). Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass sowohl für die Kugel als auch für die Hüftschaftkomponente die verschiedensten Werkstoffe zur Verfügung stehen. Dies entspricht auch der Praxis. Dazu kommt, dass die Kombination von den unterschiedlichen Werkstoffen von Kugel und Hüftschaft ebenfalls möglich ist und es so zu einer Vielzahl von Werkstoffkombinationen kommen kann [44].

Tab. 1-9: Einsatz der Metalle in der Hüftendoprothetik.

Legierungen	Kugel	Hüftschaft	Pfannen- einsatz	Pfannen- schale
Reintitan	X*	---	---	X
Ti-6Al-4V	X*	X	---	X
Ti-6Al-7Nb	X*	X		X
CoCrMo Gusslegierung	X	X	X**	X***
CoCrMo - wrought "high carbon"	X	X	X**	X***
CoCrMo - wrought "low carbon"	X	X	X**	X***
CoNiCrMo – wrought	X*	X	---	---
High-nitrogen Stainless Steel	X	X	---	---
Stainless Steel	X	X	---	---

X* = möglich mit einer Oberflächenbehandlung wie Härten oder Hartstoffbeschichtung

X** = möglich für Metall-Metall Artikulation; X*** = möglich mit poröser Oberflächenstruktur

--- = klinisch nicht erprobt

1.5 Das Korrosionsverhalten der Metalle

Korrosion wird nach DIN 53900 Teil 1 als Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung definiert, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes

bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. Die Korrosionsgefahr von Metallen im menschlichen Körper ist durch den Salzgehalt der sauerstoffhaltigen Körperflüssigkeit (total etwa 1%) und der Temperatur von 37°C gegeben. Im Zusammenhang mit Endoprothesen werden vor allem vier Korrosionsmechanismen häufig genannt, nämlich die Kontakt-, Loch-, Spalt- und Reibkorrosion [45]. Diese Korrosionsarten werden in den nachfolgenden Seiten kurz beschrieben, inklusive des Begriffes der Passivität und Deckschichtbildung.

1.5.1 Passivität und Deckschichtbildung

Passivierbare Metalle bilden in einem Umgebungsmedium spontan einen oxidischen Passivfilm auf der Metalloberfläche; in der Regel ist die Filmdicke kleiner als 10 Nanometer. Dieser Zustand der Passivität ist aus elektrochemischer Sicht so definiert, dass die Geschwindigkeit der anodischen Metallauflösung in einem Umgebungsmedium mit zunehmendem Elektrodenpotential viel kleiner wird als bei einem weniger edlen Potential. Die Auflösegeschwindigkeit bzw. die anodische Teilstromdichte liegt im passiven Zustand in der Regel um einige Potenzen tiefer als im aktiven Zustand. Bei weiter zunehmender Potentialerhöhung kann der Passivfilm elektrochemisch aufgelöst, dielektrisch durchbrochen oder anderweitig beschädigt werden, sodass die Auflösung des Metalls stark zunimmt [46].

Alle heutzutage in der Endoprothetik eingesetzten Metalle (Kapitel 1.4) passivieren spontan in wässrigen Lösungen und bilden einen Passivfilm [47]. Bei Reintitan besteht der Passivfilm aus Titanoxid (TiO_2) bzw. bei Titanlegierungen hauptsächlich auch aus Titanoxid und Oxiden der Legierungselemente [48-50]. Bei den rostfreien Stählen wie auch bei den CoCr-Legierungen, besteht der Passivfilm vorwiegend aus Chromoxid (Cr_2O_3) [51].

1.5.2 Kontaktkorrosion

Unter Kontaktkorrosion (Galvanische Korrosion) versteht man die verstärkte Korrosion eines metallischen Bereichs; sie ist auf ein Korrosionselement

zurückzuführen, das aus einer Paarung von zwei Metallen mit unterschiedlichen freien Korrosionspotentialen gebildet wird.

Für die Beurteilung einer möglichen Korrosionsgefährdung des unedleren Partners ist nicht nur die Höhe der Potentialdifferenz zwischen den verbundenen Werkstoffen, sondern die Charakteristik der Teilstromdichte-Potential-Kurven im jeweiligen Medium massgebend. Ob eine Korrosionsreaktion ablaufen kann hängt damit zusammen, ob die anodischen- oder die kathodischen Teilreaktionen ungehindert oder behindert ablaufen können. Hochohmige, dichte Deckschichten behindern die Kinetik des Stoffumsatzes. Bei guter Leitfähigkeit und ungünstigen Flächenverhältnissen (grosse Kathode und kleine Anode) laufen mögliche Auflösungsprozesse schnell ab [52]. Der Stromfluss der Kontaktkorrosion kann durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben werden (Gl. 2 nach DIN 50919):

$$i_{\text{korr}} = \alpha \frac{\Delta U}{R_e + R_a + R_k} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit i_{korr} = Korrosionsstrom, ΔU = Zellspannung ($E_A - E_K$), α = Faktor, R_e = Elektrolytwiderstand, R_a = Polarisationswiderstand Anode, R_k = Polarisationswiderstand Kathode.

Die Gefahr der Kontaktkorrosion bei den metallischen Implantatwerkstoffen ist gering, da diese Werkstoffe einen dichten, schützenden Passivfilm haben.

1.5.3 Lochkorrosion

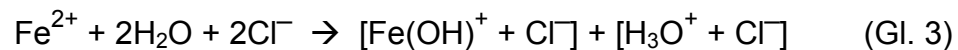
Unter Lochkorrosion (engl. pitting corrosion) wird der lokale Korrosionsangriff auf einen passiven Werkstoff verstanden, mit Folge eines einzelnen Korrosionsloches oder mehreren -löchern.

Die Lochkorrosion bei Stählen wird in vielen Fällen initiiert von nichtmetallischen Einschlüssen oder Gefügeheterogenitäten. Vor allem sulfidische Einschlüsse wie Mangansulfid (MnS), Mischsulfide und seltener oxidische Einschlüsse sind Startpunkte für Lochkorrosion auf der Werkstoffoberfläche [46;53].

Verschiedene Theorien und mechanistische Vorstellungen zur Lochkorrosion werden im Schrifttum diskutiert, jedoch wird hier darauf nicht eingegangen [53]. Im Zusammenhang mit der Lochkeimbildung in chloridhaltigen Lösungen werden drei Mechanismen genannt [46;52]:

- (1) Passivschicht-Penetrationsmechanismus ("Chloriddurchschlag")
- (2) Adsorptionsmechanismus
- (3) Mechanischer Passivfilm Bruch

In ausreichend salzhaltigen Medien läuft anschliessend die Metallauflösereaktion statt (Beispiel Eisen), welche mit einer pH-Absenkung verbunden ist (Gl. 3):



Zunehmende Konzentration von Chloriden, zunehmende Temperatur und pH-Werte im sauren Bereich fördern das Auftreten von Lochkorrosion. Bei nichtrostenden Stählen können, mit niedriger Wirkung als Chloride, auch Bromid- und Jodidionen unter bestimmten Bedingungen Lochkorrosion erzeugen.

Mittels Stromdichte-Potential Kurven können Werkstoffe und /oder die Stabilität des Passivfilmes einfach elektrochemisch charakterisiert werden (Abb. 1-13) [55;56]. Zur Bestimmung der Kennlinie wird die untersuchende Oberfläche als Messelektrode in eine elektrochemische Zelle mit einem Elektrolyten gebracht. Als Spannungsquelle dient ein Potentiostat. Dieses Gerät stellt das Potential der Gegenelektrode so ein, dass die zwischen Messelektrode und Bezugselektrode anliegende Spannung einen festen Wert oder einem vorgegebenen zeitlichen Verlauf entspricht. Der Versuch ist detailliert beschrieben in der Norm ASTM G5. Das Lochpotential (E_{PIT}) ist dasjenige Potential, bei dem Lochkorrosion eintritt, mit stabilem Lochwachstum. Durch Erhöhung der Badtemperatur, Erhöhung der Chloridkonzentration oder Absenkung des pH-Wertes tritt das Lochpotential bei niedrigeren Potentialen auf. Beim Durchbruchpotentials (E_{B}) wird elektrochemisch die Passivschicht aufgelöst.

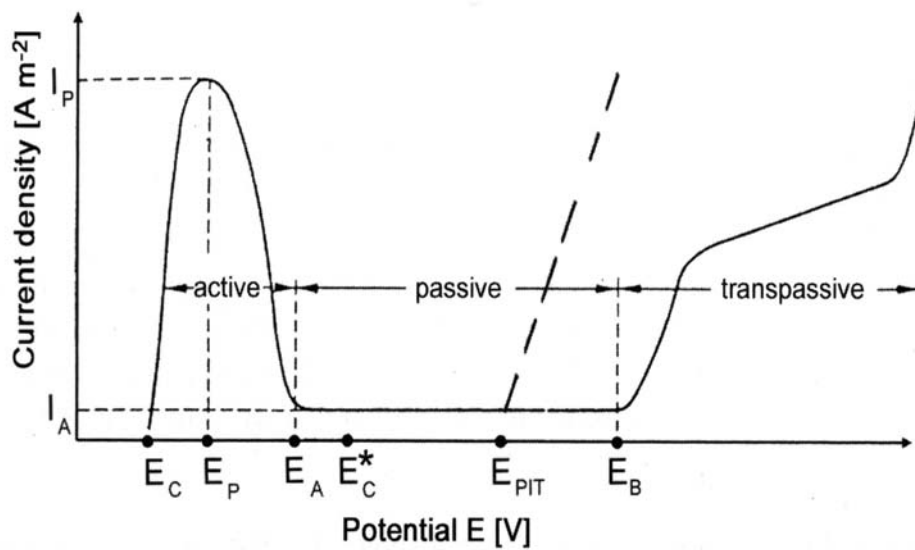


Abb. 1-13. Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potentialkurve [19].

E_C	Corrosion potential	E_{PIT}	Pitting Potential
E_P	Passivation potential	E_B	Breakthrough potential
E_A	Activation potential	I_A	Passiv current density (anodic metal dissolution)
E_C^*	Corrosion potential (passiv range)	I_P	Passivation current density

1.5.4 Spaltkorrosion

Die Spaltkorrosion (engl. crevice corrosion) stellt eine Form der lokalisierten Korrosion dar, bei der in Spalten oder Passungen ein örtlich verstärkter Metallabtrag stattfindet. Spalt und Oberfläche bilden ein Korrosionselement, in welchem die Oberfläche des Werkstoffes die Kathode und die Innenfläche des Spaltes die Anode ist. Das einfachste und klassische Modell der Spaltkorrosion lässt sich mit den un- oder niedriglegierten Stählen beschreiben. Der Spaltkorrosion liegt hier ein Belüftungselement-Mechanismus zu Grunde. Bei einer kritischen Spaltgeometrie wird der Spalt schlechter mit Sauerstoff versorgt als die äussere Werkstoffoberfläche. Die anodische Stromdichte nimmt im Spaltbereich umso mehr zu, je grösser der Konzentrationsunterschied des Sauerstoffes (innen/aussen) ist. Elektronen fliessen

von der Spaltoberfläche (Anode) zur äusseren Kathode. Im Spalt reagiert das Metall mit Wasser oder Chlorid und bildet ein unlösliches Metall-Hydroxid und freie Säure (Gl. 4, 5). Im Spalt senkt sich der pH-Wert mit der Folge einer erhöhten Metallauflösung (M = Metall) im Spalt [46;57]:



Spaltkorrosion erfolgt bei rostfreien Stählen in vier Teilschritten [43]:

- (1) Verarmung von Sauerstoff im Spalt
- (2) Absenkung des pH Wertes und Erhöhung der Chloridkonzentration
- (3) Dauerhafte Auflösung des Passivfilmes
- (4) Metallauflösung

Spaltkorrosion tritt praktisch bei allen technisch genutzten Legierungen auf; also auch bei allen in der Medizintechnik verwendeten Metallegierungen.

1.5.5 Reibkorrosion

Als Reibkorrosion (engl. fretting corrosion) wird die Kombination der Beschädigung aus Verschleiss und Korrosion verstanden. Zwischen zwei, im mechanischen Kontakt stehenden Oberflächen finden meist oszillierende Mikrobewegungen mit sehr kleinen Amplituden ($< 100 \mu\text{m}$) statt. Durch diese Mikrobewegung wird die Oberfläche mechanisch abgerieben; es entstehen feinste Abriebpartikel und die Oberfläche wird leicht gefurcht und aufgeraut. Diese mechanische Beanspruchung reibt den Passivfilm weg und das Metall wird örtlich in den „aktiven“ Zustand überführt d.h. er korrodiert und beginnt sofort sich zu repassivieren. Falls nur eine mechanische Beanspruchung vorliegt, spricht man von Fretting (Veränderung der Oberfläche durch Mikrobewegung). In den Fällen, wo ein solcher Prozess in wässriger Lösung stattfindet, kann zeitlich ein korrosiver Angriff überlagert sein (z.B.

Loch- oder Spaltkorrosion). Bei einer solchen Oberflächenveränderung spricht man von Fretting-Korrosion.

Die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst wesentlich die Prozesse, welche beim Frettingvorgang ablaufen. An gestrahltem Eisenblech mit 0,4%C, welches nachgeschaltet verschiedene Oberflächenbehandlungen erfuhr, wurde der Reibkoeffizient und der Verschleiss ermittelt [58]. Die Oberflächenrauheit war hierbei der wichtigste Faktor für das Verschleissverhalten, während Eigenspannungen und hohe Härte einen geringeren Einfluss hatten.

Wimmer [59] untersuchte das Frettingverhalten von Titan und CoCr-Legierung gegenüber PMMA Zement unter oszillierenden Bedingungen (60 μm) mit einer Spannung von 4 MPa in Blutserum von 37°C. Nach 250'000 Zyklen war der volumetrische Verschleiss an der CoCr Probe doppelt so hoch wie bei der aus Titan. Unter gleichen Prüfbedingungen wies eine polierte gegenüber einer gestrahlten Titanoberfläche einen höheren Reibkoeffizient auf. Hingegen war an der polierten Oberfläche nach Versuchsende praktisch kein Verschleiss festzustellen. Die gestrahlte Oberfläche hatte einen signifikant höheren Verschleiss welcher zurückzuführen war auf eingelagerte Strahlpartikel [60].

Goldberg [61] untersuchte das Repassivierungsverhalten der CoCr-Legierung mittels Hochgeschwindigkeits-Kratzmethode unter potentiostatischen Bedingungen in einer Salzlösung bei pH 7 und Raumtemperatur. Durch die Beschädigung der Oberfläche stieg der messbare Strom markant an. Die Lösung mit pH 2 führte zu höheren Strömen als bei pH 7. Mit zunehmender Last nahmen Strom und Kratztiefe zu. Die Repassivierungszeit betrug weniger als eine Millisekunde.

Windler [62] untersuchte die Werkstoffe rostfreier Stahl, CoCr- und Titanlegierung unter Reibbedingungen in 0,9%iger Salzlösung bei Raumtemperatur. Mit zunehmender Reibgeschwindigkeit erhöhte sich die Stromdichte bei allen Werkstoffen. Der pH-Wert (Variation 1 – 6) hatte praktisch keinen Einfluss auf die

Stromdichte von CoCr- und Titanlegierungen, jedoch einen negativen Effekt beim rostfreien Stahl (ISO 5832-1).

Um mögliche Reibkorrosion zu minimieren können sogenannte Hartstoff-Beschichtungen wie TiN oder DLC (diamond like carbon) eingesetzt werden [54;63-66]. Diese Hartstoffschichten, mit Schichtdicken zwischen 2 und 10 μm , werden im PVD (physical vapour deposition) und CVD (chemical vapour deposition) Verfahren aufgebracht und sind sehr hart und verschleissfest. Durch überhöhte Betriebsspannungen einmal abgeplatzte Schichten können 3-Körper-Verschleiss verursachen mit katastrophaler Folge für tribologisch beanspruchte Oberflächen. Aus diesem Grund werden Hartstoffbeschichtungen für artikulierende Oberflächen nur in Spezialfällen in der Endoprothetik eingesetzt.

1.6 Konuskorrosion an explantierten Hüftprothesen

Dieser Abschnitt gibt eine Übersicht über veröffentlichte Arbeiten, bei denen Korrosionsphänomene im Konus explantierter Hüftprothesen beobachtet wurden (Tab. 1-10). Die Informationen in dieser Tabelle entsprechen einer Auswahl und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Sie geben in knapper Form an, welches Probematerial die Autoren untersucht haben und welche Beobachtungen und Schlussfolgerungen daraus resultieren. Die Auflistungen sind nach Erscheinungsjahr geordnet. Zusammenfassend können folgende Aussagen gemacht werden:

1.) Materialkombinationen

Korrosionsphänomene wurden sowohl für gleiche Materialkombinationen (CoCr/CoCr und Ti/Ti) wie auch für ungleiche Materialkombinationen (CoCr/Ti) berichtet. Mixed Materialpaarungen, wie zum Beispiel CoCr/Ti, weisen prozentual

mehr Korrosionserscheinungen auf als gleiche Materialkombinationen, wie z.B. CoCr/CoCr oder Ti/Ti [67-69].

2.) Einfluss des einzelnen Materials

Auffallend ist, dass besonders oft über Korrosionsphänomene mit Kugeln aus CoCr-Gusslegierung berichtet wurde [68;70;71]. Dies wird vor allen auf die inhomogene Gussstruktur zurückgeführt. Die homogenere CoCr-wrought Legierung weist deutlich weniger Korrosionsangriffe auf. Bei verstärktem Korrosionsangriff zeigt auch Titan Spuren der Korrosion.

3.) Implantationszeit

Korrosionsangriffe traten bereits nach 3 Monaten auf; bei mixed Materialpaarungen kommt es früher zur Korrosion als bei gleichen Materialpaarungen [67;71].

4.) Patient

Das Gewicht, das Alter bei Implantation und das Geschlecht des Patienten haben keinen Einfluss auf das Korrosionsauftreten [67;68].

5.) Auftretenshäufigkeit und Ursache der Korrosion

Als meistgenannte Ursache gilt die „mechanisch unterstützte Spaltkorrosion“ [67;70-72]. Zwei Autoren vermuten zusätzlich galvanische Korrosion [68;69].

Häufigkeit des Korrosionsauftretens bei mixed Paarungen: 6 – 79%

Häufigkeit des Korrosionsauftretens bei gleichen Paarungen: 0 – 74%

6.) Andere Faktoren

Ungenauere Herstellspezifikationen der Konen verstärken die Korrosionsgefahr [17]. Hingegen verringern steifere Hals- und Konusdesigns (grössere Durchmesser) die Korrosionsgefahr [70]. Unterschiedlichen Halslängen haben keinen Einfluss auf das Korrosionsauftreten [70], während eine andere Studie das Gegenteil fand [72]. Konen bei Kugelköpfen korrodieren häufiger als Hüftschaftkonen [67;71] und die Korrosionsnarben sind vorwiegend am Konuseingang [69;71].

Tab. 1-10: Literatur zu korrodierten Konusverbindungen bei Hüftprothesen *in-vivo*.

Autor Jahr [Literatur]	Untersuchte Hüftprothesen	Anzahl, Schaft/Kugel, %-Korrosion Mittlere Implantationszeit (min. – max)	Beobachtungen / Folgerungen
Mathiesen 1991 [73]	total 9	#9 CoCr/CoCr : 44.4% Korrosion 52 Monate (16-65)	Extensive Nekrosen bei korrodierten Prothesen. Gewebeverfärbungen und schwarze Ablagerungen von Co, Cr, Fe, P, Ca bei korrodierten Prothesen. Metallpartikel im Gewebe in 6 Fällen inkl. denen mit Korrosion. CoCr ist oberflächlich wie „geätzt“ Korrosionslöcher von 400 µm bis 4 mm tiefe. Mögliche Ursache : Spaltkorrosion.
Bauer 1992 [71]	total 109	#19 CoCr cast/Ti : Grade 3.5 #12 CoCr wrought/Ti : Grade 2.3 # 68 CoCr/CoCr : Grade 1.8 #10 Ti/Ti : Grade 2.1 Grade 1 bis 8, je höher desto stärker ist die Korrosion. 25.2 Monate (0.1-120)	Korrosion oft an beiden Komponenten. Korrosion ist am häufigsten auf der medialen Seite am distalen Ende des Kugelkonus. Häufigste Korrosion bei der Gruppe F75/Ti (F75 = CoCr cast). Mögliche Ursache : Fretting initialisierte Spaltkorrosion.

<p>Collier 1992 [68]</p>	<p>total 139</p>	<p>#91 CoCr/CoCr od. Ti/Ti : keine Korrosion #48 CoCr/Ti : 52% Korrosion Implantationszeit der korrodierten Gruppe 34.5 Monate (9.8-66.9)</p>	<p>Erste Korrosionszeichen nach 10 Monaten; nach 40 Monaten zeigten alle mixed Paarungen Korrosion. CoCr ist stärker korrodiert als Ti; 23 von 25 korrodierten Fällen sind aus CoCr cast; 22 von 25 Fällen: Design „Harris-Galante“. Gewichtsverlust ca. 500 mg in 5 Jahren. Mögliche Ursache : Galvanische - und Spaltkorrosion.</p>
<p>Gilbert 1993 [67]</p>	<p>total 148</p>	<p>#35 CoCr/CoCr : 74% Korrosion (Kugeln) #36 CoCr/CoCr : 36% Korrosion (Schaft) #81 CoCr/Ti : 79% Korrosion (Kugeln) #106 CoCr/Ti : 49% Korrosion (Schaft) 29.5 Monate (1-89)</p>	<p>Allgemein: vermehrte Korrosion in der Kugel als am Schaft. Korrosion ist zeitabhängig. Keine Korrelation zu Gewicht, Geschlecht und Revisionsgrund. Korrosionsarten : Lochkorrosion, Ätzung, selektive Korrosion, Schichtbildung, interkristalline Korrosion. Korrosion bei mixed Paarungen ab 2.5 Monaten. Korrosion bei gleichen Paarungen ab 11 Monaten. Mögliche Ursache : Mechanisch unterstützte Spaltkorrosion.</p>

Cook 1994 [69]	total 108	#76 CoCr/CoCr : 7% Korrosion #3 Ti/Ti : 66.7% Korrosion #29 CoCr/Ti : 34.5% Korrosion 20.1 Monate	Deutlich schlechteres Anwachsverhalten von Knochen (Osseointegration) bei den Fällen mit Korrosion. Korrosion meistens am Konusein-gang der Kugel. Mehr Korrosion bei den mixed Paarungen. Korrosion korreliert nicht mit der Implantationszeit. Mögliche Ursache : Fretting und Kombination von Spalt- und galvanischer Korrosion.
Surprenant 1994 [74]	total 235	#96 CoCr/Ti : 42% Korrosion #120 CoCr/CoCr : 6.7% Korrosion #19 CoCr/Ti : 5.2% Korrosion keine Angabe zur Implantationszeit	1 Fall: Bruch des Prothesenhalses infolge massiver Korrosion. Korrosion vorwiegend bei CoCr cast Kugeln. Bei starkem Korrosions-angriff zeigte auch der Ti-Schaft Korrosion. Interkristalline Korrosion in 8 von 120 Fällen mit porous-coated Prothesen. CoCr: homogene Strukturen weisen weniger Korrosion auf als heterogene Strukturen. Mögliche Ursache : Spaltkorrosion.

Brown 1995 [72]	total 78	#34 CoCr/Ti : 38.2% Korrosion #44 CoCr/CoCr od Ti/Ti : 34.1% Korrosion 1-120 Monate	Korrosion korreliert nicht mit der Implantationszeit. Tendenz: abkippen der Kugel nach medial. Je länger die Halslänge an der Kugel, desto stärker die Korrosion. Korrosion vermehrt bei den mixed Paarungen. Mögliche Ursache : Fretting Korrosion.
Goldberg 1998 [70]	total 221	#132 CoCr/CoCr : 34% Korrosion (Kugeln) #132 CoCr/CoCr : 20% Korrosion (Schaft) #89 CoCr/Ti : 55% Korrosion (Kugeln) #89 CoCr/Ti : 34% Korrosion (Schaft) keine Angabe zur Implantationszeit	Korrosion vermehrt in der Kugel als am Schaft. Korrosion meistens am Konuseingang der Kugel. Korrosion vermehrt bei den mixed Paarungen. Bei Kugeln: CoCr cast zeigt mehr Korrosion als CoCr wrought. Korrosion korreliert mit der Implantationszeit. Steifere Designs zeigen weniger Korrosion. Halslänge hat keinen Einfluss auf die Korrosion. Mögliche Ursache : Mechanisch unterstützte Spaltkorrosion.

1.7 Gewebereaktionen und biologische Effekte

Durch die Bewegung der Hüftkugel in der Pfanne fallen im künstlichen Gelenk Verschleisspartikel an. In Tab. 1-11 sind klinische Verschleissdaten für verschiedene Materialpaarungen aufgelistet [75]. Neben der Artikulation können ebenfalls Partikel bei gelockerten Prothesenkomponenten, durch Mikro- oder Makrobewegungen gegenüber dem Knochen oder Knochenzement, entstehen [55;76].

Tab. 1-11: Klinische Verschleissdaten und Partikelgrößen für verschiedene Materialkombinationen in der Hüftendoprothetik.

Kugelkopf	Pfanne	Linearer Verschleiss [µm/Jahr]	Partikelgrösse [µm]	Jährlicher Verschleiss [mm ³ /Jahr]
Metall	Polyethylen	100 – 300	0.2 – 2	20 - 80
Al ₂ O ₃ oder ZrO ₂	Polyethylen	50 – 150	0.2 – 2	7 – 30
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	2 – 5*	0.5 – 2	< 1
Metall (CoCrMo)	Metall (CoCrMo)	2 – 5*	0.1 – 2	< 1

* Verschleiss pro Komponente

Des Weiteren können auch Partikel entstehen in modularen Verbindungen, bei Relativbewegungen im Interface zwischen verschiedenen Komponenten, sowie durch Korrosionsprozesse. Willert [77;78] untersuchte bereits Anfangs der 70er Jahre die Gewebeveränderungen durch freigesetzte Partikel in Hüftprothesen und deren Folgen. Die Partikel gelangen in die Gelenkkapsel und werden in Histozyten (ein Zelltyp) oder Fremdkörper-Riesenzellen phagozytiert, d.h. umschlossen (Abb. 1-13). Feinste, nicht phagozytierte Partikel können durch perivaskuläre Lymphspalten abtransportiert werden. Abriebprodukte des Kunstgelenkes wurden so in anderen Organen wie Leber, Milz und Lunge gefunden [79;80]. Das ständige Angebot von abgeriebenem Fremdmaterial erfordert einen Nachschub an speicherfähigen Zellen. Es entwickelt sich innerhalb der Gelenkkapsel ein

Fremdkörper-Granulationsgewebe, welches, je nach Art des gespeicherten Fremdmaterials, charakteristische Merkmale aufweisen kann. Dieses Granulationsgewebe kann die Knochenstrukturen um die künstliche Prothese zerstören und abbauen (Osteolyse). Mit zunehmender Zeit verschlechtert sich die Fixation der Prothese mit daraus resultierender progressiver Mikrobewegung (Prothesenlockerung). Belastungsschmerzen führen zum Schluss dazu, dass eine erneute Operation notwendig wird (Revisionsoperation).



- 1 = Abrieb
- 2 = Granulationsgewebe
- 3 = Narbe
- 4 = Nekrose
- 5 = Phagozytose
- 6 = Lymphozyten-Plasmazellen
- 7 = Histiocyten
- 8 = Fremdkörper-Riesenzellen
- 9 = Abtransport
- 10 = Perivaskuläre Lymphspalten

Abb. 1-13: Gewebereaktion auf ein Überangebot von Abriebpartikeln [77].

Vereinfacht gesagt heisst dies: Je mehr Partikel pro Zeiteinheit anfallen, desto kürzer ist die Lebensdauer einer Prothese. Dies ist der Grund, weshalb Ingenieure auf diesem Gebiet nach immer verschleissfesteren Werkstoffkombinationen suchen und dafür komplexe Maschinen wie z.B. ein Hüftsimulator einsetzen [81].

Urban [82] untersuchte 15 modulare Hüftprothesen und Gewebeproben welche bei Revisionsoperationen bzw. Autopsien gewonnen wurden. Die mittlere Implantationszeit lag bei 64 Monaten (8 – 97 Monaten); alle Kugelköpfe und 4 Hüftschäfte waren aus einer CoCr-Legierung und 11 Schäfte aus einer TiAlV-Legierung gefertigt. Alle Konusverbindungen zeigten Korrosionsmarken. In den modularen Konusverbindungen konnten schwarze Korrosionsprodukte gefunden werden (Abb. 1-14). Am Konuseingang der Hüftschäfte waren dunkelgrüne

Ablagerungen von Korrosionsprodukten (Abb. 1-15), welche im FTIR als „hydratreiche-Chrom-Orthophosphate“ identifiziert wurden. Das Kapselgewebe war ebenfalls durchsetzt mit „hydratreichen-Chrom-Orthophosphat“ Partikeln.

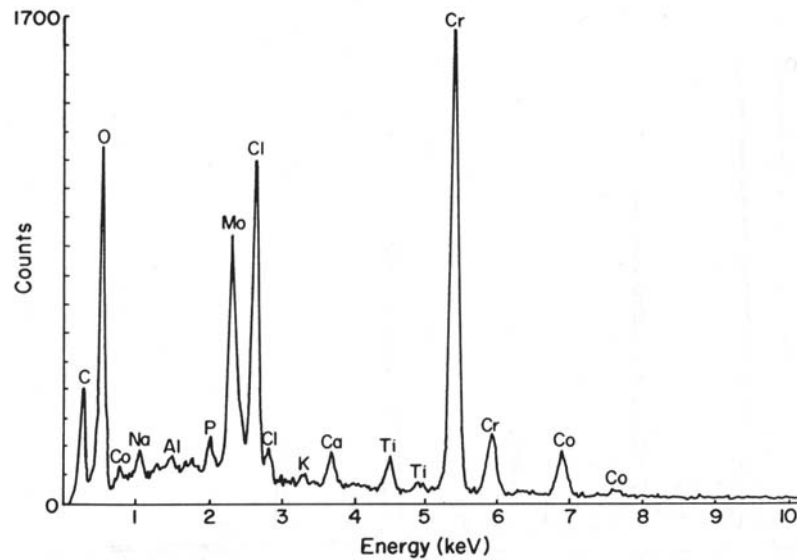


Abb. 1-14: EDX-Analyse von schwarzen Ablagerungen welche im Konus einer explantierten CoCr-Kugel gefunden wurden [83].

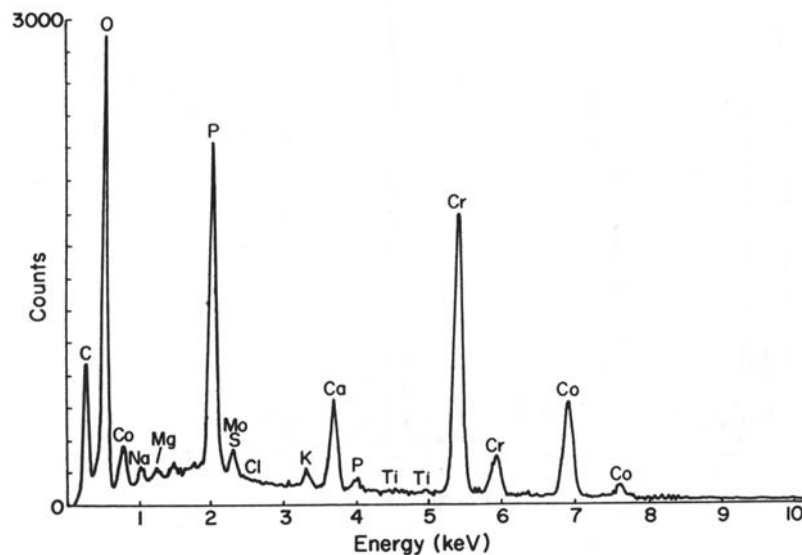


Abb. 1-15: EDX-Analyse von grünlichen Ablagerungen welche am Konuseingang eines Hüftschaftees gefunden wurden [83].

Die meisten Partikel hatten eine Grösse bis 5 Mikrometer, vereinzelt waren es grössere Partikel bis 500 Mikrometer. Histologisch konnte in allen Fällen eine Fremdkörperreaktion nachgewiesen werden. 1997 berichtete Urban [83] über total 25 Fälle und bestätigte die früheren Befunde. In den Korrosionsprodukten konnte vermehrt Cr^{3+} als Cr^{6+} nachgewiesen werden [84].

Jacobs [85] bestimmte die Metallkonzentrationen im Blutserum und Urin bei total 75 Patienten über 3 Jahre postoperativ. Die Probanden unterteilten sich in 4 Gruppen von unterschiedlichen Hüftprothesen, wobei die vierte Gruppe (Kontroll) keine Prothesenträger waren. Alle Hüftprothesen waren modular und die CoCr-Kugelhöpfe artikulierten gegen Polyethylen. Im Vergleich zur Kontrollgruppe steigerte sich die Metallkonzentration bei Titan bis Faktor 3 (1.2 vs. 4.13 ppb), bei Kobalt bis Faktor 2 (0.18 vs. 0.32 ppb) und bei Chrom bis Faktor 8 (0.06 vs. 0.45 ppb). Dieser Anstieg der Metallkonzentrationen wird vom Autor hauptsächlich auf Korrosionsvorgänge in der Konusverbindung zurückgeführt, wobei die Geometrie der Konen eine wichtige Rolle spielen kann.

Biologische Effekte von unterschiedlichen Metallionen in Zellkulturversuchen wurden von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht. So untersuchte Sun [86] die Wirkung von verschiedenen Metallsalzen in Osteoblast-Zellkulturen über 7 Tage. Die Resultate zeigten, dass Metallionen auch unterhalb der zytotoxischen Konzentration das Verhalten der Osteoblast-Zellen verändern. Die Zytotoxizität (zellschädigende Wirkung) der sechs untersuchten Metallionen hat hierbei folgende Reihenfolge: $\text{V}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+}$. Nach Shettlemore [87], der die Legierungen CoCrMo-Guss und AISI-316L untersuchte, zeigten die Metallionen von Cr^{6+} , Ni^{2+} und Co^{2+} die höchsten toxischen Wirkungen, während Cr^{3+} , Mo^{6+} , und Fe^{3+} deutlich weniger toxisch wirkten. In Anwesenheit von Albumin-Serum verringerte sich die Toxizität der Metallionen.

Die biologischen Effekte von Metallionen im menschlichen Organismus, und im Besonderen die Langzeiteffekte, sind noch nicht vollständig bekannt [88]. Dies hängt damit zusammen, dass im menschlichen Organismus eine Anzahl von Metallen wie

Aluminium, Chrom, Kobalt, Molybdän, Nickel und Vanadium immer vorhanden sind. Verschiedene Metallionen können gespeichert werden wie: Kobalt in Knochen, Muskeln und Haaren; Molybdän in Niere, Leber, Milz und Knochen; Chrom, Nickel und Niob in allen Geweben. Andere Metalle sind essentiell notwendig für den Metabolismus wie Eisen, Kobalt, Chrom, Molybdän, Nickel und Vanadium [78]. In Laborexperimenten mit Metallpartikeln aus TiAlV- und CoCr-Legierung zeigten die verwendeten Zellkulturen zytotoxische Reaktionen [89-91]. Die dabei ablaufenden Prozesse mit verschiedenen Botenstoffen wie IL-1 (Interleukin-1), IL-6 (Interleukin-6) und TNF- α (tumor necrosis factor- α) sind komplex und noch nicht vollständig geklärt [92]. Ebenfalls noch offen sind Fragen zum Einfluss der Metallionen und/oder Metallpartikeln auf das Immunsystem (Sensibilisierung) oder auf das Auftreten von Krebs als mögliche Langzeitfolge.

1.8 In-vitro Untersuchungen an modularen Hüftprothesen

Zahlreiche Forschungsgruppen berichteten über Laborversuche an modularen Hüftprothesen zur Klärung der Korrosionsvorgänge im Konus und möglicher Einflussgrößen (Tab. 1-12). Mittels einachsiger, dynamischer Prüfung wurde versucht, die Belastungssituation im Kugel-Hals-Bereich einer Prothese zu simulieren. Einzelne Autoren berichteten über Tests mit anatomischer Anordnung des Prüfsystems und bei anderen wurde das Prüfsystem um 180° gedreht (Abb. 1-16). Die Prüfungen erfolgten in technischen Lösungen (z.B. 0.9% NaCl-Lösung) bei Raum- oder Körpertemperatur von 37°C. Während der Versuche wurden elektrochemische Messungen durchgeführt, Partikelgrößen oder Metallionen in der Lösung bestimmt und nach Versuchsende die Veränderungen im Konus beschrieben. Ein möglicher Versuchsaufbau wurde in der Norm ASTM F1875 beschrieben (Abb. 1-16).

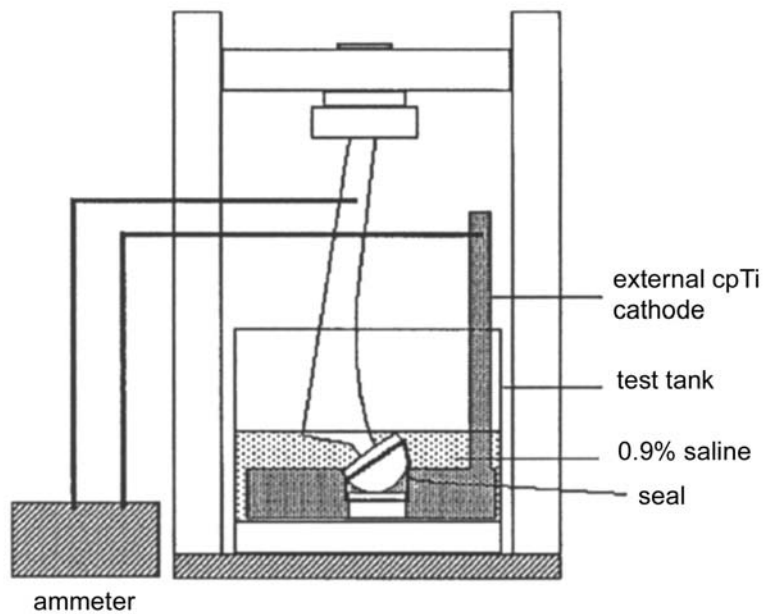


Abb. 1-16: Versuchsaufbau zum Messen von Fretting-Korrosion unter dynamischer Belastung nach der Norm ASTM F1875.

Aus der Literaturstudie (Tab. 1-12) können zusammenfassend folgende Aussagen zu den *in-vitro* Untersuchungen gemacht werden:

- Bedingungen für Spaltkorrosion stellten sich während der dynamischen Pulsversuche ein (Erhöhung der Chlorid-, Erniedrigung der Sauerstoffkonzentration und Absenkung des pH Wertes bis 1,7 Einheiten).
- Während der dynamischen Pulsversuche konnte ein Frettingstrom gegen eine Referenzelektrode gemessen werden. Je höher die mechanische Belastung in der Verbindung war (Last, Frequenz), desto höher waren die Frettingströme.
- Durch die mechanische Unruhe des Systems wurden Abriebpartikel produziert welche im Mittel eine Grösse bis $2,3 \mu\text{m}$ aufwiesen. Der Partikelanfall war in der ersten Zeit (bis 1 Mio. Zyklen) am grössten.
- Je genauer die Konen hergestellt wurden und je steifer ein Design war, desto kleiner waren die Mikrobewegungen und die daraus resultierende Fretting-Korrosion.

Tab. 1-12: Literatur zu Korrosionsuntersuchungen bei modularen Hüftprothesen *in-vitro*.

Autor Jahr [Literatur]	Untersuchtes Material	Methode	Beobachtungen / Folgerungen
Buckley 1994 [93]	Kugel: CoCr (cast) Schaft: Ti6Al4V, CoCr (cast)	Dynamischer Pulsierversuch mit Ringerlösung, im Kugeldom wurde pO ₂ gemessen, pH = 5, T = 37°C, Halsachse 50° zur Horizontalen Versuche: 1.) OCP, 2 Hz, Last von 0 – 1800 N, jeweils +200 N, jeweils 3 – 5 Min. Haltezeit 2.) 5 Hz, 1 Mio., 1300 N Last	<ul style="list-style-type: none"> • 1. Versuch: • OCP erreicht Plateau bei -400 mV für Last > 800 N • 2. Versuch • Frettingstrom nimmt bis 200'000 Zyklen zu, und bleibt nachher konst. bei -4 µA • Mixed Paarungen: pH fällt 1 Einheit (5 auf 3.6 am Ende des Versuches) • Gleiche Paarungen: pH steigt 3 Einheiten (5 auf 8 am Ende)
Bhambri 1994 [94]	Kugel: CoCr, Al ₂ O ₃ Keramik Schaft: CoCr, Ti6Al4V, Ti6Al4V Oberflächenge- härtert	Dynamischer Pulsierversuch Ringerlösung, pH 7.8, T = 37°C, 10 Mio. Zyklen, 5 Hz, 5340 N (R = 0.1), Halsachse 60° zur Horizontalen Filterrückstände (0.2 µm) wurden gewogen, REM	<ul style="list-style-type: none"> • Mixed Metallpaarung (CoCr/Ti) zeigte am meisten Fretting • Oberflächengehärtete Teile und Keramik Kugeln hatten praktisch kein Fretting • Bei CoCr/Ti erhöhte sich die Rauheit beim Versuch, Fretting an beiden Teilen sichtbar • CoCr Kugeln hatten Korrosionsablagerungen
Flemming 1994 [95]	Schaft: Ti6Al4V, CoCr Kugel: CoCr, 2 Halslängen	Dynamischer Pulsierversuch, 0.9% Ringerlösung, 0.6 Hz, 12 Min., 0 – 2000 N Frettingströme wurden gemessen	<ul style="list-style-type: none"> • Je länger der Hals, desto höher der Frettingstrom (long neck 3.5 – 10.2 µA; short neck 0.04 – 0.17 µA) • Messung von Fretting Strom ist ein effektiver Weg um die Aktivität im Konus zu messen

Autor Jahr [Literatur]	Untersuchtes Material	Methode	Beobachtungen / Folgerungen
Baffes 1994 [96]	Kugel: CoCr (w), ZrO ₂ Schaft: Ti6Al4V, CoCr (cast)	Dynamischer Pulsversuch, Last 225 – 2250 N, 10 Mio., 10 Hz, Ringerlösung Partikelmessung mit 0.2 µm Filter	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelgrösse : 0.255 – 2.306 µm • Am meisten Partikel in der ersten Million Zyklen • Mehr als 8 Mio. Partikel nach 10 Mio. Belastungszyklen
Shareef 1996 [97]	Schaft: Ti6Al4V Kugel: Ti6Al4V E-Modul 110 GPa	Finite Element Analyse, sinusförmige Belastung, max. 6670 N unter schräger Krafterleitung, Winkeldifferenz 0-1 Min., Analyse der Mikrobewegungen in Interface	<ul style="list-style-type: none"> • Grössere Winkeltoleranzen = grössere Mikrobewegungen • Nur geringste Mikrobewegungen wenn keine Winkeldifferenzen vorhanden sind
Viceconi 1996 [98]	Modularer Hals in Schaft : Halsteil: Ti6Al4V Schaft: Ti6Al4V	Dynamischen Pulsversuch, Last 200 – 2100 N, 1 Mio., 2 Hz Umgebung/Lösungen: Luft, 9% NaCl, FeCl ₃ REM Untersuchung	<ul style="list-style-type: none"> • Fretting Korrosion nach Betrachtung der Oberfläche im REM • Je besser die Passung, je weniger Fretting Korrosion
Goldberg 1996, 1997 [99; 100]	Kugeln: CoCr (w) Schaft: CoCr (cast)	Dynamischer Pulsversuch mit PBS Lösung, im Kugeldom wurde pH, pO ₂ und Cl ⁻ Konz. gemessen, pH = 7, T = 37°C Versuche: 1.) 5 Hz, 3-5 Min. pro Laststufe, Last von 50 – 2000 N, OCP 2.) 5 Hz, 2000 N (R = 0.1), total 950'000 Zyklen	<ul style="list-style-type: none"> • 1. Versuch: • Fretting corrosion startet > 400 N • pO₂ (- 54%), pH fällt 1 – 1.7 Einheiten, Cl⁻ (+0.4 bis 1.0 mol) • 2. Versuch: • pO₂ (- 55%), pH fällt 1 Einheit, Cl⁻ (+0.74 bis +2.6 mol) • Deposition von Cr- und P reichen Ablagerungen • Nachweis von Co, Cr, Mo und Ni in der Lösung

Autor Jahr [Literatur]	Untersuchtes Material	Methode	Beobachtungen / Folgerungen
Bhambri 1997 [101]	Kugel: CoCr (cast), CoCr (w), ZrO ₂ Keramik Schaft: Ti6Al4V (w) Ti6Al4V Oberflächengehärtet, CoCr	Dynamischer Pulsversuch, pH 3.5, 50°C Ringerlösung, 2 kN axiale Last zur Kugelfixierung, 5 Hz, 5340 N (R = 0.1), Halsachse 60° zur Horizontalen, 10 Mio. Zyklen Ionennachweis mit AAS in der Testlösung nach dem Versuch	<ul style="list-style-type: none"> • Cast CoCr Kugeln hatten am meisten Fretting, gepaart mit CoCr (w) und Ti6Al4V • CoCr (w) Kugeln zeigten deutlich weniger Fretting als CoCr cast • CoCr neigt zu Lochfrass, in einigen Fällen wurden Ablagerungen von Korrosionsprodukten festgestellt • Ti6Al4V Oberflächengehärtet zeigten praktisch kein Fretting, ebenfalls die Zirkonoxid Keramikugeln gepaart mit Ti6Al4V
Brown 1997 [102]	Kugel: CoCr, 3 Halslängen Schaft: Ti6Al4V	Dynamischer Pulsversuch, 0.9% NaCl Lösung, Messen der Frettingströme gegen Ti-Gegenelektrode, 0.5 Hz, 0 – 2000 N, 360 Zyklen Versuch: Einfluss der Halslänge und Penetrationstiefe Schaft- in Kugelkonus	<ul style="list-style-type: none"> • Je länger der Hals, desto mehr Frettingstrom (0.6 → 9.4 µA) • Je höher die Frequenz, desto grösser die Frettingströme (0.5 Hz – 075 µA; 2.5 Hz – 2.75 µA) • Frequenzeinfluss bis 10 Hz sichtbar • Sägezahn Lastform ergibt höhere Frettingströme als sinusförmige Lastform
Jani 1997 [103]	Kugel: CoCr Schaft: Ti6Al4V, A = Ø 14.33 mm B = Ø 10.26 mm C = Ø 10.26 mm	Dynamischer Pulsversuch, 2000 N axiale Last zur Kugelfixierung, 330 – 3300 N, 10 Hz, 10 Mio. Zyklen, Raumtemperatur, 10ml lactated Ringerlösung Winkeldifferenz: A = 0.06°, B = 0.12°, C = -0.25° Ionennachweis DCP-OES	<ul style="list-style-type: none"> • Metallionen: C (763 µg) > B (387 µg) > A (32.5 µg) • B und C zeigen mehr Fretting als A • Steifere Design haben weniger Fretting als flexiblere Design • Kugelabzugkräfte: A = B (4250 N) > C (2200 N)

Autor Jahr [Literatur]	Untersuchtes Material	Methode	Beobachtungen / Folgerungen
Goldberg 1998 [70]	Kugeln: CoCr (w) Schaft: CoCr (f) und Ti6Al4V (f). Einige Proben wurden mit TiN/AIN beschichtet	Dynamischer Pulsversuch mit PBS Lösung, pH = 7, T = 37°C, 3 Hz, OCP, 3200 N (R = 0.1), 1 Mio. Zyklen Ionennachweis mit ICPAES, Frettingstrom	<ul style="list-style-type: none"> Frettingstrom ist bei den mixed und similar Metallpaarungen gleich und am geringsten bei den beschichteten Teilen (0.81 / 0.82 μA vs. 0.04 μA) Ionenkonzentration im Kugeldom ist grösser als in der Probekammer Die Metallionenkonz. von Co und Mo sind bei den mixed wie auch similar Metallpaarungen gleich; geringste Metallionen bei den beschichteten Teilen
Hallab 2002 [104]	Kugel: CoCr (cast), ZrO ₂ Schaft: CoCr (cast)	Dynamischer Pulsversuch, Last 0 – 700 N, 0.8 Mio., 2 Hz, 37°C, Kalbserum Ionennachweis mit AAS	<ul style="list-style-type: none"> Weniger Co und Cr Metallionen bei der Keramik/CoCr Paarung im Vergleich zu der CoCr/CoCr Paarung
Zhu 2002 [105]	Kugel: Stahl, CoCr (w) Schaft: Stahl, CoCr, Ti6Al4V	Dynamischer Pulsversuch, Last 40 – 2040 N, 120 Zyklen, 1 Hz vs. 2 Hz, 0.9% NaCl Lösung Frettingströme wurden gemessen	<ul style="list-style-type: none"> Frettingströme zwischen 0.33 und 1.23 μA Höhere Frettingströme mit 2 Hz vs. 1 Hz Doppelt so hohe Frettingströme wenn Ti6Al4V Schaft im Test vs. CoCr und Stahl

NOTE: OCP = Open Circuit Potential; PBS = Phosphate Buffered Saline; ICPAES = Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy; AAS = Atomic Absorption Spectroscopy; DCP-OES = Direct Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

- Mit Hartstoff beschichtete Metallkomponenten und Komponenten aus Keramik reduzierten die Gefahr für Fretting-Korrosion.
- Paarungen bei denen mindestens eine Komponente aus Titan war, wiesen höhere Frettingströme auf als Paarungen ohne Titan.

1.9 Ziele dieser Arbeit

Die Angaben zu den untersuchten *in-vivo* (Kapitel 1.6) und *in-vitro* (Kapitel 1.8) Systemen wurden oftmals nicht vollständig beschrieben. So fehlen bei den meisten Veröffentlichungen detaillierte Angaben zu den verwendeten Konen wie Winkel, Winkeldifferenzen, Durchmesser, Geradheit, Rundheit oder exakte Werkstoffangaben. Gerade die exakte Beschreibung der Konen ist essentiell bei solchen Arbeiten, weil eine Vielzahl verschiedener Konen existieren und jeder Konus wiederum mit verschiedenen Kennzahlen charakterisiert werden kann (Kapitel 1.3.2).

Das Ziel dieser Arbeit ist, das Korrosionsverhalten von modularen Konusverbindungen bei Hüftprothesen zu untersuchen. Die durchgeführten Untersuchungen lassen sich in 2 Teilgebiete unterteilen:

- 1.) An einem Kollektiv explantierter Prothesenkomponenten sollen die Veränderungen in der konischen Verbindung zwischen Kugelkopf und Hüftschaft untersucht und dokumentiert werden.
- 2.) In Laborversuchen sollen Faktoren ermittelt werden, die das Korrosionsverhalten in modularen Verbindungen beeinflussen können. Dabei sollen Einflüsse auf das Korrosionsverhalten wie mechanische Belastungen, Konusgeometrie oder Montage qualitativ und quantitativ dargestellt werden.

Die Resultate aus beiden Untersuchungen sollen miteinander verglichen und diskutiert werden. Des Weiteren soll der Mechanismus zum Entstehen der Korrosion als Modell erklärt werden.

2. Material und Untersuchungsmethoden

2.1 Der Konus bei Centerpulse Orthopedics

In der untenstehenden Tab. 2-1 sind die Merkmale der Konen von Centerpulse Orthopedics Ltd. aufgelistet. Der Hüftschaftkonus hat eine Oberflächenstruktur, vergleichbar mit einem Feingewinde, welche eine Tiefe von 60 bis 90 μm aufweist. Diese Oberflächenstruktur kann sich beim Aufschlagen der Kugel auf den Hüftschaff leicht verformen und sorgt so für eine homogene Kraftübertragung im Konus. Auffällig bei der Keramik­kugel ist der leicht grössere Konuswinkel im Vergleich zum Winkel des Hüftschaftkonus. Diese Winkeldifferenz wurde bewusst gewählt, sodass die Kraftübertragung nur am Ende des Hüftschaftkonus bzw. nahe im Zentrum der Keramik­kugel resultiert. Mit diesem Konstruktionsprinzip kann die Keramik­kugel die höchsten Kräfte aufnehmen und reduziert so die Bruchgefahr [16;106]. Im Gegensatz dazu hat die Metallkugel den gleichen nominalen Konuswinkel wie der Hüftschaff, jedoch ist das Toleranzfeld grösser. Rundheit und Geradheit wurden bei diesem Produkt nicht spezifiziert, liegen aber deutlich unter 10 μm .

Tab. 2-1: Merkmale der Konen von Centerpulse Orthopedics Ltd..

Merkmale	Hüftschaftkonus	Metallkugel	Keramik­kugel
	12/14	12/14	12/14
Konuswinkel minimal	5°35'00''	5°29'00''	5°43'30''
Konuswinkel maximal	5°40'30''	5°46'30''	5°48'30''
Rundheit	< 8 μm	n.s.	< 5 μm
Geradheit	< 6 μm	n.s.	< 3 μm
Oberfläche, Rauheit	Rt 60 – 90 μm	Ra < 0,8 μm	Ra < 2 μm

n.s. = nicht spezifiziert, Rt = maximale Höhe eines Profiles, Ra = arithmetischer Mittelrauhwert

2.2 Explantierte Hüftendoprothesen

2.2.1 Material

Insgesamt bestand das Untersuchungskollektiv aus 155 explantierten Metallkugelhaupten mit 12/14 Konus, welche von verschiedenen Kliniken zurückgesandt wurden (Tab. 2-2). Die Kugelhaupten wurden alle von Centerpulse Orthopedics Ltd. in Winterthur in den Jahren von 1987 bis 1998 aus der hochkohlenstoffhaltigen CoCrMo-Legierung (ISO 5832-12) gefertigt. Von den 155 Kugelhaupten erhielten wir in 47 Fällen ebenfalls den Hüftschaff zur Untersuchung mitgeliefert, und 108 Hüftschäfte verblieben *in-situ*. 44 der 47 Hüftschäfte waren von Centerpulse in Winterthur gefertigt und drei waren Fremdprodukte (Tab. 2-3). Die Implantationszeit variierte von einigen Tagen bis zu 117 Monaten, mit einer mittleren Liegezeit von 30 Monaten. Die Gründe für die Revision waren unter anderem Prothesenlockerung, Schmerzen, Osteolysen, Ossifikationen und gebrochene Hüftschäfte.

Alle zur Verfügung stehenden Daten wurden in einer MS-Access Datenbank eingegeben. Dies bezieht sich auf die klinischen Angaben, die Patientendaten, die Implantatkomponenten sowie die Daten welche später durch die Untersuchungen im Labor erhoben wurden.

Tab. 2-2: *Explantierte Kugelhaupten und Aufteilung in Halslängen.*

Halslänge	Anzahl
S – Kugel	32
M – Kugel	65
L – Kugel	55
XL – Kugel	3
Total	155

Tab. 2-3: Explantierte Hüftprothesenschäfte mit Materialangabe.

Material, Hüftschäfte	Norm	Anzahl
Ti-6Al-7Nb	ISO 5832-11	34
Fe-21Cr-10Ni-3Mn-2.5Mo-N	ISO 5832-9	4
Co-35Ni-20Cr-10Mo	ISO 5832-6	4
Ti-6Al-4V	ISO 5832-3	2
Fremde Hüftschäfte (1x Ti6Al4V, 2x Ti6Al7Nb)		3
Total		47

2.2.2 Reinigung und Vorbereitung

Allen Hüftprothesen, bei denen der Kugelkopf im Anlieferungszustand noch auf dem Schaftkonus steckte, wurde der Kugelkopf mit einem Hammerschlag mittels Dorn vorsichtig abgeschlagen. Anschliessend erfolgte die Reinigung der Komponenten. Sie wurden bei Raumtemperatur 24 Stunden in eine 5%ige Deconex-11 Lösung (Borer Chemie, Zuchwil, Schweiz) eingelegt und anschliessend mit Wasser gespült. Mit dieser Reinigung konnten alle anhaftenden organischen Verunreinigungen entfernt werden.

2.2.3 Lichtmikroskopische Beurteilung (LiMi)

Zur makroskopischen Beurteilung wurde ein M38 Lichtmikroskop (Wild Heerbrugg, Schweiz) mit bis 40-facher Vergrösserung eingesetzt. Die Inspektion der Kugelkonen erfolgte von aussen d.h. die Kugeln wurden für die Untersuchung nicht aufgetrennt. Alle Konusflächen (Schäfte und Kugel) wurden mit dem Makroskop untersucht wobei die drei nachfolgend aufgeführten Kriterien festgehalten wurden:

- 1) Korrosion bzw. Korrosionserscheinungen, Fläche und Auftretensort
- 2) Verfärbungen
- 3) Ablagerungen von Korrosionsprodukten

2.2.4 Rauheitsmessung

An 31 explantierten Kugelköpfen wurde die Rauheit der Konusfläche im Tastschnittverfahren gemessen (Mahr Perthometer, Software Perthometer Concept 6.3, Tastspitze RHTR-2-50, Mahr, Göttingen, Deutschland). Die Messungen erfolgten in axialer Richtung auf der Konusfläche, jeweils 3 mal pro Kugelkopf (Messlänge 5,6 mm, Grenzwellenlänge $\lambda_c = 0,8$ mm). Zur Auswertung wurden die Rauheitsmessgrößen Ra (arithmetischer Mittelrauhwert) und Rz (gemittelte Rauhtiefe aus fünf aufeinanderfolgenden Einzelmessstrecken) bestimmt gemäss der Norm ISO 4287. Als Referenz wurde die Rauheit an 6 neuen CoCr-Kugelköpfen nach der gleichen Methode bestimmt.

2.2.5 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) erlaubt die Abbildung von Oberflächen bis 10'000-facher Vergrößerung mit hervorragender Tiefenschärfe. Ausgesuchte Proben von Hüftschafftkonen sowie von aufgetrennten Kugelköpfen wurden im REM untersucht. Die Proben zur bildlichen Dokumentation der Oberflächen wurden zur Steigerung der Bildqualität mit Gold bedampft. Mittels EDX Analyse (Energy Dispersive X-Ray) kann im REM eine schnelle, halbquantitative Oberflächenanalyse durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wurde ein JSM 848A Rasterelektronenmikroskop eingesetzt (Joel, Tokio, Japan) welches mit einem EDX System (TN 5421 Tracor Analysator, Noran Instruments, Middleton, USA) ausgerüstet war.

2.2.6 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) kann die Elementzusammensetzung sowie der chemische Zustand der Elemente an der Oberfläche einer Probe bestimmt werden. Die Messtiefe beträgt je nach Material und Messbedingungen ca. 3-10 nm (einige Atomlagen) und die Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 Atomprozent. Nachweisbar sind alle Elemente ausser Wasserstoff und Helium.

Durchgeführt wurden die XPS-Messungen an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) unter der Leitung von Dr. R. Hauert mit einer PHI-QUANTUM 2000 Imaging-XPS Messanlage (Physical Electronics, MN, Eden Prairie, USA). Die Elementzusammensetzung in Atomprozent wurde anhand der verschiedenen Photoelektronenintensitäten und den zugehörigen PHI-Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt. Die Elementzusammensetzung als Funktion der Tiefe wurde durch Aufnahmen sogenannter Tiefenprofile bestimmt. Jeweils zwischen zwei Aufnahmen von Spektren wurde dabei durch Argon-Ionenbeschuss, dem sogenannten Sputtern oder Ionenätzen, Material abgetragen. Um eine Ausschmierung des Tiefenprofils durch Topografieeffekte zu verhindern, wurden die Proben während der Ionenätzung um den Messpunkt gedreht (Zalar Rotation).

Bei der untersuchten Hüftprothese (Probe R990233) zeigte die Stirnfläche des Konus sowie die Mantelfläche eine schwarz verfärbte Oberfläche. Beim Schaftwerkstoff handelt es sich um eine Ti-6Al-4V Legierung. Der Konus wurde trocken mittels einer Handsäge vom restlichen Hüftschaft abgetrennt. Anschliessend erfolgte die Reinigung in reinem Alkohol mit Ultraschall. Die XPS-Messung erfolgte auf der ebenen Stirnfläche des Schaftkonus und ist als weisser Flecken in der Abbildung sichtbar (Abb. 2-1).

Als Referenzprobe konnte eine feingestahlte, gebeizte und anodisch oxidierte Reintitanprobe verwendet werden. Diese Probe (Bezeichnung F2B) hatte nach einer anodischen Behandlung von 63 Volt eine gelbe Titanoxid Oberfläche mit einer Passivschichtdicke von 111 nm [107]. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 68% H_3PO_4 mit 10% H_2SO_4 und deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur verwendet. Vor der XPS-Messung wurde die Probe trocken zersägt, unter fliessendem Wasser die Ränder geschliffen und die gesamte Probe in reinem Alkohol mit Ultraschall gewaschen.



Abb. 2-1: XPS-Messung an der Stirnfläche eines schwarz verfarbten Konus. Der runde, weisse Fleck an der Stirnseite ist der Messfleck, der durch Ionenbeschuss abgetragen und analysiert wurde. Probe R990233.

2.3 Fretting-Korrosion Studie *in-vitro*

2.3.1 Material

Für die Fretting-Korrosion Studie wurden Hüftprothesenkomponenten (Schäfte und Kugelköpfe) der Firma Centerpulse Orthopedics Ltd., Winterthur, Schweiz verwendet. Alle Komponenten waren reguläre Implantatkomponenten, welche in Originalverpackungen vorlagen. Als Hüftprothesen kamen zementfreie Hüftschäfte vom Typ Alloclassic der Grösse 5 und mit 12/14 Konus zum Einsatz, welche aus der Ti-6Al-7Nb Legierung im Schmiedeverfahren hergestellt wurden. Bei zwei Hüftschäften wurde nachträglich ein 8/10 Konus angedreht unter Einhaltung der Oberflächenstruktur (Tab. 2-1). Alle Kugelköpfe hatten einen Durchmesser von 28 mm und waren aus der hochkohlenstoffhaltigen CoCrMo- Legierung gefertigt. Vom Konus 12/14 wurden die Halslängen S und L und von dem 8/10 Konus nur die Halslänge L mit in die Untersuchung einbezogen (Tab. 2-4). Der 8/10 Konus hat

einen anderen Nominalwinkel als der 12/14 Konus und zwar $4^{\circ}30' \pm 3'$. Alle Konen der Hüftschäfte und Kugelköpfe wurden auf einer BHN706-Koordinaten-Messmaschine vermessen (Mitutoyo, Japan). Dabei tastete der Messfühler bei den 12/14 Konen auf drei unterschiedlichen Messhöhen insgesamt 24 Punkte und bei den 8/10 Konen auf zwei Messhöhen total 16 Punkte ab. Aus diesen Daten wurden Durchmesser, Rundheit, Geradheit und Konuswinkel kalkuliert.

In den Tab. 2-4 und Tab. 2-5 sind für die in der Frettingstudie eingesetzten Hüftschäfte und Kugelköpfe, die charakteristischen Merkmale angegeben. Dabei wurden für Konuswinkel, Rundheit und Geradheit die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen errechnet.

Tab. 2-4: Verwendete Hüftprothesenschäfte der Fretting-Korrosion Studie.

Alloclassic	Konus	Material	Konuswinkel	Rundheit	Geradheit
Grösse 5	12/14	Ti-6Al-7Nb	$5^{\circ}39'12'' \pm 17''$	$3 \pm 1 \mu\text{m}$	$2 \pm 1 \mu\text{m}$
Grösse 5	8/10*	Ti-6Al-7Nb	$4^{\circ}24'34'' \pm 1'43''$	$8 \pm 4 \mu\text{m}$	$4 \pm 2 \mu\text{m}$

* Spezialanfertigung aus einem original 12/14 Konus

Tab. 2-5: Merkmale der verwendeten Kugelköpfe mit Durchmesser 28 mm.

Konus	Halslänge	Material	Konuswinkel	Rundheit	Geradheit
12/14	S	CoCrMo, high C	$5^{\circ}40'37'' \pm 34''$	$3 \pm 1 \mu\text{m}$	$2 \pm 1 \mu\text{m}$
12/14	L	CoCrMo, high C	$5^{\circ}40'37'' \pm 1'8''$	$2 \pm 1 \mu\text{m}$	$2 \pm 1 \mu\text{m}$
8/10	L	CoCrMo, high C	$4^{\circ}30'51'' \pm 1'20''$	$5 \pm 2 \mu\text{m}$	$4 \pm 2 \mu\text{m}$

2.3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Montage der Kugeln auf die Hüftschäfte erfolgte unter Einbezug verschiedener Parameter, sodass insgesamt 5 Gruppen zur Untersuchung standen. Die Montage erfolgte trocken oder unter Benetzung beider Komponenten mit Bovine Serum (Defined Bovine Calf Serum, HyClone, Logan, UT, USA). Das Aufpressen der Kugeln erfolgte in axialer Richtung mit 2000 N (4204 Instron, Canton, MA, USA) oder von Hand.

- 12/14-L trocken 2000 N
- 12/14-L Bovine Serum 2000 N
- 12/14-L trocken Hand
- 12/14-S trocken 2000 N
- 8/10-L trocken 2000 N

Die so montierten Hüftsysteme wurden 135 mm unterhalb des Kugelmittelpunktes in einen Adapter mit selbsthärtendem PMMA (Polymethylmetacrylat) einzementiert, wobei die Schaftachse in der Frontalebene 10° in Neutralstellung und in der lateralen Ansicht vertikal (ohne seitliche Neigung) ausgerichtet war, gemäss der Norm ASTM F1440.

Das so einzementierte Hüftschachtsystem wurde mit dem Kugelkopf nach unten in eine servohydraulische Prüfmaschine (Shore Western, Model 301.1, Monrovia, CA, USA) montiert, gemäss der Norm ASTM F1875 (Abb. 1-16). Als Gegenlager für die Kugel diente eine Pfanne aus UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene) (Abb. 2-2 und Abb. 2-3). Mit dieser Versuchsanordnung wurden an allen Hüftsystemen Kurz- und Langzeit Ermüdungsversuche durchgeführt, mit einer sinusförmigen Prüflast von 40 – 2040 N, in 500 ml Ringerlösung (Lactated Ringer's Injection, USP, Baxter Healthcare, Deerfield, IL, USA). Durch Zugabe von einigen Tropfen einer 0.1 molaren Salzsäure (HCl) wurde in der Lösung pH 4 eingestellt. Dieser sauer eingestellte pH Wert simuliert Initialbedingungen wie sie bei der Spaltkorrosion auftreten kann. Die Prüfungen erfolgten bei Raumtemperatur (22°C), da es aus organisatorischen Gründen nicht möglich war die Prüfkammer auf 37°C zu beheizen.

Die Kurzzeitversuche bestanden aus 3 Runs mit einer Prüffrequenz von 1 Hz, gefolgt von weiteren 3 Runs mit 2 Hz. Jeder Run dauerte 600 Sekunden (120 Sekunden unbelastet und 480 Sekunden belastet) mit jeweils 5 Minuten Pause ohne mechanische Belastung. Nach rund 5000 Zyklen waren die Kurzzeitversuche abgeschlossen. Sie dienten im wesentlichen dazu, das initiale Verhalten der Konusverbindung zu beurteilen.

Anschliessend wurde die Prüffrequenz auf 15 Hz erhöht für die sogenannten Langzeitversuche und die Prüfungen endeten nach maximal 10 Millionen Belastungszyklen. Zu Beginn der Langzeitversuche wurde zusätzlich die Schwelllast für einige Minuten nach unten wie auch nach oben verändert (1020 N bzw. 3600 N), um den Einfluss der Belastung zu simulieren. Insgesamt 4 Tests pro Versuchsgruppe wurden durchgeführt.

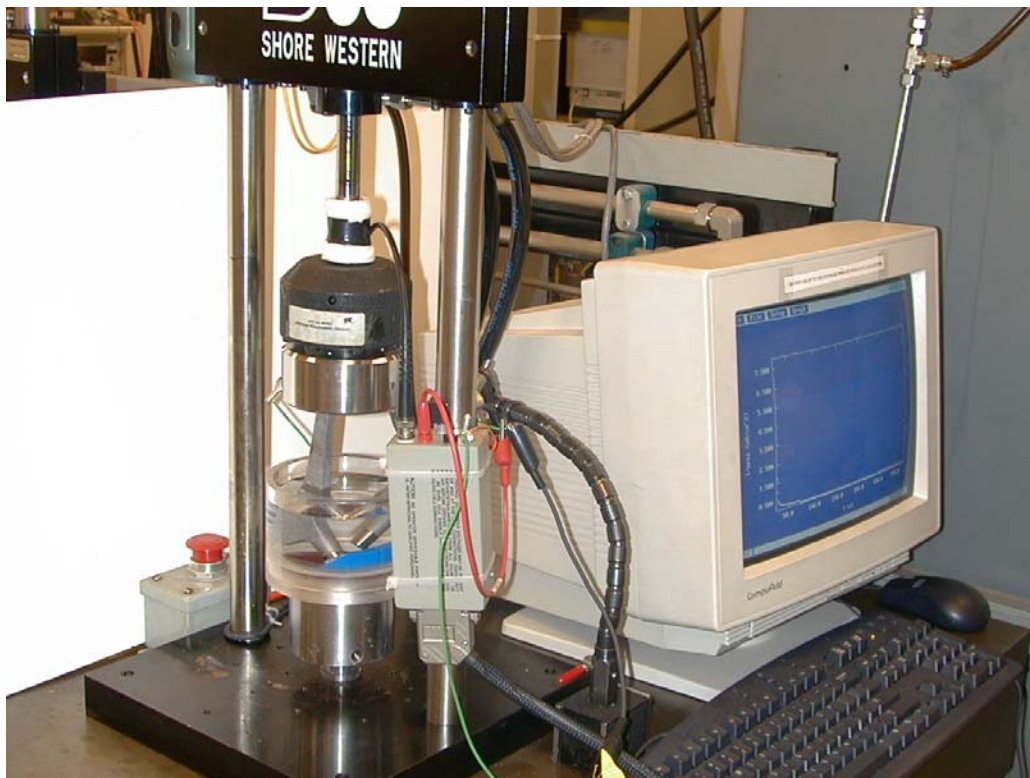


Abb. 2-2: Übersicht der Prüfanordnung von der Fretting-Korrosion Studie.

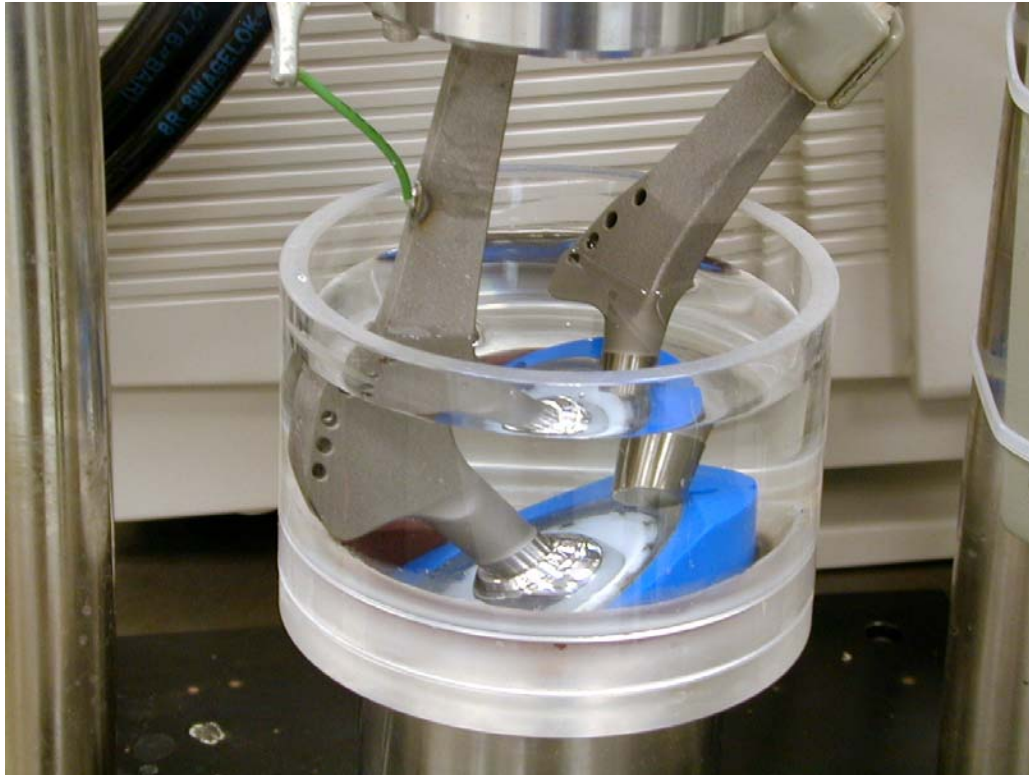


Abb. 2-3: Detail der Versuchsanordnung von der Fretting-Korrosion Studie.

2.3.3 Elektrochemische Messung und Auswertung

Die durch die dynamische Belastung im Konusinterface erzeugten Frettingströme wurden mit einem APR Potentiostat (Model 273A, EG&G, Princeton, NJ, USA) alle 3 Sekunden gemessen und die Daten mit einem Personal Computer gespeichert. Für die elektrochemischen Messungen wurde dem System von aussen kein Strom zugeführt. Das montierte Hüftsystem wurde als Arbeitselektrode und ein gleicher Hüftschaft, jedoch ohne montierte Kugel, wurde als Gegenelektrode geschaltet. Die Frettingströme wurden während der ersten 6 Runs jeweils über 600 Sekunden gemessen. Bei den Langzeitversuchen erfolgten etwa alle 2 Millionen Zyklen eine Messung von 600 Sekunden.

Von jeder Messung wurden jeweils die letzten 30 Sekunden ausgewertet. Dabei wurde der Mittelwert und die Standardabweichung der Frettingströme bestimmt. Bei den ersten 6 Runs (Kurzzeitversuch) wurden die Ströme, die am Ende der 120 Sekunden ohne mechanische Belastung auftraten, als Ausgangswert definiert.

2.3.4 Untersuchte Einzelfaktoren und Thesen

Anhand des Untersuchungsmaterials und der Versuchsbedingungen sollten mit der Fretting-Korrosion Studie die nachfolgend aufgeführten 6 Thesen an der Werkstoffpaarung (Ti-6Al-7Nb / CoCr) geklärt werden. Die dabei aufgetretenen Frettingströme gelten hierbei als Maß für die Korrosion des jeweilig untersuchten Systems. Je höher die Frettingströme, desto instabiler ist die mechanische Verbindung bzw. desto höher ist das Korrosionsrisiko.

- These 1: L-Kugeln haben eine kürzere axiale Auflagelänge (9.2 mm) gegenüber S-Kugeln (13.2 mm), sind dadurch mechanisch instabiler und haben dadurch ein erhöhtes Korrosionsrisiko.
- These 2: 12/14 Konen sind mechanisch steifer (höheres mechanisches Widerstandsmoment) als 8/10 Konen und reduzieren das Korrosionsrisiko.
- These 3: Ein von Hand montierter Kugelkopf haftet schlechter auf dem Schaftkonus als ein axial aufgepresster Kugelkopf und hat ein erhöhtes Korrosionsrisiko.
- These 4: Mit zunehmender Zyklenzahl (Versuchszeit) erhöht sich das Korrosionsrisiko durch geringfügige Abnutzung im Konus.
- These 5: Zunehmende Frequenz ist gleichzusetzen mit zunehmender mechanischer Unruhe und erhöht das Korrosionsrisiko.
- These 6: Erhöhung der Prüflast vergrößert die mechanische Unruhe und resultiert in erhöhtem Korrosionsrisiko.

2.4 Statistische Auswertung

Für die statistische Auswertung der Daten wurden untenstehende Kenngrößen verwendet [108]:

- **Mittelwert**

Der arithmetische Mittelwert ist typisch beim Zusammenfassen von Messresultaten metrischer Variablen mit linearer Skala an verschiedenen Merkmalsträgern zu festem Zeitpunkt. Er ist definiert als die Summe aller Werte dividiert durch die Anzahl aller Werte:

$$\bar{x}_{\text{ari}} := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

- **Standardabweichung**

Die Standardabweichung ist das bei weitem meistgebrauchte Streuungs-Mass in der mathematischen Statistik. Die SD eines gegebenen Datensatzes wird abgeleitet von der Varianz (VAR), also dem arithmetischen Mittelwert aller quadrierten Abweichungen der Daten von ihrem arithmetischen Mittelwert:

$$\text{VAR} := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_{\text{ari}})^2$$

Die Standardabweichung ist nun als die Quadratwurzel aus der Varianz definiert:

$$\text{SD} := \sqrt{\text{VAR}}$$

- **Student t-Test**

Der t-Test (Student's t-Test) nimmt eine Normalverteilung an und widerlegt (falls erforderlich) die Nullhypothese (NH). Bei der t-Verteilung von Student wird neben der Irrtumswahrscheinlichkeit (p) auch der Umfang der Stichprobe berücksichtigt (n). Mit dem Student t-Test kann geprüft werden, ob zwei Stichproben aus zwei

Grundgesamtheiten stammen, die denselben Mittelwert haben. Die Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt hierfür kleiner 5% ($p < 0,05$).

- **Lineare Regression, Bestimmtheitsmass R^2**

Das Bestimmtheitsmass (R^2) ist das Quadrat des Korrelationskoeffizienten. Das Bestimmtheitsmass kann als Anteil der Varianz von Y und der Varianz von X erklärt werden. Bei einem Wert von $R^2 = 1$ ist der Zusammenhang von Y und X direkt linear.

3. Resultate

3.1 Explantierte Hüftprothesen

3.1.1 Quantitative Korrosion an den Kugelkönen

Insgesamt konnten an 46 (29,6%) CoCr-Kugelköpfen makroskopische Korrosionszeichen festgestellt werden; 109 (70,4%) CoCr-Kugelköpfe zeigten keine Korrosion. Die Kugeln mit Korrosion waren im Durchschnitt 41 Monate, die Kugeln ohne Korrosion waren dagegen 25 Monate implantiert. Der Unterschied in der Implantationszeit ist statistisch signifikant ($p < 0.001$). In Abb. 3-1 ist für das korrodierte Kugelkollektiv die makroskopisch sichtbaren Korrosionsflächen als Funktion der Implantationszeit aufgetragen. Das Kugelkollektiv ist heterogen über die Implantationszeit verteilt, d.h. nach z.B. 4 Jahren *in-vivo* sind zum einen grossflächige Korrosionszeichen entstanden (bis 90 mm^2), während bei andern Kugeln nach längerer Implantationszeit erst minimalste Korrosionsangriffe vorhanden sind.

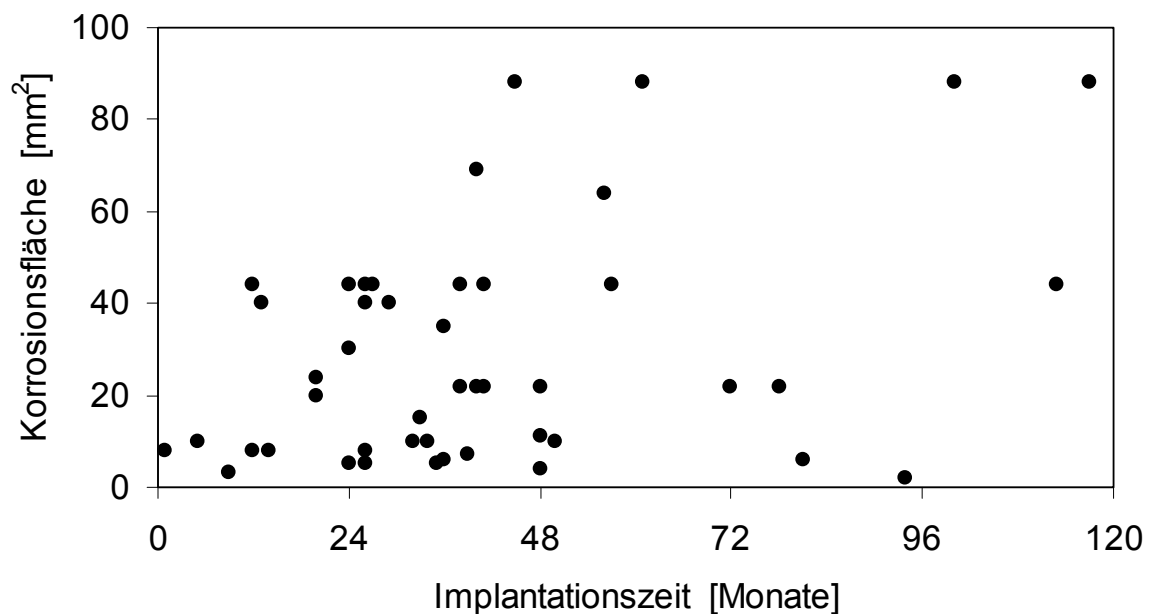


Abb. 3-1: Einfluss der Implantationszeit auf die Korrosionsfläche bei den 46 CoCr-Kugelköpfen.

Abb. 3-2 zeigt eine differenzierte Darstellung des korrodierten Kugelkollektives. Hierbei wurden die Korrosionsflächen umgerechnet in % Auflagefläche der jeweiligen Halslänge (= % Korrosion). Die theoretischen Auflageflächen errechnen sich anhand der gemeinsamen axialen Konuslänge von Schaft und Kugel und den entsprechenden Durchmessern (Tab. 3-1).

Tab. 3-1: Detailangabe zu den Auflageflächen beim 12/14 Konus.

Halslänge	Axiale Konuslänge [mm]	Auflagefläche [mm ²]
S	14,0	611
M	13,2	554
L	9,2	380
XL	9,2	380

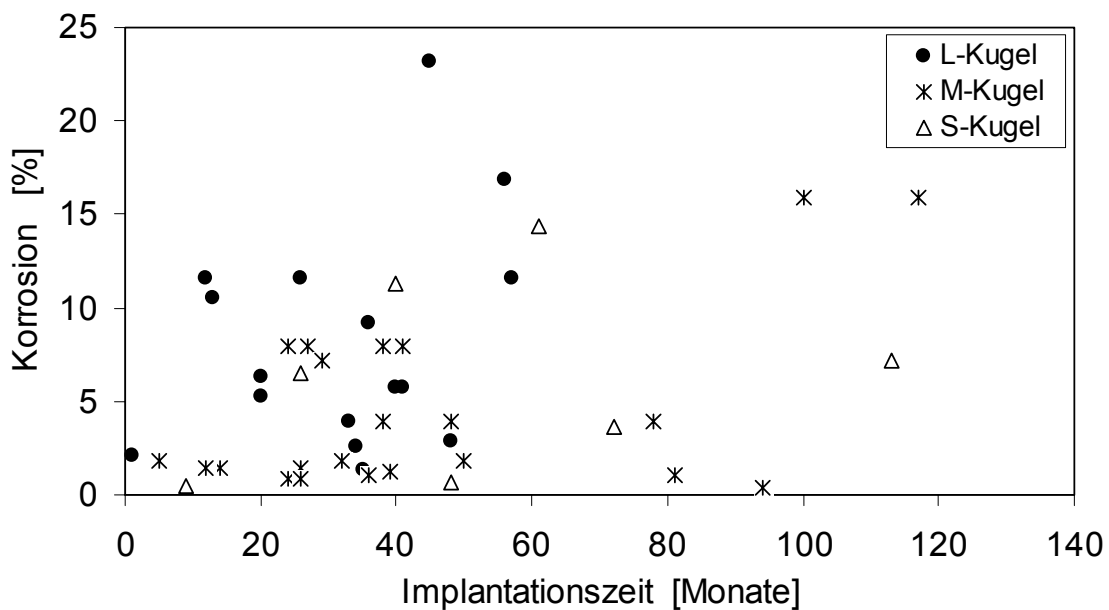


Abb. 3-2: Einfluss der Implantationszeit auf die Korrosion in % der Auflagefläche.

3.1.2 Einfluss der Zeit auf das Korrosionsverhalten

In der Tab. 3-2 sind alle Kugelhopfe nach steigenden Implantationszeiten aufgelistet. Pro Implantationsjahr wurde die Zahl der korrodierten Komponenten in Prozent bestimmt. Mit zunehmender Implantationszeit nimmt der Anteil der korrodierten CoCr-Kugelhopfe zu und erreicht im dritten Jahr einen Anteil von 35,3%. Ab dem fünften Jahr ist die Anzahl der untersuchten Kugeln pro Jahr kleiner als 10 und somit steigt die Unsicherheit für eine Aussage. Abb. 3-3 ist die grafische Umsetzung von Tab. 3-2. Eine lineare Regressionsgerade verdeutlicht den Trend, dass mit zunehmender Zeit der Anteil korrodierter Kugeln zunimmt.

Tab. 3-2: Korrodierte Kugelhopfe in Abhängigkeit von der Implantationszeit.

<i>In-vivo</i> Zeit in Monaten	<i>In-vivo</i> Zeit in Jahren	Anzahl Fälle	Korrodierte Kugeln	Korrodierte Kugeln (%)
0 – 12	1	42	5	11,9
13 - 24	2	35	7	20,0
25 - 36	3	34	12	35,3
37 - 48	4	19	11	57,9
49 - 60	5	10	3	30,0
61 - 72	6	4	2	50,0
73 - 84	7	6	2	33,3
85 - 96	8	1	1	100,0
97 - 108	9	2	1	50,0
109 - 120	10	2	2	100,0
Summe		155	46	29,7

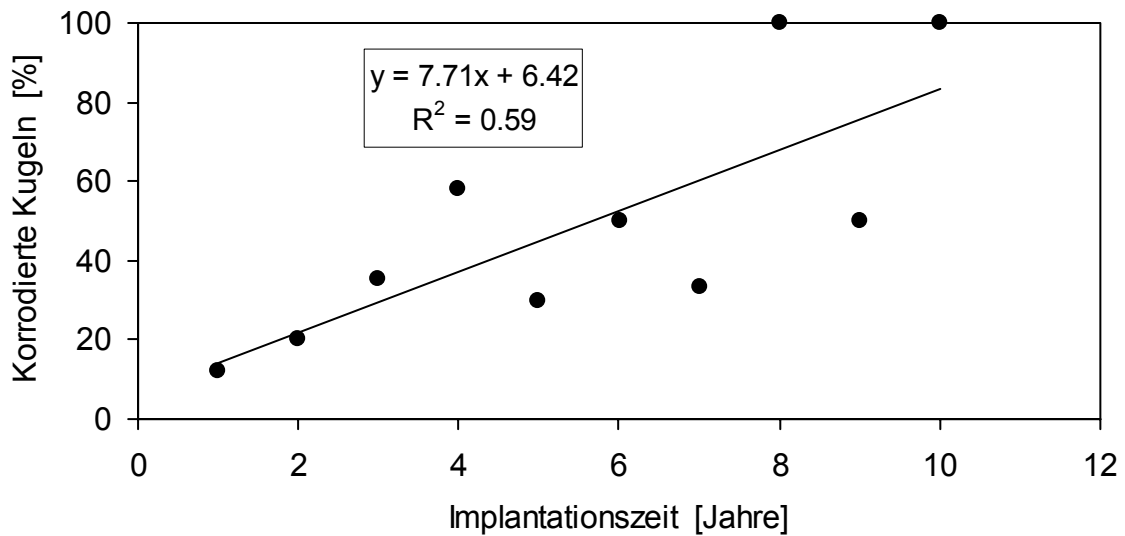


Abb. 3-3: Einfluss der Implantationszeit auf den Anteil korrodierter CoCr-Kugelköpfe. Die Gerade beschreibt eine lineare Regression ($R^2 = 0,59$).

3.1.3 Einfluss der Halslänge

Die Verteilung der 46 korrodierten Kugelköpfe auf die unterschiedlichen Halslängen ist in Tab. 3-3 aufgelistet. Der Anteil korrodierter Kugelköpfe schwankt von ca. 22% (M-Halslänge) bis ca. 31% für die Halslängen S und L. Keine Korrosionszeichen konnte bei den XL Kugelköpfen festgestellt werden, jedoch standen hier nur drei (3) Kugelköpfe zur Untersuchung.

Tab. 3-3: Verteilung der 46 korrodierten Kugelköpfe auf die Halslängen.

Halslänge	total Kugeln	davon korrodiert	% korrodierte Kugeln
S	32	7	29,6%
M	65	22	21,9%
L	55	17	30,9%
XL	3	0	0%
Summe	155	46	29,6%

3.1.4 Auftreten der Korrosion im Kugelkonus

Die Auftrittsorte der Korrosion im Kugelkonus sind in der Tab. 3-4 zusammengefasst. In total 42 von 46 Fällen konnten Korrosionsstellen in den ersten 2 mm vom Konuseingangs festgestellt werden und bei zwei Kugeln traten zusätzlich Korrosionsbereiche in der Mitte der Konusfläche auf. Acht (8) Kugelkonen, die in der Tabelle mit „All-Corrosion“ bezeichnet sind, hatten praktisch auf der gesamten Konusoberfläche ein matt-graues Aussehen, welches auf grossflächige Korrosion hindeutet. Die Oberflächen dieser Kugeln wurden im Rasterelektronenmikroskop weiterführend untersucht und dokumentiert (Abb. 3-8 und 3-9).

Tab. 3-4: Auftrittsort der Korrosion im Kugelkonus.

Auftrittsort der Korrosion	Anzahl	(%)
Eingang	35	76,1
Eingang & "All-Corrosion"	5	10,9
"All-Corrosion"	3	6,5
Eingang & Mitte	2	4,3
Mitte	1	2,2

3.1.5 Rauheitsmessung im Kugelkonus

Die Rauheit in den Kugelkonen in der Gruppe der „Explantate“ sowie in der Kontrollgruppe „Neu“ ist signifikant unterschiedlich (Abb. 3-3). So beträgt der Rauheitswert R_a für die explantierten Kugeln (Durchschnitt und Standardabweichung) $0,61 \mu\text{m} \pm 0,54 \mu\text{m}$ und für die neuen Kugeln $0,28 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$ ($p < 0.002$). Für den Rauheitskennwert R_z ist ebenfalls ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Gruppen feststellbar: Explantierte Kugeln $4,18 \mu\text{m} \pm 3,44 \mu\text{m}$ und für die Neuen $2,20 \mu\text{m} \pm 0,29 \mu\text{m}$ ($p < 0.004$). Alle Rauheitswerte sind in der Tab. 3-4 zusammengefasst.

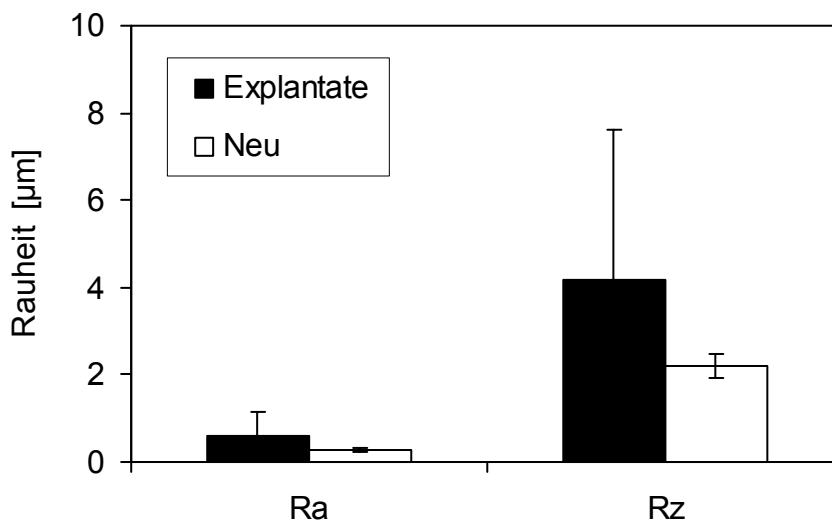


Abb. 3-3: Rauheitskenngrößen Ra und Rz bei explantierten und neuen Kugelköpfen. Die Fehlerbalken indizieren die einfache Standardabweichung.

Eine detailliertere Analyse der Rauheitswerte Ra zeigte, dass vor allem die acht (8) Kugeln mit der Bezeichnung „All-Corrosion“ eine signifikant rauere Oberfläche hatten (Ra 1,46 µm ± 0,26 µm und Rz 9,56 µm ± 1,75 µm) als der Rest der explantierten Kugeln. Ohne die „All-Corrosion“ Kugeln, in der Gruppe der korrodierten Kugeln, ist kein statistischer Unterschied zu den neuen Kugeln vorhanden (Ra 0,32 µm ± 0,13 µm und Rz 2,32 µm ± 0,99 µm) (Abb. 3-4).

Tab. 3-4: Detaillierte Analyse der Rauheitswerte im Kugelkonus.

	Ra (µm)	Rz (µm)
Neu	0,28 ± 0,04	2,20 ± 0,29
Explantiert	0,61 ± 0,54	4,18 ± 3,44
8 Kugeln: „All-Corrosion“	1,46 ± 0,26	9,56 ± 1,75
Explantiert, ohne „All-Corrosion“	0,32 ± 0,13	2,32 ± 0,99

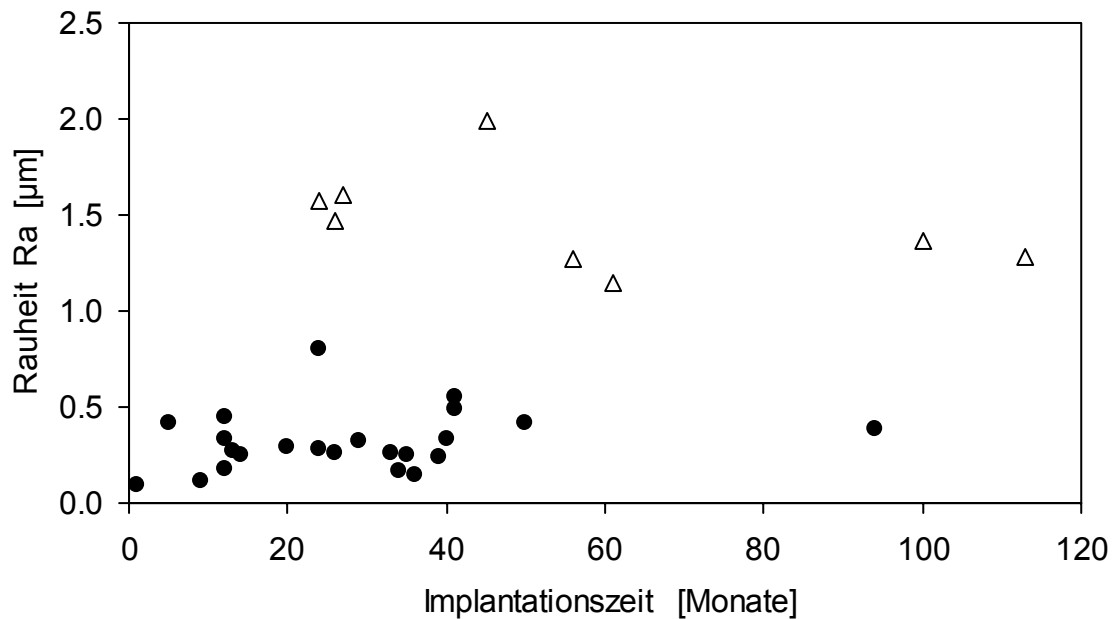


Abb. 3-4: Arithmetischer Mittelrauheit (R_a) bei den explantierten Kugelkonusen mit Konus. Die Triangel repräsentieren die Kugeln der Gruppe "All-Corrosion".

3.1.6 REM und EDX-Analyse im Kugelkonus

Am Rand und in den Korrosionsstellen konnten bei 21 Kugeln grünliche bis schwarze Ablagerungen beobachtet werden (Abb. 3-5 und Abb. 3-6). Diese Ablagerungen deuten auf Korrosionsprodukte hin, welche während der Implantationszeit entstanden sind. In einer halb-qualitativen EDX-Analyse von solchen schwarzen Ablagerung im Konus konnte viel Chrom und Kobalt und wenig Phosphor, Kalzium, Molybdän, Kalium und Eisen nachgewiesen werden (Abb. 3-7). Die Schichtstärken der Ablagerungen waren bis 20 μm .

Vier Kugeln mit matt-grauer Konusfläche, Bezeichnung "All-Corrosion" in Kp. 3.1.4, wurden aufgeschnitten und präpariert für das REM. Bei geringer Vergrößerung sehen die Oberflächen zernarbt und unregelmässig aus (Abb. 3-8). Bei hoher Vergrößerung sind deutliche Korrosionsangriffe sichtbar, wobei Fretting- und Lochkorrosion das Oberflächenbild prägen (Abb. 3-9). Neben den Korrosionsangriffen sind zudem Korrosionsprodukte erkennbar.

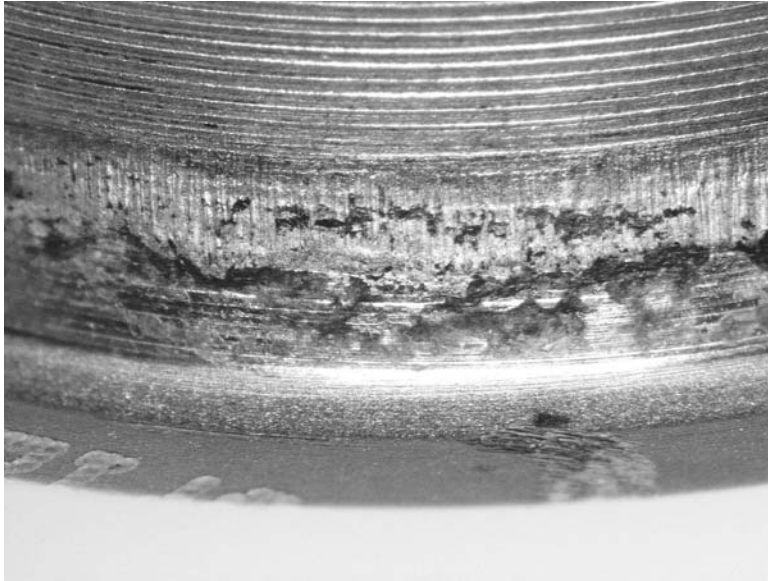


Abb. 3-5: Konuseingang einer CoCr-Kugel mit Korrosionsspuren und schwarzen Ablagerungen nach 113 Monaten in-vivo (Kugel No. M6309).

Aufnahme: LiMi

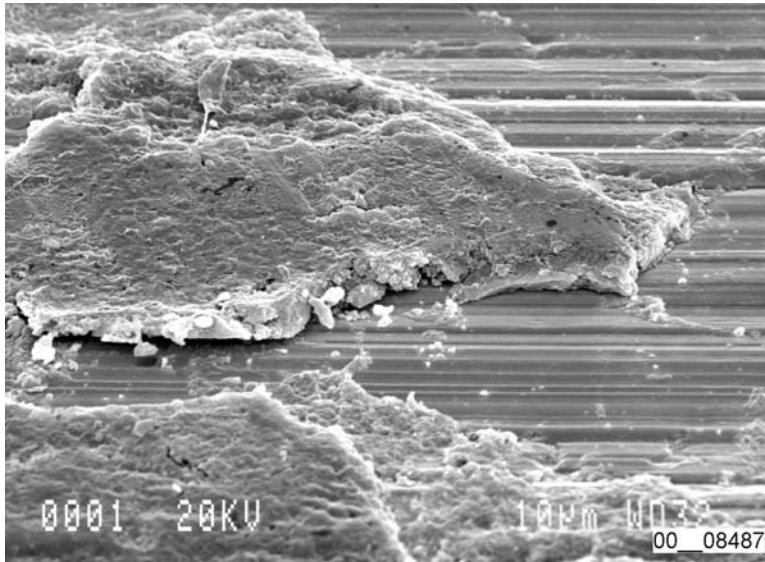


Abb. 3-6: Schwarze Korrosionsprodukte am Konuseingang (Kugel No. M6309).

Aufnahme : REM

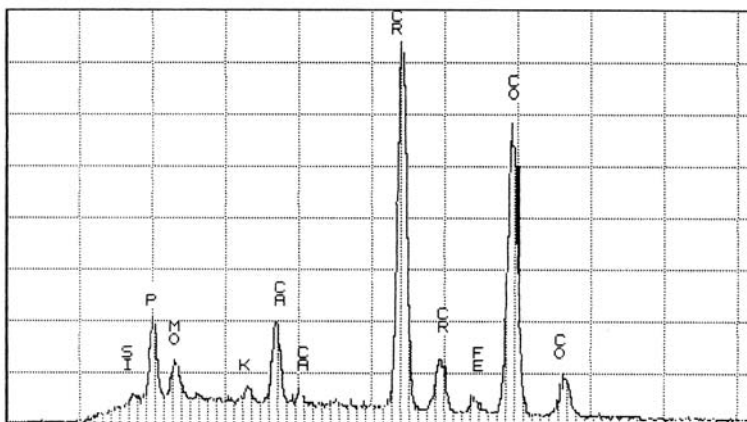


Abb. 3-7: EDX-Analyse der schwarzen Ablagerungen am Konuseingang: viel: Cr und Co; wenig P, Ca, Mo, K und Fe (Kugel No. M6309).

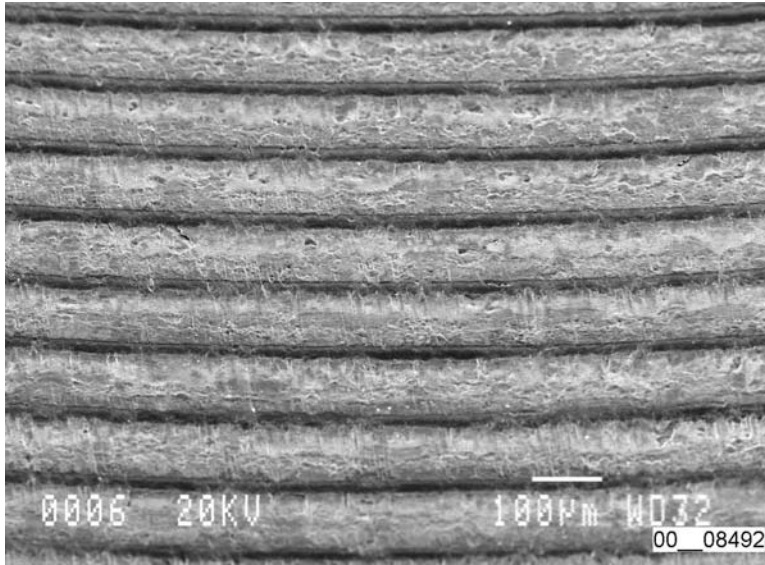


Abb. 3-8: Konusoberfläche einer Kugel, welche mit „All-Corrosion“ bezeichnet wurde (Kugel No. M6309).

Aufnahme : REM

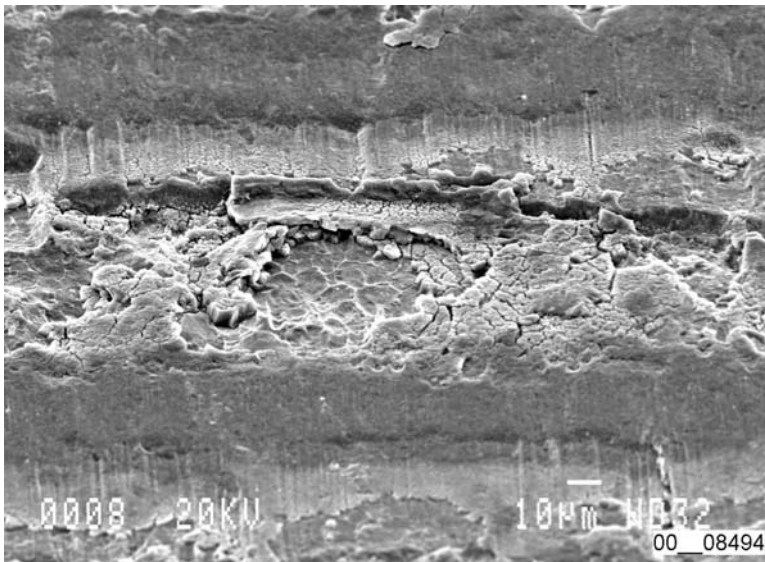


Abb. 3-9: Detail der Oberfläche „All-Corrosion“ mit Zeichen von Lochkorrosion und Korrosionsprodukten (Kugel No. M6309).

Aufnahme : REM

3.1.7 Qualitative Korrosion an den Schaftknen

Bei allen 47 Hüftschafknen konnten keine Oberflächenveränderungen infolge korrosiver Angriffe nachgewiesen werden. Eine Materialaufschlüsselung der untersuchten Schaftknen ist in Tab. 3-5 aufgeführt. 39 (82,9%) Hüftschäfte waren aus den Titanlegierungen TiAlV und TiAlNb hergestellt. Jeweils 4 Hüftprothesen waren aus einer CoNiCrMo-Legierung bzw. aus hochlegiertem Stahl gefertigt. Der Anteil der korrodierten Kugeln, aufgeschlüsselt nach den Schaftmaterialien, liegt zwischen 0 (hochlegierter Stahl) und 50% (TiAlV).

Tab. 3-5: Materialaufschlüsselung der explantierten Hüftschäfte und Gegenüberstellung mit den korrodierten CoCr-Kugelköpfen.

Material, Hüftschäfte	Anzahl	Korrosion Kugel	Korrosion
Ti-6Al-7Nb	34	13	38,2%
Fe-21Cr-10Ni-3Mn-2.5Mo-N	4	0	0%
Co-35Ni-20Cr-10Mo	4	1	25%
Ti-6Al-4V	2	1	50%
Nicht Centerpulse Hüftschäfte (1x Ti6Al4V, 2x TiAlNb)	3	0	0%
Total	47		

Bei 5 Hüftschafthkonen aus Titanlegierungen konnten schwarze Ablagerungen in der Konusstruktur gefunden werden. Alle diese Hüftschäfte waren gepaart mit den CoCr-Kugeln der Bezeichnung „All-Corrosion“. Diese Ablagerungen sind makroskopisch sowohl unten am Konuseingang wie auch am Ende des Konus sichtbar. Diese Stellen nehmen im Maximum einen Viertel der gesamten Konusfläche ein (Abb. 3-10). Im Rasterelektronenmikroskop konnte bei starker Vergrößerung nachgewiesen werden, dass die metallenen Konusstrukturen in diesen Zonen in axialer Richtung gefurcht sind (Abb. 3-11). Die schwarzen Ablagerungen füllen teilweise vollständig die Konusstruktur aus, an anderen Stellen nur teilweise oder sie sind überhaupt nicht vorhanden. Mit der Elementanalyse EDX konnte an den Ablagerungsprodukten viel Chrom, Titan und wenig Molybdän, Kalzium nachgewiesen werden (Abb. 3-12).

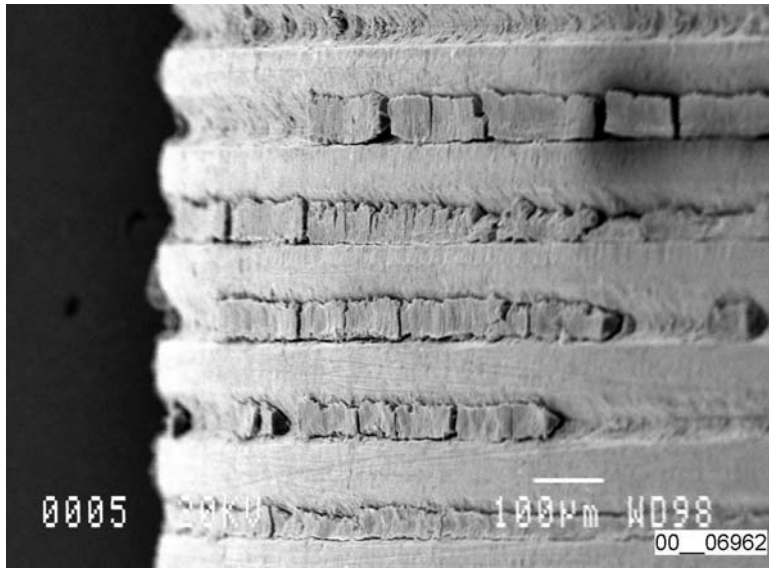


Abb. 3-10: Schaftkonus aus TiAlNb-Legierung mit schwarzen Ablagerungen in den Konusrillen (Schaft No. M6309).

Aufnahme : REM

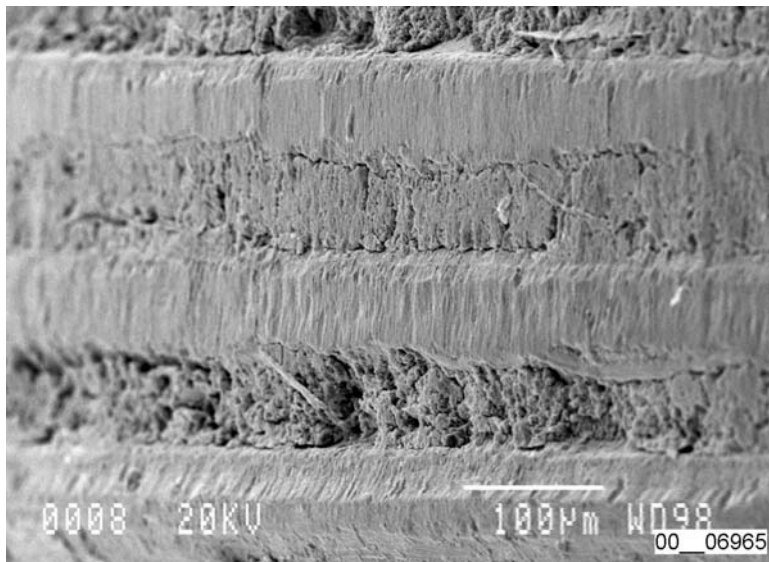


Abb. 3-11: Detail der Konusrillen, welche aufgefüllt sind von schwarzen Ablagerungen und axialen Furchen auf den Konusflanken (Schaft No. M6309).

Aufnahme : REM

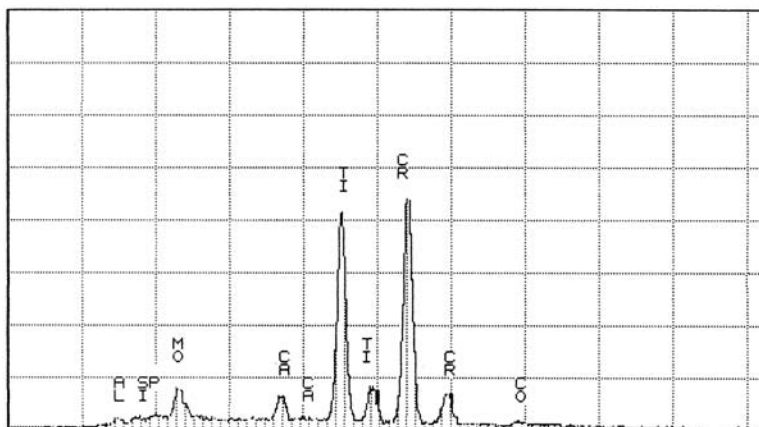


Abb. 3-12: EDX-Analyse der schwarzen Ablagerungen in den Konusrillen mit viel Cr und Ti; wenig Mo, Ca (Schaft No. M6309).

16 von 39 Hüftschafftkonen, welche aus den Titanlegierungen hergestellt wurden, wiesen auf der Konusstirn- und / oder der Mantelfläche schwarze Verfärbungen auf (Tab. 3-6). Diese Verfärbungen zeigten je nach Lichteinfall auch andere Farbtöne wie violett, dunkelblau und grün. Im Mittel waren diese Hüftschäfte 50,5 Monate implantiert (minimal 9 und maximal 117 Monate). Eine Korrelation zwischen dem Auftreten der schwarzen Verfärbung und der Korrosion im Kugelkonus konnte nicht nachgewiesen werden, da 67% der Kugeln auf den verfärbten Hüftschafftkonen keine Korrosion zeigten (Tab. 3-6). Die verfärbten Hüftschäfte waren mit Kugeln folgender Halslängen gepaart: 1x S (short), 7x M (medium) und 7x L (long).

Tab. 3-6: Hüftschäfte aus Titanlegierungen mit schwarzer Verfärbung am Konus.

Schwarze Verfärbungen	Total 15
Ti-6Al-7Nb, ohne Kugelkorrosion	10
Ti-6Al-7Nb, mit Kugelkorrosion	4
Ti-6Al-4V, ohne Kugelkorrosion	1

3.1.8 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Von einem schwarz verfärbten Hüftschafftkonus, welcher gefertigt wurde aus der Ti-6Al-4V Legierung, wurde eine XPS-Tiefenanalyse durchgeführt um die Passivschicht zu analysieren. Für die Charakterisierung der Abtragsrate sowie des Passivfilmes wurde als Referenz eine Reintitanprobe eingesetzt, welche anodisch oxidiert wurde (vgl. Kp. 2.2.6).

Referenzproben (F2B)

Eine XPS-Übersichtsanalyse der anodisierten Referenzprobe ist in Abb 3-13 abgebildet mit entsprechender Analyse in Tab. 3-7. Die wichtigsten Elemente sind O, C, P, Ti, N, Na, Ca und Zn. Die Probe zeigte elementspezifische Kontaminationen. Kohlenstoff ist eine generelle Verunreinigung, während Phosphor, Natrium und Kalzium mit grosser Sicherheit vom Elektrolyten herrühren. Zink resultiert von einer Kontamination des Spülwassers durch verzinkte Wasserleitungen.

Tab. 3-7: XPS-Analyse der Referenzprobe in Atom-%, bei $t = 0$ sec.

Element	O 1s	C 1s	P 2p	Ti 2p	N 1s	Na 1s	Ca 2p	Zn 2p3
Oberfläche	47,6	31,0	7,7	6,4	3,2	1,9	1,5	0,6

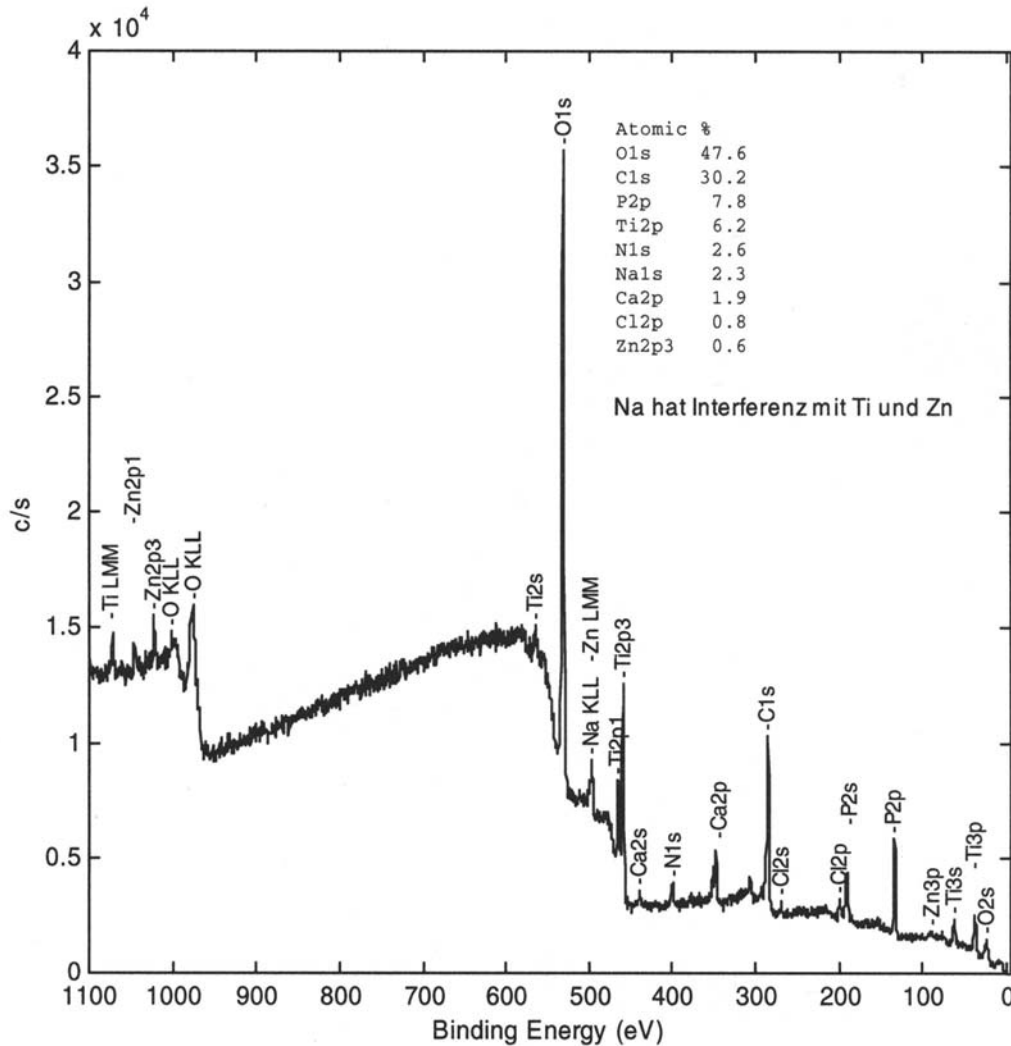


Abb. 3-13: XPS-Übersichtsanalyse der anodisch oxidierten Referenzprobe (F2B). Die Probe wurde vor dem Messen mit Leitungswasser gereinigt.

Das entsprechende Tiefenprofil bis 14 Minuten maximaler Sputterzeit ist in Abb. 3-14 dargestellt. Die Ti-Signale konnten bei dieser Referenzprobe getrennt werden in das Ti2p (TiO_2 Bindungsenergie 459,1 eV) und in das Ti2p ($\text{Ti}_{\text{Metall}}$ Bindungsenergie 454,1 eV). Die anodisch erzeugte Passivschichtdicke von 110 nm TiO_2 entspricht einer Sputterzeit von 8.2 Minuten. Daraus errechnet sich ein Sputterabtrag von 13,5

nm TiO_2 /min. Das Verhältnis von $\text{O}/\text{Ti} = 1,96$ und entspricht praktisch gleich der Stöchiometrie von TiO_2 . Nach einer Sputterzeit von 11 Minuten oder umgerechnet 149 nm Abtrag konnte kein oxidiertes Titan, sondern nur noch metallisches Titan nachgewiesen werden.

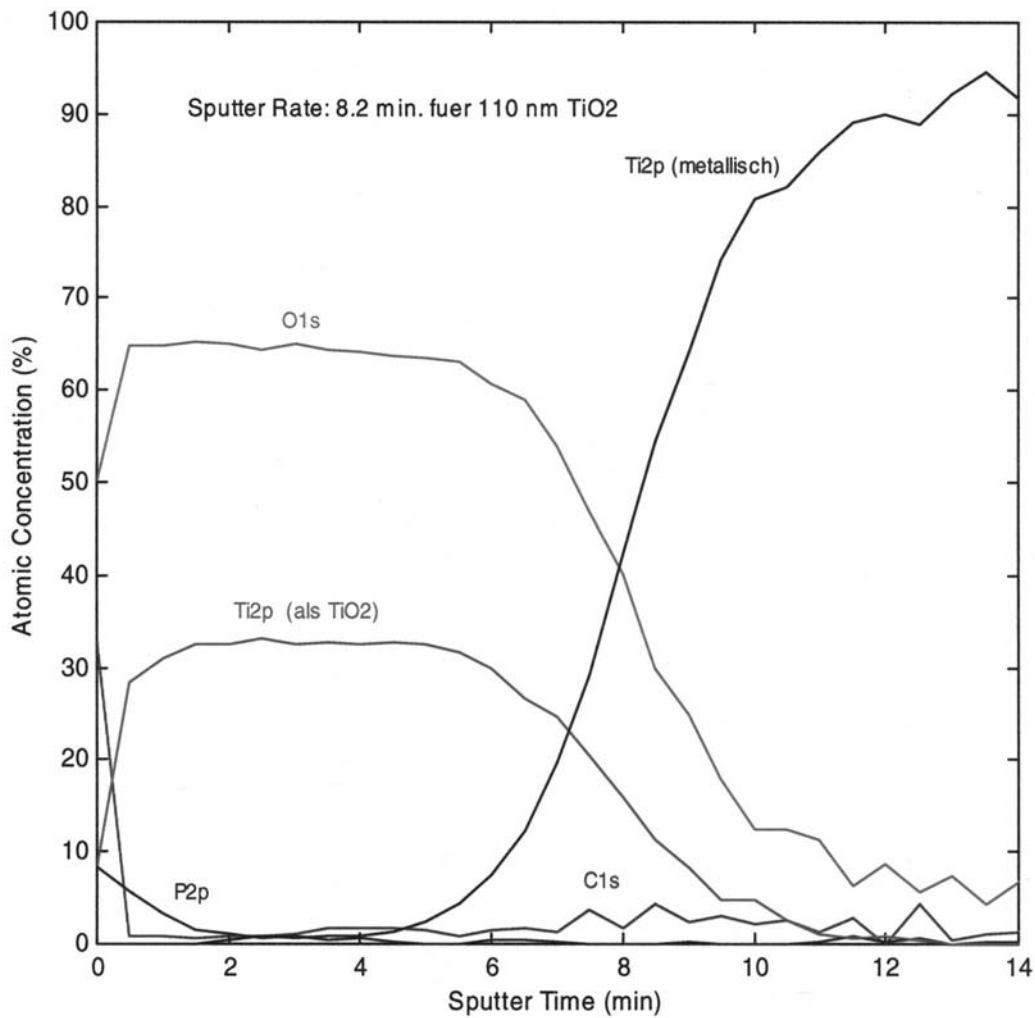


Abb. 3-14: XP-Tiefenprofil der anodisch oxidierten Referenzprobe (F2B). Die Passivschicht beträgt 110 nm. Das O/Ti -Verhältniss von 1,96 entspricht praktisch der TiO_2 Stöchiometrie.

Schwarz verfärbter Konus

Eine XPS-Übersichtsanalyse der obersten schwarz verfärbten Schicht zeigt, dass diese vor allem aus den Elementen C, O, N und Ti besteht. Der hohe Kohlenstoffanteil deutet darauf hin, dass die oberste Schicht stark mit organischen Stoffen kontaminiert ist.

Tab. 3-8: XPS-Analyse des verfärbten Konus in Atom-%.

Element	O 1s	C 1s	N 1s	Ti 2p	Mg 2s	Zn 2p3	Al 2p	V 2p3
t = 0 min.	29,3	55,2	6,7	5,5	2,4	0,8	<0,1	<0,1
t = 12 min.	41,4	7,9	2,0	38,0	--	--	5,9	1,7

Ein Tiefenprofil der schwarz verfärbten Stirnfläche bis zu einer maximalen Sputterzeit von 21 Minuten ist in Abb. 3-15 dargestellt. Die Messung wurde nach 12 Minuten Sputterzeit unterbrochen und nach einer Ruhezeit von einigen Stunden wurde weiter gemessen. Durch die Ruhezeit oxidierte die Oberfläche ein wenig und zwischen 12 und 14 Minuten Sputterzeit ist die Messung für den Sauerstoff (O 1s) zu hoch bzw. für Titan (Ti2p) zu gering.

Nach 12 Minuten Sputterzeit, entsprechend einer Tiefe von ca. 160 nm, besteht die Schicht im wesentlichen aus den Elementen Ti, O, C und wenig Al, N, V. Titan ist in der Passivschicht nicht vollständig zu TiO_2 oxidiert. Dies wird ersichtlich aus dem Verhältnis von O/Ti mit rund 1,32 und aus der Lage des Ti2p Signals. Die Schicht ist inhomogen und liegt als Gemisch aus TiO und TiO_2 vor. Die Dicke des Passivfilmes ist nicht exakt messbar, beträgt aber minimal 110 nm und maximal 200 nm. Ab einer Tiefe von rund 100 nm (7.5 min Sputterzeit) ist metallenes Ti nachweisbar.

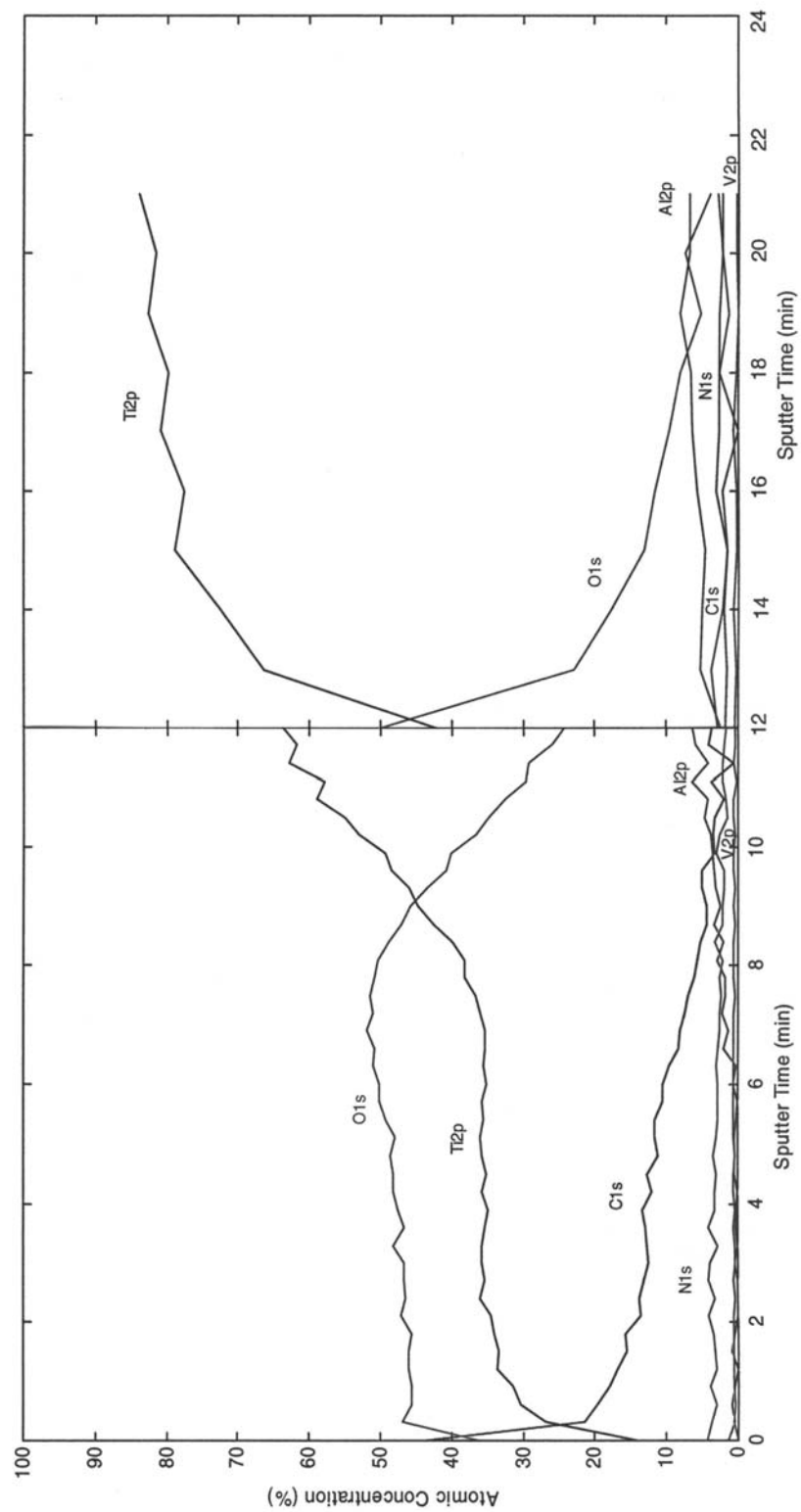


Abb. 3-15: XPS-Tiefenprofil einer schwarz verfärbten Konusstirnfläche. Die Passivschichtstärke liegt zwischen 110 nm und 200 nm und besteht aus einem Gemisch von TiO und TiO₂.

3.1.9 Zusammenfassung der Explantatuntersuchung

- Von den untersuchten 155 CoCr-Kugelkonen zeigten 29,6% makroskopische Korrosionszeichen. Diese Korrosionsnarben waren praktisch ausschliesslich zirkular in den ersten 2 mm am Kugeleingang vorhanden.
- Mit zunehmender Implantationszeit erhöht sich das Auftreten der Korrosionsphänomene. Die Kugeln mit den Korrosionsnarben waren signifikant länger implantiert als die restlichen Kugelköpfe. Ab dem vierten Implantationsjahr zeigten 50% der Kugelköpfe Korrosionsstellen. Die unterschiedlichen Halslängen (S, M und L) hatten keinen Einfluss auf das Korrosionsauftreten.
- An 21 Kugelkonen konnte makroskopisch grünliche bis schwarze Korrosionsprodukte beobachtet werden. Gemäss EDX-Analysen bestanden diese hauptsächlich aus Cr und Co, jedoch waren auch die Elemente P, Ca und Mo nachzuweisen.
- Bei 8 Kugelköpfe war die gesamte Konusoberfläche matt-grau. Bei hoher Vergrösserung im REM konnten Fretting- und Lochkorrosion nachgewiesen werden, versetzt mit Ablagerungen von Korrosionsprodukten. Durch diese Oberflächenveränderungen erhöhte sich die Rauheit der Konusfläche deutlich.
- Alle 47 Hüftschaftkonen zeigten makroskopisch keine Korrosionszeichen. Die Hüftschäfte bestanden aus Titanlegierungen (83%), aus der CoNiCr-Legierung (8,5%) und aus rostfreiem Stahl (8,5%).
- In der Konusstruktur von 5 Hüftschäften konnten schwarze Ablagerungen nachgewiesen werden. Diese bestanden hauptsächlich aus Cr und Ti mit wenig Mo und Ca.

- Schwarze Verfärbungen an der Konusstirn- und Mantelfläche konnten bei 41% der Schaftkone in der Gruppe der Titanlegierungen beobachtet werden. Mittels XPS-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass sich der natürliche Passivfilm verdickt hat. Die Dicke der Passivschicht ist nicht exakt messbar, beträgt aber zwischen 110 nm und 200 nm und besteht aus einem Gemisch von TiO und TiO₂.

3.2 Dynamische Korrosionsprüfung *in-vitro*

3.2.1 Kurzzeitversuche

Bei allen Kurzzeitversuchen stiegen die Frettingströme, nach dem Einsetzen der mechanischen Belastung, sprunghaft an (Abb. 3-16). Der jeweils erste Run wies, nach der Messzeit von total 600 Sekunden, immer die höchsten Frettingströme auf. Bei den nachfolgenden zweiten und dritten Runs verringerten sich die Frettingströme. Durch die Erhöhung der Frequenz auf 2 Hertz beim vierten Run stieg der Frettingstrom wieder an, jedoch nie auf das Niveau vom ersten Run. Bei den nächsten beiden Runs (fünf und sechs) fielen die Ströme wieder ab.

Um die Messungen untereinander vergleichen zu können, wurden die Frettingströme der einzelnen Runs, vor Einsetzen der mechanischen Belastung, auf 0 μA korrigiert.

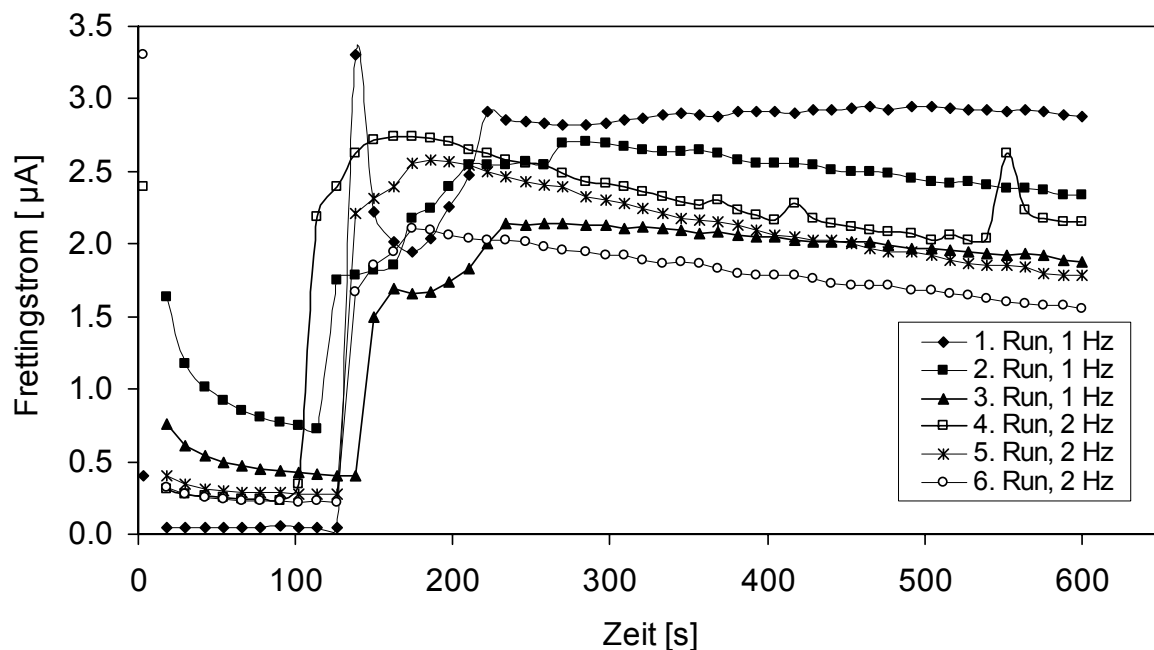


Abb. 3-16: Frettingströme während der ersten 6 Runs für das Prüfsystem mit Konus 12/14-L, wobei Kugel und Schaft von Hand trocken zusammengefügt wurden.

Eine Zusammenstellung der Frettingströme, resultierend aus dem jeweils sechsten Run mit 2 Hertz, in Abhängigkeit von den verwendeten Kugelkonen und der

Fügetechnik, ist in Abb. 3-17 ersichtlich. Gemessen wurden die höchsten Frettingströme bei den 12/14-L Kugeln, welche trocken (engl.: dry) mit 2000 N, oder von Hand montiert wurden. Unter Verwendung von Bovine Rinderserum zeigten gleiche Konen um ca. 50% geringere Frettingströme. Die geringsten Frettingströme wiesen die Hüftsysteme mit den Kugelkone 12/14-S und 8/10-L auf, welche beide unter trockenen Bedingungen mit einer Kraft von 2000 N zusammengefügt wurden.

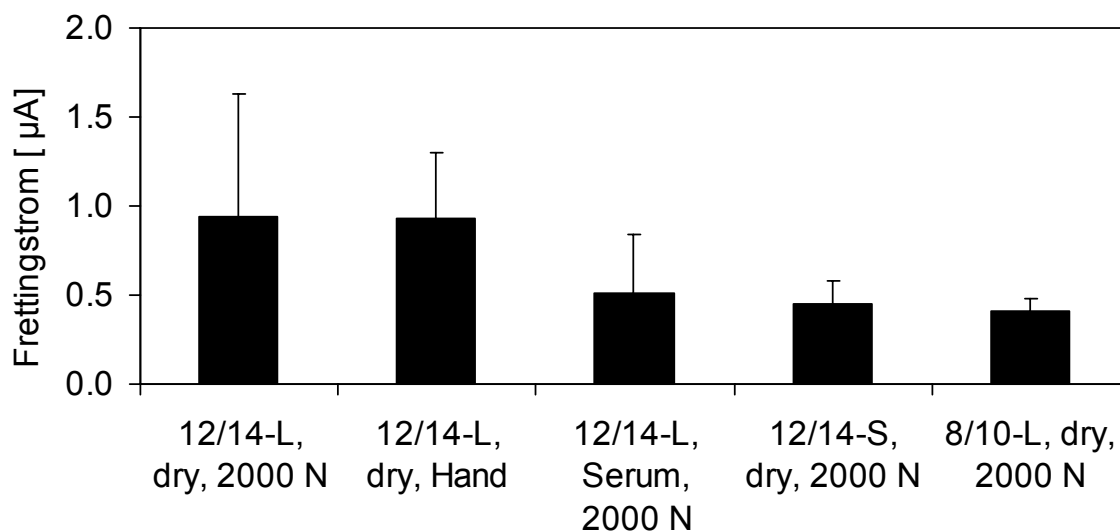


Abb. 3-17: Einfluss der Kugelmontage auf die Frettingströme im Kurzzeitversuch. Die Daten beziehen sich immer auf den jeweils sechsten Run.

Die Streuung der Frettingströme innerhalb der untersuchten Konus- und Montagegruppen waren für die Kurzzeitversuche sehr gross. Durchschnittlich variierten die Frettingströme innerhalb der Gruppen bis Faktor drei; in der Versuchsgruppe „12/14-L, trocken, 2000 N“ sogar bis Faktor 10.

3.2.2 Langzeitversuche

Für die Langzeitversuche wurden die Frettingströme bis 10 Mio. Zyklen bestimmt, wobei die Prüffrequenz bei 15 Hz und die maximale Schwelllast bei 2040 N lag.

Die Ergebnisse der drei Gruppen mit 12/14-L Konus wurden zusammengefasst in Abb. 3-18. Die Frettingströme in dieser Versuchsgruppe nahmen mit zunehmender

Zyklenzahl zu. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens wurde eine lineare Regression eingezeichnet, wobei die Steigung mit $0,32 \mu\text{A}/10^6\text{Zyklen}$ ($R^2=0,46$) bestimmt wurde. Es erfolgte eine Zusammenfassung der Gruppen, weil zwischen den Gruppen kein Unterschied in der Höhe der Frettingströme festzustellen war. Es macht ebenfalls keinen Unterschied, ob die Kugel auf den Hüftschaft von Hand oder mit einer Kraft von 2000 N montiert wurden.

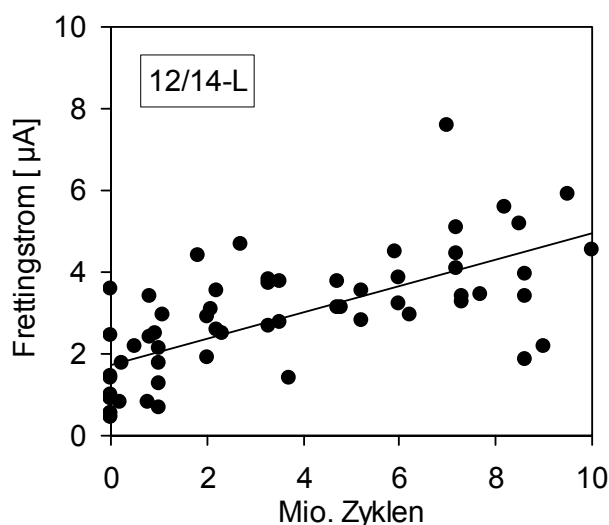


Abb. 3-18: Frettingstrom für alle Gruppen mit 12/14-L Konus. Die Kurve zeigt die lineare Regression.

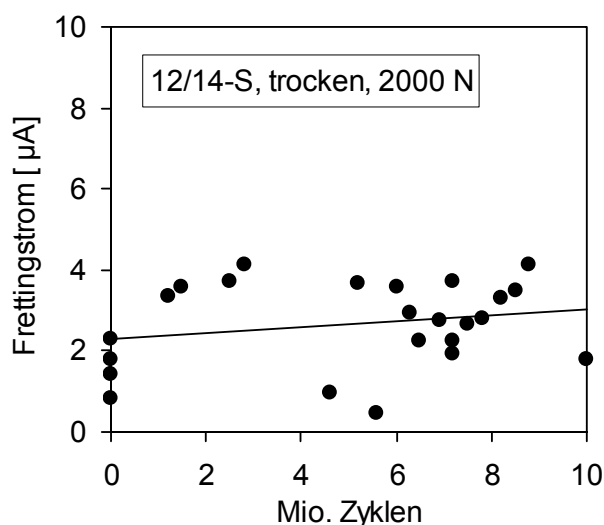


Abb. 3-19: Frettingstrom für die Gruppe mit 12/14-S Konus. Die Kurve zeigt die lineare Regression.

Ein anderes Verhalten zeigte der Konus 12/14-S im Langzeitversuch Abb. 3-19. Eine Erhöhung vom Frettingstrom mit zunehmender Zeit konnte praktisch nicht festgestellt werden. Die Steigung gemäss linearer Regression lag bei $0,07 \mu\text{A}/10^6\text{Zyklen}$ ($R^2=0,05$). Nach 10 Millionen Zyklen lagen die Frettingströme zwischen 2 und 4 μA .

Die Versuche mit dem 8/10-L Konus zeigten ein gleiches Verhalten wie die 12/14-L Konen (Abb. 3-20). Die Frettingströme stiegen in den ersten zwei Millionen Zyklen stark an und stabilisierten sich oder stiegen weiter leicht an mit zunehmenden Lastzyklen. Die lineare Steigung beträgt $0,27 \mu\text{A}/10^6\text{Zyklen}$ ($R^2=0,58$).

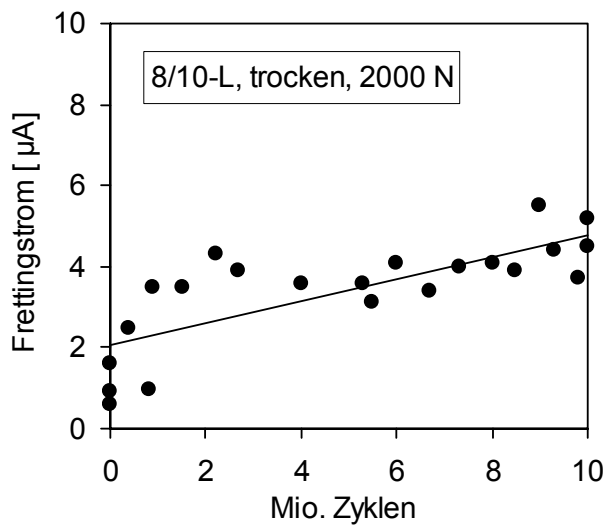


Abb. 3-20: Frettingstrom für die Gruppe mit 8/10-L Konus. Die Kurve zeigt die lineare Regression.

3.2.3 Einfluss der Prüffrequenz

Während eines Versuches wurde zwei Mal die Prüffrequenz gewechselt. Nach dem dritten Run wurde die Frequenz von 1 Hz auf 2 Hz erhöht und nach dem sechsten Run, zum Start des Langzeitversuches, von 2 Hz auf 15 Hz erhöht. Die Frettingströme, resultierend aus der Frequenzerhöhung von 1 Hz auf 2 Hz, sind minimal unterschiedlich und statistisch nicht signifikant (Abb. 3-21). Dagegen ist ein deutlicher Unterschied von 2 Hz auf 15 Hz erkennbar (Abb. 3-22). Hier erfolgte eine Verdoppelung der mittleren Frettingströme (2 Hz – 0,65 µA bzw. 15 Hz – 1,27 µA).

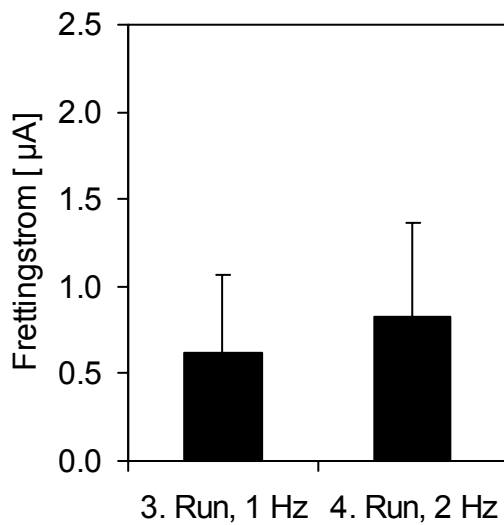


Abb. 3-21: Kein Unterschied vom Frettingstrom bei Verdoppelung der Frequenz von 1 Hz auf 2 Hz.

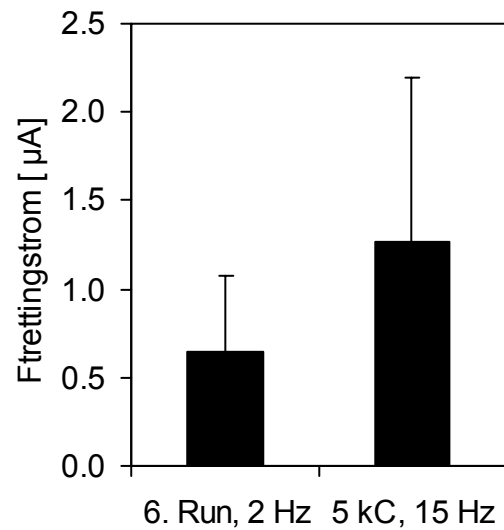


Abb. 3-22: Unterschied vom Frettingstrom resultierend aus der Frequenzerhöhung von 2 Hz auf 15 Hz. Die Messung bei 15 Hz erfolgte nach ca. 5'000 Zyklen (5 kC).

3.2.4 Variation der Prüflast

Der Einfluss der Schwelllast während des Langzeitversuches sind für den 12/14 und 8/10 Konus in Tab. 3-9 abgebildet. Die Frettingströme für die Schwelllast von 2040 N wurden hierbei auf 100% normiert. Beim 12/14 Konus konnten insgesamt sechs Versuche und beim 8/10 Konus zwei Versuche ausgewertet werden. Durch die Reduktion der Schwelllast auf 1020 N resultiert eine deutliche Verringerung des Frettingstromes bei beiden Konusgrößen, und zwar von -34,1% beim 12/14 Konus und -59,6% beim 8/10 Konus. Bei Steigerung der Prüflast um 50% auf 3060 N erhöht sich beim 12/14 Konus der Frettingstrom praktisch nicht (+4,5%), während beim 8/10 Konus der Frettingstrom sich mehr als verdoppelt (+111,1%).

Tab. 3-9: Einfluss der Schwelllast auf den Frettingstrom der Konen 12/14 bzw. 8/10. Die Werte des Frettingstromes wurden normiert auf die Schwelllast von 2040 N.

Konus	Schwelllast		
	1020 N	2040 N	3060 N
12/14	65,9 ± 14,1%	100%	104,5 ± 7,5%
8/10	40,4 ± 9,4%	100%	211,1 ± 12,8%

3.2.5 Untersuchung der Konen nach Versuchsende

Nach Versuchsende wurden alle Kugeln von den Hüftschafftkonen mit einer Vorrichtung abgezogen. Die konischen Flächen beider Komponenten waren dabei immer benetzt mit Prüflösung.

Die Konusflächen der Kugelköpfe waren, mit bloßem Auge betrachtet, unauffällig. Erst unter dem Makroskop (Vergrößerung bis 40X) konnten Oberflächenveränderungen festgestellt werden. Diese waren am stärksten ausgeprägt am Konuseingang, auf der Seite, welche im dynamischen Versuch nach unten zeigte. Unter dem REM sind an der CoCr-Kugel die gemeinsamen Berührungsstellen der konischen Verbindung gut sichtbar (Abb. 3-23). An diesen Stellen traten zeilenförmige Oberflächenveränderungen infolge Fretting auf (Abb. 3-24). Zwischen diesen Zeilen ist die Oberfläche unbeschädigt. Die schwarzen Flächen auf Abb. 3-23 sind auf nichtleitende Verunreinigungen zurückzuführen.

Die Schafftkonen waren makroskopisch unauffällig und es konnte kein Unterschied zwischen den 12/14 Konen zu den 8/10 Konen festgestellt werden. Unter dem REM zeigten einzelne Bereiche der Konusflächen Spuren von Fretting-Korrosion mit ausgeprägten Kratzern. Zudem konnten vereinzelt Abriebpartikel in den Konusrillen nachgewiesen werden. Vor allem in mechanisch weniger stark belasteten Konusbereichen sind praktisch keine Oberflächenveränderungen eingetreten.

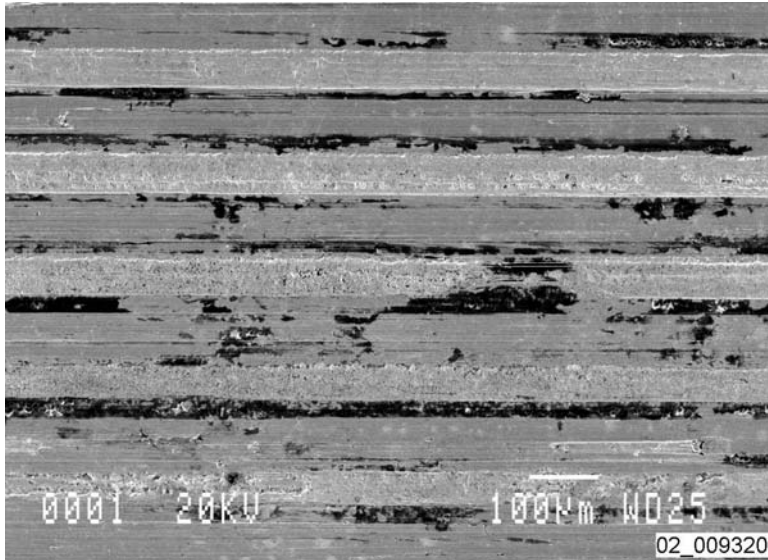


Abb. 3-23: CoCr-Kugelkopf nach 9.8 Millionen Zyklen (28-L, dry, 2000 N) mit Tragspuren vom Schaftkonus.

Aufnahme : REM, nicht vergoldet

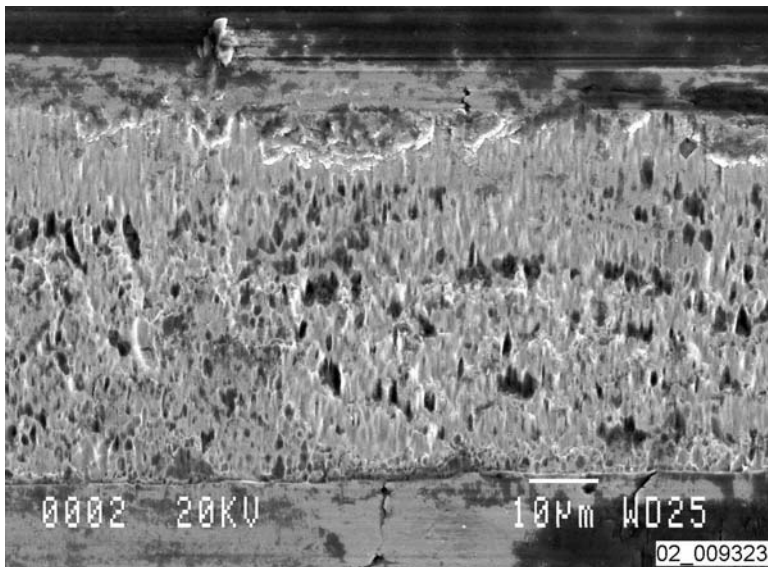


Abb. 3-24: Frettingkorrosion an den Berührungsflächen im Konus von Kugel und Schaft.

Aufnahme : REM, nicht vergoldet

3.2.6 Zusammenfassung der dynamischen Korrosionsprüfung

- Bei den Kurzzeitversuchen (< 5000 Zyklen) stiegen die Frettingströme nach dem Einschalten der mechanischen Belastung sprunghaft an und stabilisierten sich anschliessend.
- Im Kurzzeitversuch und unter gleichen Montagebedingungen zeigten die Konen 12/14-S und 8/10-L geringere Frettingströme als vergleichbare Hüftprothesen mit 12/14-L Konus.

Frettingströme im Kurzzeitversuch: 12/14-L > 12/14-S = 8/10-L

- Die Frettingströme nahmen mit zunehmenden Belastungszyklen bis 10 Millionen zu. Die lineare Zunahme der Frettingströme war um Faktor 4 grösser bei den Konen 12/14-L und 8/10-L im Vergleich zu den Konen 12/14-S.

Frettingströme im Langzeitversuch: 12/14-L = 8/10-L > 12/14-S

- Die Erhöhung der Prüffrequenz von 1 auf 2 Hertz im Kurzzeitversuch hatte keinen Einfluss auf die Höhe der Frettingströme, jedoch zeigt eine Erhöhung von 2 auf 15 Hertz eine Zunahme der Frettingströme um +100%.
- Eine Reduktion der Prüflast um 50% resultierte bei beiden Konen mit einer Reduktion der Frettingströme; beim 12/14 Konus minus 34% und beim 8/10 Konus minus 60%. Im Gegenzug konnte bei einer Erhöhung der Prüflast um 50% praktisch keine Zunahme der Frettingströme beim 12/14 Konus, jedoch eine 111%ige Zunahme beim 8/10 ermittelt werden.
- Nach Versuchsende zeigten alle geprüften Konussysteme an den Berührungsstellen der Konusflächen Fretting-Korrosion, resultierend aus Mikrobewegungen.

4. Diskussion

4.1 Diskussion „Explantatuntersuchung“

Explantierte Prothesen stellen in der Regel einen „worst-case“ dar und Erkenntnisse aus der Untersuchung müssen geprüft werden ob sie allgemeine Gültigkeit haben oder ob sie nur für das untersuchte Kollektiv gelten. In der vorliegenden Untersuchung waren die Veränderungen in der Konusverbindung nicht der Revisionsgrund, sodass die Erkenntnisse allgemein gültig sind. Die statistische Auswertung von qualifizier- und quantifizierbaren Grössen sowie die phänomenologische Beschreibungen innerhalb des Kollektivs sind entscheidend für die Qualität einer solchen Arbeit. So ist es bei explantierten Komponenten nicht möglich festzustellen, zu welchem Zeitpunkt ein Ereignis begann, respektive wann es abgeschlossen wurde. Da die Komponenten zu unterschiedlichen Zeiten „gewonnen“ werden können, ist es so möglich, über die zeitlichen Abläufe eines Vorganges ein Bild zu rekonstruieren.

Biomechanische Analysen verschiedener Autoren zeigten, dass das Hüftgelenk bei jedem Schritt hohen Kräften unterworfen ist, die je nach Aktivität bis zum 7-fachen des Körpergewichtes betragen können. Zudem werden auch mechanische Momente über den Kugelkopf in das Acetabulum übertragen. Patientendaten wie Alter, Geschlecht und Körpergrösse lassen nicht oder nur unzureichend auf die körperliche Aktivitäten schliessen. Wie letztlich eine Hüftprothese belastet wurde hängt individuell vom Patienten selber ab.

Rund 30% der untersuchten CoCr-Kugelköpfe, welche bis zu 10 Jahren implantiert waren, zeigten im Konus makroskopische Korrosionszeichen. Die Inspektion und Klassifizierung der Konusoberflächen war nicht unproblematisch, da verschiedene Beschädigungsformen vorlagen. Die Beschädigungen waren rein mechanisch oder rein korrosiver Natur oder waren eine Kombination von beiden Einflüssen. Diese letztgenannte Art der Oberflächenveränderung lag im wesentlichen bei den

explantierten Kugelhöfen vor. Zudem stammen einzelne mechanische Beschädigungen von der Montage und/oder der Demontage des Systems.

Die makroskopische Beurteilung der Oberflächen mittels Lichtmikroskop bis 40-facher Vergrößerung birgt Fehler bezüglich des Korrosionsauftretens. So konnten bei CoCr-Köpfen, bei denen makroskopisch keine Korrosion sichtbar war, solche Stellen im REM bei hohen Vergrößerungen nachgewiesen werden. Dies betraf vor allem die Gruppe von Kugelhöfen, bei der die gesamte Konusoberfläche matt-grau (All Corrosion) und bereits optisch „suspekt“ erschien. Hiervon abgeleitet bedeutet dies, dass das quantitative Ausmass der Korrosion beim untersuchten Kollektiv weit grösser sein muss als tatsächlich ermittelt.

Korrosionsvorgänge sind zeitabhängige Erscheinungen, das heisst, mit zunehmender Zeit nimmt das Ausmass der Korrosion zu. Diese Abhängigkeit konnte sowohl bei den einzelnen Halslängen als auch am gesamten Kollektiv der CoCr-Köpfe gezeigt werden. Ab dem vierten Jahr *in-vivo* wiesen rund 50% der Kugelhöfe sichtbare Korrosionsstellen auf. Vergleichbare Resultate wurden von Gilbert [67] beschrieben, der 81 sogenannte „Mixed-Paarungen“ (CoCr-Köpfe und TiAlV-Schäfte) untersuchte. Schaftkonen zeigten dabei weniger Korrosion als Kugelhöfe; 50% der Kugeln zeigten nach sechs Jahren Korrosionszeichen. Insgesamt wiesen bei dieser multizentrischen Explantatanalyse 79% der CoCr-Kugeln Korrosion auf.

Die Korrosionsstellen an den CoCr-Kugelhöfen traten hierbei praktisch ausschliesslich am Konuseingang auf. In der Mitte sowie am Ende des tragenden Konus traten nur vereinzelt Korrosionsstellen auf. Diese Beobachtung wird auch von anderen Autoren beschrieben [67;69-71;109]. Dieses vermehrte bzw. verstärkte Auftreten der Korrosionserscheinungen am Konuseingang verwundert nicht. Körperflüssigkeit dringt immer in den Spalt zwischen Kugelkopf und Schaftkonus ein. Die kleinen Volumenelemente der Körperflüssigkeit sind hierbei einer grossen Metallfläche aus CoCr- bzw. Titanlegierung ausgesetzt. Die Diffusionswege für Stofftransporte (z.B. Sauerstoff) sind im gesamten Konus gehemmt. Durch die realen Geometrien und Oberflächen können die Konusflächen beider Komponenten

unterschiedliche Spaltgeometrien bilden. Unter Berücksichtigung von Zeiteffekten kann an diesen Stellen Loch- und/oder Spaltkorrosion auftreten. Kommt es jedoch bei Belastungen zu Mikrobewegungen an den Konusflächen, so kann Fretting-Korrosion auftreten. In vielen Fällen treten beide Effekte nebeneinander auf und eine Trennung beider Korrosionsarten ist nicht mehr möglich. Bei den explantierten Kugelhüften lag der Anteil von Spaltkorrosion bei rund 80% und bei rund 20% konnten eindeutige Zeichen von Fretting-Korrosion beobachtet werden.

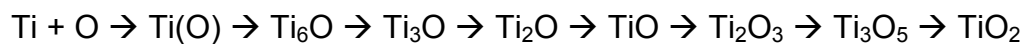
Im Gegensatz zu den CoCr-Konen wiesen die Schaftkone keine Korrosionszeichen auf. Insgesamt waren aber nur 30% der Kugelhüfte mit einem Schaft zurückgeschickt worden, d.h. die Zahl der Hüftschäfte war bedeutend kleiner als die Zahl der Kugelhüfte. Der Hauptanteil der Hüftprothesen (39 von 47) war aus Titanlegierungen gefertigt. Im Gegensatz dazu berichteten verschiedene Studien von korrodierten Titanschäften aus „Mixed-Paarungen“. Bei Gilbert [67] lag der Anteil der korrodierten Titan-Schaftkone bei 49%, während Goldberg [109] bei 82% der Titankone Korrosion fand. In weiteren Veröffentlichungen wurde nur darauf hingewiesen, dass Titankone Korrosion zeigten, jedoch fehlten Prozentangaben [69;72;74]. Quantitativ wiesen Komponenten aus Titanlegierungen weniger Korrosion auf als Komponenten aus CoCr-Legierung.

Bei knapp 13% der Titanschäfte konnten schwarze Ablagerungen in der Konusstruktur nachgewiesen werden. Diese Ablagerungen sind der indirekte Nachweis, dass der Kugelhüfte nicht fest auf dem Hüftschaftekonus steckte und Mikrobewegungen zwischen beiden Komponenten auftrat. Beide Komponenten sind durch den partiellen Reibkontakt leicht abrasiv verschliffen worden. In den Ablagerungen konnten vor allem die Elemente Titan und Chrom nachgewiesen werden mit wenig Molybdän und Kalzium. Kobalt war nur in geringsten Konzentrationen vorhanden. Die halbquantitative EDX-Analyse ergab nur geringe Schwankungen bei verschiedenen Messungen einer Hüftprothese, jedoch etwas grössere Unterschiede zwischen den drei untersuchten Komponenten. Das Fehlen von Kobalt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Kobaltionen eine gute Löslichkeit in Körperflüssigkeit haben und so aus dem Spalt diffundierten. Gilbert [67]

berichtete bei „Mixed-Paarungen“ über das Vorhandensein von Korrosionsprodukten im Interface, bestehend aus den Elementen Ti-Cr-Mo. Seiner Ansicht nach führten elektrochemische Prozesse und Mikrobewegungen (Fretting) zu diesen Ablagerungen. Auch er konnte praktisch kein Kobalt nachweisen.

Die schwarzen Verfärbungen bei 41% der Schaftknoten von Titanprothesen waren auf eine massive Verdickung des Passivfilmes zurückzuführen, wobei die Schichtdicke zwischen 110 nm und 200 nm lag und aus einem Gemisch von TiO und TiO₂ besteht. Die Resultate lassen vermuten, dass die Oxidschicht unter reduzierenden Bedingungen entstanden ist und dass nicht genügend Sauerstoff zum Aufbau einer thermodynamisch stabilen Oxidschicht zur Verfügung stand. Es kann angenommen werden, dass der Passivfilm locker und somit nicht dicht aufgebaut ist und damit wenig schützende Eigenschaften hat. Die verdickte Oxidschicht hat aber keinen negativen Einfluss auf die Sicherheit des Implantates wie beispielsweise das Ermüdungsverhalten des Werkstoffes.

Titan kann mit Sauerstoff eine Vielzahl von Phasen bilden [20]:



Die Dicke des natürlichen Passivfilmes liegt bei Reintitan, bei TiAlV- und bei TiAlNb-Legierungen zwischen 4 - 6 nm und besteht hauptsächlich aus TiO₂ [110-112]. Ein Wachstum der natürlichen Oxidschicht konnte in einer Phosphat gepufferten Salzlösung mit Zusatz von 100 mM Wasserstoff-Peroxid (H₂O₂) nach einer Woche nachgewiesen werden [113]. Die Passivschicht zeigte eine blau-violette Farbe mit einer Schichtdicke von rund 50 nm. Es wird vermutet, dass es einen inneren und einen äusseren Oxidfilm gibt, wobei der Äussere Hydrate und Zusatzelemente wie Phosphor und Stickstoff enthält. Die Oberflächenverfärbung von Titan ist möglicherweise zurückzuführen auf Interferenzfarben durch Bildung eines verdickten Oxidfilms, auf Lichtabsorptionseffekte durch den Mischvalenzzustand Ti²⁺/Ti⁴⁺ oder von der Dickenabnahme des inneren TiO₂-Filmes. Lee [114] untersuchte den Einfluss verschiedener Passivierungsmethoden mit nachgeschaltetem Autoklavieren

bei Ti-6Al-4V. Die verschiedenen Behandlungen (400°C / 45 min. an Luft; 34%ige Salpetersäure / 60 min.; kochendes Wasser / 24 h) zeigten nur minimalsten Einfluss auf die Oxiddicke; nach dem Autoklavieren waren alle Passivfilme zwischen 2 und 4,5 nm. Im Gegensatz dazu berichtete Lausmaa [115] von Verfärbungen bei Titanimplantaten, welche auf eine 10-fach dickere Oxidschicht (65 nm) zurückzuführen ist. Das Wachstum solcher Schichten ist hauptsächlich auf Fluoride zurückzuführen und konnte in Laboruntersuchungen bestätigt werden.

Mittels anodischer Oxidation können dicke Oxidschichten bis 300 nm bei Reintitan oder deren Legierungen erzeugt werden [112;116]. Für eine 1 molare Salzsäurelösung beträgt die Wachstumsrate der Oxidschicht rund 2 nm/V. Solche Oxidschichten bestehen hauptsächlich aus TiO₂ mit relativ scharfen Übergängen zum metallenen Titan. Je nach Zusammensetzung des Elektrolyten können Elemente wie Phosphor oder Schwefel in die Oxidschicht integriert werden. Dieses Verhalten konnte in dieser Arbeit bestätigt werden mit dem Nachweis von Phosphor in der Oxidschicht, resultierend von der Phosphorsäure. Es ist bekannt, dass die Dicke von Titanoxidschichten dem metallenen Werkstoff eine unterschiedliche Färbung verleihen kann. Je nach angelegter Spannung, Zeit und Elektrolytzusammensetzung, können unterschiedliche Oxidschichtstärken mit charakteristischen Farben erreicht werden [117].

4.2 Diskussion “Fretting-Korrosion Studie”

Für die Fretting-Korrosion Studie wurden in Kapitel 2.3.4 sechs Thesen formuliert. Nachfolgend sollen alle Thesen kurz diskutiert werden.

These 1: L-Kugeln haben eine kürzere axiale Auflagelänge (9.2 mm) gegenüber S-Kugeln (13.2 mm) beim 12/14 Konus. Sie sind dadurch mechanisch instabiler und haben deshalb ein erhöhtes Korrosionsrisiko.

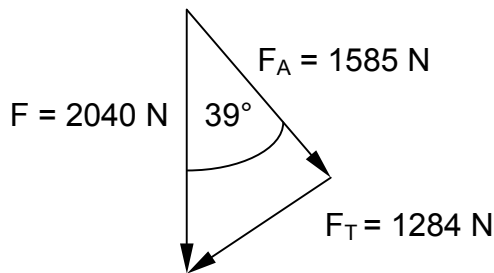
Diese These konnte mit dieser Arbeit bestätigt werden. Im Kurzzeit- und Langzeitversuch, unter gleich Prüfbedingungen, zeigten Kugeln mit kurzen Halslängen (S-Kugeln) einen deutlich geringeren Frettingstrom als Kugeln mit langen Halslängen (L-Kugeln). Die Standardabweichung ist bei den S-Kugeln deutlich kleiner als bei den L-Kugeln. Dies ist zudem ein erster Hinweis, dass die S-Kugeln ein mechanisch stabileres System bilden als L-Kugeln.

These 2: 12/14 Konen sind mechanisch steifer (höheres mechanisches Widerstandsmoment) als 8/10 Konen und reduzieren deshalb das Korrosionsrisiko.

Diese These ist gültig für den Kurzzeitversuch, konnte aber im Langzeitversuch nicht bestätigt bzw. widerlegt werden. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 4.3 vertieft eingegangen.

These 3: Ein von Hand montierter Kugelkopf haftet schlechter auf dem Schaftkonus als ein axial aufgepresster Kugelkopf und hat ein erhöhtes Korrosionsrisiko.

Diese These konnte nicht bestätigt werden. Eine mögliche Erklärung kann unter Einbezug der mechanischen Verhältnisse im Konus gemacht werden. Die dynamische Kraft von maximal 2040 N kann zerlegt werden in eine axiale Kraft F_A (Richtung der Halsachse) und eine senkrecht dazu wirkende Kraft F_T (tangentielle Kraft) (vgl. untenstehende Skizze). Die axiale Kraft, welche den Schaftkonus in den Kugelkonus drückt, betrug rund 1585 N. Unter Vernachlässigung von Reibung bedeutet dies, dass bereits beim ersten Lastwechsel der Konus mit dieser Last zusammengepresst wurde. Im Vergleich zur Gruppe, bei der vor der Prüfung die Kugel mit 2000 N axial aufgepresst wurde, stellt die Last, resultierend aus der Prüfung, eine Reduktion von -21% dar.



These 4: Mit zunehmender Zyklenzahl (Versuchszeit) erhöht sich das Korrosionsrisiko durch geringfügige Abnutzung (Verschleiss) im Konus.

Diese These konnte bestätigt werden. Besonders deutlich wurde der Zeiteinfluss bei den Kugeln mit den langen Halslängen (L-Kugeln). Interessanterweise hatte unterschiedliche Montagetechnik praktisch keinen Einfluss auf die Fretting-Korrosion. Bei den S-Kugeln, die eine grössere Auflagefläche hatten als die L-Kugeln, war die zeitliche Zunahme der Frettingströme minimal.

These 5: Zunehmende Frequenz ist gleichzusetzen mit zunehmender mechanischer Unruhe und erhöht das Korrosionsrisiko.

Bei der Verdoppelung der Frequenz von 1 Hz auf 2 Hz resultierte kein Unterschied in den Frettingströmen. Hingegen konnte ein signifikanter Unterschied in den Frettingströmen festgestellt werden, nachdem die Frequenz auf 15 Hertz erhöht wurde. Durch die erhöhte Frequenz vergrösserte sich die mechanisch beschädigte Fläche des Passivfilmes.

These 6: Erhöhung der Prüflast vergrössert die mechanische Unruhe und erhöht das Korrosionsrisiko.

Die Erhöhung der Prüflast um 50% auf 3060 N resultierte beim 12/14 Konus mit einer praktisch unwesentlichen Erhöhung der Frettingströme (+4,5%). Dagegen verdoppelten sich die Frettingströme für den 8/10 Konus (+111%) bei gleicher Lasterhöhung. Im Zusammenhang mit der Steifigkeit im Halsbereich wird dieser Einfluss eingehender diskutiert.

4.3 Einfluss der Steifigkeit im Halsbereich und Spannungszustand

Die Steifigkeit im Halsbereich eines Hüftschafte ist abhängig vom Durchmesser, von der Hebelarmlänge und vom Material (Elastizitätsmodul). Unter Berücksichtigung, dass ein und das selbe Design verglichen werden, bleiben Halslänge und Material konstant und nur der Halsdurchmesser beeinflusst die Steifigkeit. Die Charakterisierung der mechanischen Steifigkeit erfolgt mittels Widerstandsmoment, wobei für runde Querschnitte folgendes gilt (Gl. 6):

$$W_b = \pi \frac{d^3}{32} \quad (\text{Gl. 6})$$

wobei W_b das Widerstandsmoment [mm^3] und d der Durchmesser [mm] darstellt. Das Widerstandsmoment für einen Querschnitt mit Durchmesser 10 mm ist um Faktor 2.7 kleiner als einer mit 14 mm (Tab 4-1).

Tab. 4-1: *Mechanische Widerstandsmomente für runde Querschnitte.*

Durchmesser	Widerstandsmoment
14 mm	269,4 mm^3
10 mm	98,2 mm^3

Aus mechanischer Sicht gibt es zudem einen Steifigkeitssprung vom Übergang Halsbereich zur Kugel. Dieser Steifigkeitssprung bedeutet unter nicht-axialer Belastung, dass der Schaftkonus am Konuseingang einer Biegebeanspruchung ausgesetzt ist, mit Mikrodehnung auf der Zug- und erhöhter Flächenpressung auf der Druckseite. Dies könnte mit ein Grund sein, dass bei den Explantaten vor allem im Bereich des Konuseingangs Korrosion aufgetreten war. Über das gehäufte bzw. verstärkte Auftreten von Korrosionsangriffen am Konuseingang des Kugelkopfes wurde auch in anderen Explantat-Untersuchungen berichtet [69;71].

Eine veränderte Halsgeometrie, z.B. mit einem schlankeren Hals, kann den Freiheitsgrad der Kugel in der Pfanne vergrößern und verschiebt den Ort der maximalen Biegung. In Abb. 4-1 ist der proximale Bereich der Hüftprothese

abgebildet, welche in den Fretting-Korrosionsversuchen eingesetzt wurde. Die Halspartie ist in Abb. 4-2 dargestellt; links der Standard-Hals bei Centerpulse Orthopedics und rechts eine modifizierte Halsvariante.

Im Kurzzeitversuch zeigten die Versuche mit 8/10-L Konus die geringsten Frettingströme, vergleichbar mit den beiden Gruppen 12/14-S und dem 12/14-L, welche mit Serum zusammengefügt wurden. Im Langzeitversuch bis 10 Millionen Zyklen, konnte kein Unterschied in den Frettingströmen zwischen den 8/10 und 12/14 Konen gleicher Halslänge festgestellt werden. Beide Gruppen wurden unter trockenen Bedingungen mit 2000 N Kraft zusammengefügt. Die Winkel beider Konen sind unterschiedlich; beim 8/10 Konus $4^{\circ}30'$ und beim 12/14 Konus $5^{\circ}40,5'$. Durch die reduzierte Mantelfläche beim 8/10 gegenüber dem 12/14 Konus ist es wahrscheinlich, dass höhere Spannungsverhältnisse zu Beginn der dynamischen Prüfung herrschten und dem entsprechend die Frettingströme geringer waren. Unter dem Einfluss der Langzeitprüfung konnte nicht eindeutig festgestellt werden, dass sich diese Konen anders verhalten als 12/14 Konen gleicher Halslänge. Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, sollte eine FEA (Finite-Elemente-Analyse) gemacht werden, um die Spannungsverhältnisse in den Grenzflächen quantitativ zu bestimmen.

Über den Einfluss der Hals-Steifigkeit auf das Fretting-Korrosionsverhalten wurde bisher wenig berichtet. In experimentellen Fretting-Korrosion Studien konnte gezeigt werden, dass bei ein und derselben Konusgeometrie L-Kugeln signifikant höhere Frettingströme aufwiesen als S-Kugeln [95;102;103]. Dieser Einfluss konnte mit dieser Studie nicht bestätigt werden.



Abb. 4-1: Proximaler Bereich der Alloclassic Hüftprothese mit 12/14 Konus.

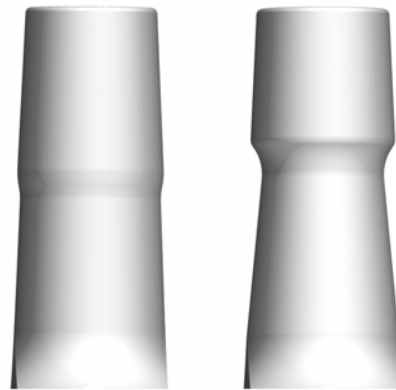


Abb. 4-2: Detail Halsbereich des 12/14 Konus. Links: Standard-Hals und Rechts: Modifizierter Halsbereich für grösseren Bewegungsumfang.

4.4 In-vitro Experimente versus in-vivo Beobachtungen

Die Frage, inwieweit Resultate aus Laborexperimenten vergleich- oder übertragbar sind mit Beobachtungen an explantierten Implantatkomponenten, ist nicht einfach zu beantworten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Prüfbedingungen beim *in-vitro* Experiment nur vereinfacht die Situation abbilden wie sie *in-vivo* auftreten.

Der Versuchsaufbau bei den durchgeführten Experimenten entsprach der Norm ASTM F1875 mit senkrechter Prüfanordnung in der Frontalebene. Dies führte bei der dynamischen Belastung nur zu einer Biegebeanspruchung im Kugel-Halsbereich. Für die dynamische Festigkeitsprüfung an Hüftprothesen wird seit einigen Jahren ein Test beschrieben, bei dem die Hüftprothese zusätzlich 9° seitlich geneigt wird (ISO

7206-4). Diese Versuchsanordnung führt zu einer zusätzlichen Biegebeanspruchung in diesem Kugel-Halsbereich. Mit dieser Prüfanordnung könnten die mechanischen Belastungsverhältnisse, die bei jedem Schritt auftreten, besser nachgebildet werden. Der Einsatz moderner Hüftsimulatoren wäre auch denkbar, um Fretting-Korrosionsstudien durchzuführen. Die Kosten einer Betriebsstunde von solch komplexen Maschinen sind jedoch bedeutend höher als für servohydraulische Prüfmaschinen. Zudem müsste nach Lösungen gesucht werden, um mögliche Beschädigungen des Passivfilmes durch die Artikulation der Metallkugel in der Polyethylenpfanne auszuschliessen.

Die verwendete Prüflast von 2040 N wird ebenfalls in der Norm ASTM F1875 vorgeschlagen. Unter Berücksichtigung der Prüfanordnung (ohne seitliche Neigung bzw. ohne Torsionsbeanspruchung) und unter Einbezug der biomechanischen Belastungssituationen ist diese Prüflast zu gering. Ohne seitliche Neigung sollten Prüfkraft von ca. 3'000 N und mit seitlicher Neigung von ca. 2'000 N verwendet werden.

Die physiologische Schrittfrequenz beim Gehen beträgt rund 1 Hertz. Würde diese Frequenz im Labor umgesetzt, dauert das Erreichen der Grenzspielzahl von 10 Millionen Zyklen ca. 116 Tage. Aus diesem Grund werden häufig Laborexperimente mit erhöhter Frequenz gefahren. Diese erhöhte Frequenz bewirkt, dass pro Zeiteinheit eine grössere Fläche durch Mikrobewegung zerstört wird als bei niedrigeren Prüffrequenzen. Dieser Einfluss konnte in dieser Studie nachgewiesen werden und bestätigt die Resultate anderer Autoren [102;105].

Mit dem Laborexperiment konnten folgende Phänomene, welche bei den Explantaten gefunden werden konnten, nicht oder nur unzureichend nachgestellt werden:

- *Korrosionserscheinungen*

Die an den Explantaten beobachteten Korrosionserscheinungen am Konuseingang, verbunden mit dem Auftreten von Korrosionsprodukten, konnten im Laborexperiment nicht beobachtet werden. Ebenfalls konnten im Labor keine matt-grauen Stellen mit Lochkorrosion im Kugelkonus nachgewiesen werden. Möglicherweise waren die Bedingungen im Labor für Korrosionsangriffe mit der 0,9%igen Salzlösung, der Temperatur von 22°C und pH 4 zu mild gewählt, um Spalt- und Lochkorrosion zu provozieren. Mit den Bedingungen im Laborversuch wurde die Konuspaarung möglicherweise nur auf Fretting-Korrosion beansprucht. Hingegen traten in der Konusverbindung der implantierten Prothesen Fretting-Korrosion und zeitabhängige Spalt- und Lochkorrosion auf.

- *Schwarzfärbung*

Kein Schaftkonus aus Titanlegierung zeigte nach dem Laborversuch auch nur ansatzweise eine schwarze Verfärbung, wie sie bei rund 40% der explantierten Titanprothesen beobachtet wurden. Die Bedingungen für das verstärkte Wachsen der natürlichen Oxidschicht *in-vivo*, sind weitgehend ungeklärt. Für das Auftreten solcher Phänomene spielen Zeit, Redox-Potentiale in der Lösung und kinetische Bedingungen eine entscheidende Rolle. Erhöhte Fluoridkonzentrationen können Bedingungen für eine Verdickung des Passivfilmes schaffen [115]. Diese verdickten Oxidschichten haben jedoch keinen negativen Einfluss auf die Funktion der Hüftprothese.

- *Abriebspuren am Schaftkonus*

Abriebspuren, verbunden mit Abriebprodukten in den Rillen der Schaftkonusen, konnten im Labor nachgewiesen werden. Diese Oberflächenveränderungen waren deutlich weniger ausgeprägt als einige Schaftkonusen aus der Klinik. Dort waren grössere Bereiche der Konusstruktur vollständig aufgefüllt mit schwarzen Abriebpartikeln.

- *Einfluss von Proteinen auf das Korrosionsverhalten*

Bereits Anfang der 80er Jahre berichteten verschiedene Autoren über den Einfluss proteinhaltiger Lösungen auf das Korrosionsverhalten von Implantaten im Vergleich zu 0,9%iger Natriumchloridlösung. Brown [118;119] untersuchte das Frettingverhalten von Platte – Schraubenverbindungen aus Stahl in unterschiedlichen Prüflösungen bei 37°C über 7 Tage. Verglichen mit einer 0,9%igen NaCl-Lösung ohne Serum, konnte durch Zugabe von 10% „fetal calf serum“ der Massenverlust um Faktor 10 reduziert werden. Die Nickelkonzentration in der serumhaltigen Prüflösung war um das 15-fache niedriger. Die Prüfteile, welche nur in Salzlösung geprüft wurden, zeigten visuell signifikant mehr Korrosionsprodukte an den Reibstellen. Über den Einfluss von Proteinzugaben in Salzlösung auf das Korrosionsverhalten von reinen Metallen berichtete Clark [120]. Die Proben wurden 16 Stunden in unterschiedlichen Lösungen ausgesetzt und anschliessend wurde mit der Atom Absorption Spektroskopie Metallionen bestimmt. Das Korrosionsverhalten von Aluminium und Titan wurde durch die Proteine nicht beeinflusst. Hingegen konnten in Proteinlösung für Chrom und Nickel leicht erhöhte Metallkonzentrationen gemessen werden, hingegen geringere Konzentrationen für Kobalt und Kupfer.

Den positiven Einfluss von Proteinen konnte im Fretting-Experiment dieser Arbeit für die Gruppe nachgewiesen werden, welche vor der Montage in Serum getaucht und anschliessend verpresst wurden. Im Kurzzeitversuch wies diese Gruppe (12/14-L, Serum, 2000 N) nur halb so hohe Frettingströme auf wie gleiche Konen, welche trocken mit 2000 N oder von Hand montiert wurden.

Proteine bestehen aus einer Unzahl verschiedener Aminosäuren. Auf molekularem Niveau ist die Titanoberfläche zu Wechselwirkungen mit diesen Aminosäuren bzw. organischen Strukturen fähig. Die Adsorption der Aminosäuren auf Titanoberflächen ist pH-Wert abhängig [121]. Aminosäuren, die ausschliesslich aus sauren Lösungen adsorbieren, binden über die Karboxylgruppe durch Oberflächenkomplexbildung an die Oberfläche. Es ist nicht

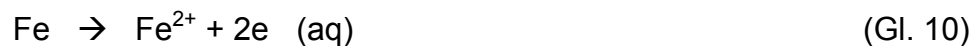
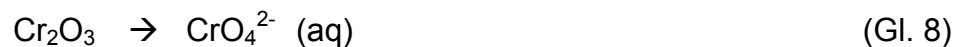
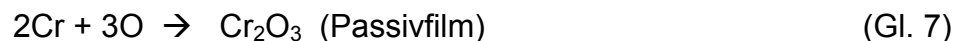
geklärt, warum einige Aminosäuren stark adsorbiert werden, während andere Aminosäuren schwach bis gar nicht adsorbieren.

Proteine beeinflussen das Korrosionsverhalten von Metallen aber auch das Verschleissverhalten unter tribologischer Beanspruchung gegen Polymere. Zeitabhängige Potential- und Impedanzmessungen zeigten bei Proben, welche eine Woche in Kalbsserum ausgesetzt wurden, dass keine chemische Zerstörung des Passivfilmes auftritt [122]. Die Adsorptionsschicht organischer Moleküle erhöht die Stabilität der Passivschicht und behindert die Sauerstoffreduktion. Die Wechselwirkungen zwischen Metallen und Proteinen sind noch nicht vollständig geklärt und bedürfen weiterführender Forschungsarbeit.

4.5 Das Korrosionsverhalten von CoCr- und Titanlegierung

Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff bildet sich spontan eine Oxidschicht auf Titanoberflächen. Dieser TiO_2 Passivfilm ist sehr stabil und schützt das darunterliegende Metall vor Korrosion. In wässrigen, chloridhaltigen Lösungen (physiologische Salzlösungen) sowie Meerwasser findet bis 50°C kein Korrosionsangriff statt [123]. Gegenüber einer Reihe von nichtoxidierenden Mineralsäuren, wie Fluss-, Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure, ist Titan bei höheren Temperaturen und Konzentrationen nicht beständig. Loch- und Spaltkorrosion treten bei Temperaturen über 80°C und hohen Salzkonzentrationen ($>100\text{ mg/l}$) auf [124;125]. Auch bei Implantaten aus Titanlegierungen wurde über Spaltkorrosion berichtet, obwohl die Temperatur 37°C und der Salzgehalt ca. 9 g/l im Körper aufweist [126]. Nach Schenk [19] führten Mikrobewegungen zur Degradation des Passivfilmes mit Sauerstoffverarmung im Spalt und darauffolgender Spaltkorrosion. Insgesamt ist aber der Korrosionswiderstand von Titan ausgezeichnet in industrieller und mariner Umgebung, aber auch unter den Bedingungen welche im Körper auftreten [20].

Bei CoCrMo- sowie rostfreien Stahllegierung schützt ein stabiler Oxidfilm aus Cr_2O_3 das Metall vor einem korrosiven Angriff (Gl. 7). Reines Kobalt und reines Eisen würden aus thermodynamischen Gründen in wässrigen Lösungen bei pH 7 korrodieren und in Lösung gehen (Gl. 9, 10) [127]. Der Passivfilm hingegen bewirkt, dass die Auflösengeschwindigkeit des Metalls sehr gering wird. Bei elektrochemischer Korrosion (Lochkorrosion) unter oxidierenden Bedingungen kommt es zur Auflösung oder Durchbruch des Passivfilmes (Gl. 8). Das Cr^{3+} wird in das Cr^{6+} oxidiert, welches in wässriger Lösung (aq) gelöst werden kann. Im sogenannten "aktiven Zustand" löst sich das Grundmaterial ebenfalls auf (Gl. 9, 10). Bei der Repassivierung kann sich auf dem Grundmaterial wieder ein Passivfilm bilden und die Auflösung des Materials wird gestoppt. Je nach Werkstoff und elektrochemischen Bedingungen kommt es zu unterschiedlichen Repassivierungsgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Metallfreisetzungen.



In der Tab. 4-2 sind Durchbruchpotentiale aufgeführt, welche für rostfreie Stähle, CoCrMo-Legierung und Titan unter physiologischen Bedingungen gemessen wurden. Die Durchbruchpotentiale erhöhen sich um Faktor 3 für den stickstoffhaltigen Stahl gegenüber dem Typ 316L. Die CoCrMo-Legierung liegt zwischen den Stahlqualitäten. Säurepassivierung erniedrigt bei diesem Legierungstyp die Stromdichte und erhöht das Durchbruchpotential [128]. Die höchsten Durchbruchpotentiale und somit den besten Korrosionswiderstand gegenüber diesen Bedingungen haben die Titanlegierungen.

Tab. 4-2: Durchbruchpotentiale einiger Metalllegierungen, gemessen in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 37°C und pH 7.

Metall	Durchbruchpotential [mV _{SCE}]	Literatur
AISI 316L	+200 bis +300	[20, 40]
rostfreier Stahl (ISO 5832-9)	+700 bis +1000	[40, 42]
CoCrMo	+340 bis 480	[20, 40]
Reintitan	+3000	[19]
Ti-6Al-4V / Ti-6Al-7Nb	+3000	[19]

Neben korrosivem Angriff kann der Passivfilm auch durch Mikrobewegungen eines Gegenkörpers (Fretting) verletzt werden. Metallische Implantatwerkstoffe müssen sich unter physiologischen Bedingungen spontan Repassivieren und einen schützenden Oxidfilm aufbauen. Mittels Repassivierungskurven kann die Kinetik der Oxidschichtbildung studiert werden. Je niedriger die Repassivierungsgeschwindigkeit eines Metalls, desto grösser ist die Metallionenabgabe.

Mittels oszillierender Maschinen kann das Fretting-Korrosions-Verhalten und die elektrochemischen Veränderungen relativ einfach studiert werden [129;130]. Durch die Verletzung des Passivfilmes mittels einem Gegenkörper wird das Metall in einen aktiven Zustand gebracht und ein Frettingstrom kann registriert werden. Je nach den mechanischen und elektrochemischen Bedingungen ergibt sich an den Kontaktflächen der Gegenkörper eine mehr oder minder geschädigte Oberfläche. Allgemeingültige Beziehungen und Gesetzmässigkeiten sind schwierig abzuleiten und unterliegen einer grossen Varianz.

Tümmler [131] bestimmte die Scherfestigkeit der passivierenden Deckschicht von Titan- und Kobaltbasislegierungen bei oszillierender Bewegung. CoCr-Gusslegierung weist eine über 7-fach höhere Scherfestigkeit auf als TiAlV-Legierung.

Mikrobewegungen in der Konusverbindung können auch unter tribologischen Gesichtspunkten betrachtet werden. Der untersuchte CoCr-Kugelwerkstoff hat ein zweiphasiges Gefüge (harte Karbide und eine weiche Matrix) mit einer Härte von rund 450 HV und besitzt ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Im Gegensatz dazu ist die Härte der TiAlNb-Legierung bei rund 350 HV und das Gitter ist hexagonal aufgebaut. Kommt es zwischen diesen Werkstoffen zu Mikrobewegungen, so verschleisst hauptsächlich die TiAlNb-Legierung. Dies wurde vereinzelt bei explantierten Hüftschäften beobachtet, bei denen die Konusstrukturen mit Abriebpartikel gefüllt waren.

Kawalec [132] berichtete über Untersuchungen zum Fretting-Korrosions-Verhalten von Platte-Schrauben Verbindungen von CoCr- und Ti-6Al-4V Legierungen. Die Metallionen wurden nach der 14-tägigen Prüfung in der 10% Kalbserumlösung ermittelt. Die mixed Paarungen (CoCr/TiAlV) und die Paarung von CoCr/CoCr wiesen dabei bedeutend geringere Metallverluste auf als die Paarung von TiAlV/TiAlV. Dass mit Stickstoff-Ionen behandelte Titanoberflächen ein deutlich verbessertes Fretting-Korrosions-Verhalten aufweisen als nicht behandelte Oberflächen zeigt eine Studie von Rabbe [133]. Die N⁺ implantierten Titanoberflächen wiesen gegen PMMA-Knochenzement deutlich geringere Beschädigungen und Reibkoeffizienten auf als unbehandelte Oberflächen.

4.6 Modell des Korrosions-Mechanismus

Nach zahlreichen Untersuchungen, die an der Northwestern Universität in Chicago von Gilbert und Goldberg durchgeführt wurden, ist die Hypothese der „Mechanically Assisted Crevice Corrosion“ aufgestellt worden, welche die Schädigung in der konischen Verbindung beschreibt, beruhend auf folgenden Beobachtungen [134]:

- 1.) Mechanische Unruhe in der konischen Verbindung führt zu Fretting- und Spaltkorrosion. Die mechanische Unruhe des Systems beschleunigt den Prozess der Spaltkorrosion, durch wiederkehrende Repassivierungsvorgänge. Im Spalt senkt sich der pH Wert ab und der Chloridgehalt wird erhöht. Eine mechanische Unruhe des Systems ist möglicherweise nicht zwingend notwendig um Spaltkorrosion zu provozieren, wenn Salzlösung in den Spalt der beiden Komponenten eindringt. Es konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Zeit der pH-Wert im Spalt sich absenkte und die Chloridkonzentration erhöhte.
- 2.) Die minimale Last zum mechanischen Durchbrechen des Passivfilmes ist gering im Vergleich der Belastung einer Hüftprothese. Möglicherweise ist dies auf Verschleisspartikel zurückzuführen, welche in der Grenzfläche entstehen und sich akkumulieren.
- 3.) Die Kräfte (oder Spannungen) zum mechanischen Verletzen des Passivfilmes sind grösser bei der CoCr-Legierung im Vergleich zu Titan. Explantierte Komponenten aus Titan zeigten praktisch keine Korrosionszeichen; dies im Gegensatz zu Komponenten aus CoCr-Legierung. Titan ist über einen grösseren Potential- und pH-Bereich stabiler als eine CoCr-Legierung. Unter den Bedingungen der Spaltkorrosion (O_2 -Verarmung und niedriger pH) kann die CoCrMo-Legierung aktiv werden und korrodieren.

Anhand der Explantatuntersuchung sowie der Fretting-Korrosion Studie lässt sich ein erweitertes Modell für den Korrosionsmechanismus im Konus wie folgt postulieren:

- 1.) Körperflüssigkeit dringt in die Grenzfläche zwischen die beiden Komponenten der konischen Verbindung ein und Proteine adsorbieren auf den Oberflächen. Das eindringende Flüssigkeitsvolumen ist gering und die Oberfläche im Konus ist gross. Bei abgezogenen Kugelköpfen konnte eingetrocknete Synovialflüssigkeit mit Geweberesten nachgewiesen werden.

- 2.) Nur ein Teil beider konischen Oberflächen steht im direkten Kontakt. Durch die Belastung bei jedem Schritt entsteht eine mechanische Unruhe in der konischen Verbindung. An den Kontaktflächen beider Komponenten wird der Passivfilm mechanisch verletzt. Verschleisspartikel entstehen in diesen Zonen und bei mechanischer Ruhe repassivieren die Oberflächen spontan. Diese mechanische Aktivierung mit einhergehender Repassivierung kann bei jedem Schritt stattfinden. Bei den Fretting-Korrosions-Versuchen stieg der Frettingstrom infolge mechanischer Belastung sprunghaft an. Bei erhöhter sportlicher Aktivität oder bei schwergewichtige Patienten ist mit verstärkter Fretting-Korrosion zu rechnen.

- 3.) In den ersten Wochen nach der Hüftimplantation kommt es zu Setzprozessen von der Kugel auf dem Schaftkonus. Die sich berührenden Flächen beider Komponenten vergrößern sich und das System wird mechanisch stabiler. Dieses Phänomen konnte in den Kurzzeitversuchen in den Laborversuchen aufgezeigt werden. Die Frettingströme waren beim ersten Run am höchsten und reduzierten sich bei den weiteren Belastungen.

- 4.) Mit zunehmender Zeit kann es an den tragenden Oberflächen zu geometrischen Veränderungen infolge örtlicher Überbelastung kommen. Mikrobewegungen beschädigen die Oberfläche, es entstehen gehäuft Metallpartikel, welche sich in der Struktur des Schaftkonus absetzen können. In den Laborversuchen wiesen Konen mit längeren Tragzonen (S-Kugeln) geringere Frettingscheinungen auf als Kugeln mit kürzeren Konus Tragzonen (L-Kugeln). Bei den explantierten Kugeln konnte dieser Einfluss nicht nachgewiesen werden.

- 5.) Durch andauernde Repassivierungsvorgänge wird Sauerstoff in der Konusflüssigkeit verbraucht und infolge unzureichender Diffusion kann es zu einer Sauerstoffverarmung kommen. Im Spalt reagiert das Metall mit Wasser und Chlorid und bildet ein unlösliches Metall-Hydroxid und freie Säure. Dadurch senkt sich der pH-Wert mit der Folge einer erhöhten Metallauflösung.

Loch- und Spaltkorrosion sich je nach Spaltgeometrie und Belüftungselement möglich.

6.) Bei Konen aus Titanlegierungen kann es unter reduzierenden Bedingungen zu einer Verdickung der natürlichen Passivschicht kommen. Die Gründe für das verstärkte Wachstum sind nicht vollständig geklärt, möglicherweise sind sie auf erhöhte Fluoridgehalte zurückzuführen. Der verdickte Passivfilm besteht aus einem Gemisch von TiO und Ti.

Dieser Korrosions-Mechanismus läuft nicht bei jeder konischen Verbindung gleich ab. Je nach vorliegenden individuellen Verhältnissen können diese Prozesse zum einen stark gehemmt oder etwas schneller ablaufen. Dies zeigen die Explantatuntersuchungen. Mögliche Faktoren, welche das Ereignis Korrosion beeinflussen können sind in (Tab. 4-2) aufgeführt.

Tab. 4-2: Einflussfaktoren welche die Korrosion in der konischen Verbindung einer Hüftprothese beeinflussen können.

Konus	Arzt	Patient
<ul style="list-style-type: none"> - Technischen Merkmale (Winkeldifferenz, Geradheit, Rundheit, Struktur, Durchmesser, Material) - Herstelltoleranzen -Spaltgeometrie 	<ul style="list-style-type: none"> - Art der Kugelmontage - Beschädigung der Konen während der Operation - Reoperation 	<ul style="list-style-type: none"> - Aktivität - Körpergewicht

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Bei modularen Hüftprothesen stehen Schaft und Kugelkopf mittels einer konischen Verbindung in Kontakt. Die Hüftschäfte können aus verschiedenen Werkstoffen wie hochlegierten Stählen, Kobalt-Basis- sowie Titanlegierungen gefertigt werden. Die metallenen Kugelköpfe werden hauptsächlich aus hochlegierten Stählen, Kobalt-Basislegierungen oder aus Aluminiumoxid-Keramik gefertigt. Diese Verbindung wird bei jedem Schritt des Patienten mit dem 2 bis 4-fachen des Körpergewichtes belastet. Der Konus jeder Komponente hat verschiedene Merkmale, welche diesen genau charakterisieren. Da die Konen von Hersteller zu Hersteller verschieden sind, müssen beide Komponenten vom gleichen Hersteller stammen.

Die Untersuchungen an konischen Verbindungen von explantierten Hüftschaftprothesen haben gezeigt, dass Korrosionsphänomene bei einzelnen Komponenten auftreten können. So zeigten bis zu 30% der CoCr-Köpfe, hergestellt von Centerpulse Orthopedics, am Konuseingang Spalt- und Frettingkorrosion. Bei den Schaftkonusen konnten keine Korrosionen festgestellt werden. Bei einzelnen Konen traten Abrieberscheinungen auf und die Konusrillen waren gefüllt mit schwarzen Abriebprodukten. Rund 40% der Titanschäfte zeigten schwarze Oberflächenveränderungen infolge Verdickung des natürlichen Passivfilmes.

Der Konus ist ein mechanisches Verbindungselement mit Kraftschluss. Deshalb ist es wichtig, dass beide Komponenten möglichst genau in der Geometrie gefertigt werden. Metallkugel- und Schaftkonus sollten die gleichen Winkel aufweisen um mögliche Mikrobewegungen zwischen den Komponenten auszuschließen. Auch der Operateur kann die Haltbarkeit der Konusverbindung beeinflussen. Deshalb ist es wichtig, dass auch dieser Anwenderkreis geschult und auf mögliche Risiken aufmerksam gemacht wird.

Verschiedene Faktoren entscheiden darüber, ob und wie Korrosionsvorgänge in modularen Verbindungen ablaufen können. Ein wichtiger Einfluss bei diesen

Vorgängen spielt die Zeit. Veränderungen in solchen Grenzflächen laufen langsam ab. Die Kombination unterschiedlicher Werkstoffe spielt hierbei eine untergeordnete Rolle, da alle verwendeten Metalllegierungen einen schützenden Passivfilm aufweisen. Dieser bis 10 nm dicke Oxidfilm hemmt die Kinetik der anodischen Metallauflösung und umgibt das Metall wie ein korrosiver Schutzfilm. Verschiedene Autoren berichteten bei Konuspaarungen von CoCr/CoCr bzw. Ti/Ti über Korrosionserscheinungen, wobei mechanisch induzierte Spaltkorrosion als meistgenannter Korrosionsangriff genannt wird. Die Angst vor galvanischer Korrosion bei der Kombination von zwei unterschiedlichen Werkstoffen ist in der Medizintechnik weit verbreitet, sind aber unbegründet wie Untersuchungen an passiven Metallen zeigten [135;136]. Die Korrosionsveränderungen sind häufig auf Mikrobewegungen zwischen den Komponenten zurückzuführen, die als Folge der mechanischen Belastung auftreten.

Korrosion bzw. Korrosionsvorgänge lassen sich bei lasttragenden, modularen Verbindungen nur sehr schwer verhindern. Der Ansatz der Verbesserung liegt in der Optimierung der technischen Verbindung und dementsprechend in der Minimierung der Mikrobewegung. Eine mögliche Verbesserung liegt in der Modifikation der Oberflächen. So wurden erfolgversprechend Konen mit Hartstoffschichten im Labor eingesetzt [70]. Mit einer Hartstoffschicht kann der Grundwerkstoff gegen einen Korrosionsangriff geschützt und der Verschleisswiderstand gegen Abrieb durch Mikrobewegung erhöht werden. Es gibt verschiedene weitere Möglichkeiten die Oberflächeneigenschaften günstig zu beeinflussen. So wären Beschichtungen mit inhibierenden Korrosionseigenschaften oder solche mit hohen Oberflächenspannung denkbar, die das Eindringen von Gelenkflüssigkeit in den Spalt verhindern.

Ein weiteres Potential für Verbesserungen der konischen Verbindungen liegt bei den Konstruktionsmerkmalen und der Herstelltechnologie. Für die Untersuchung der Konstruktionsmerkmale sind Finite-Elemente-Analysen unumgänglich. Durch den analytischen Lösungsweg können Spannungszustände in der Konusverbindung sichtbar gemacht werden. Veränderungen im Design und die daraus resultierenden Belastungen können so einfach und systematisch untersucht werden.

Elektrochemische Untersuchungen sind dabei ein Hilfsmittel, um das Finite-Elemente Modell zu validieren und zu optimieren. Neben aller Optimierung darf nicht vergessen werden, dass dieses Designelement reproduzierbar und unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten hergestellt werden muss.

Alle diese Lösungsansätze sollen helfen, dass weniger Metallpartikel und -ionen in das biologische Milieu vom Patienten gelangen. Eine Quelle davon ist die konische Verbindung, wenn gleich die Hauptquelle von Partikel die Artikulation vom Kugelkopf in der Pfanne darstellt. Die analytische Bestimmung von verschiedenen Metallionen im Blut, Serum oder Urin ist heute einfach zu realisieren [137;138]. Die Hauptelemente der implantierten metallischen Werkstoffe sind gegenüber Patienten ohne Implantat praktisch immer erhöht. Was letztlich die Langzeitfolgen von erhöhten Metallgehalten im Blut sind, ist heute noch unklar.

Die gesamte Thematik der konischen Verbindung ist Interdisziplinär. Die Grundlagen dazu bilden die Mechanik, die Werkstoff- und die Oberflächentechnik. Nicht zuletzt müssen auch die Ärzte und Chirurgen in diese Anstrengungen eingebunden werden, für sichere Produkte und zum Wohl des Patienten.

Um ein noch besseres Verständnis zum Korrosionsverhalten von modularen Verbindungen zu erhalten, sollten folgende Themen weiterführend behandelt werden:

- Die Frage nach der Relevanz von Korrosion und Korrosionsprodukten im Vergleich zu Abriebpartikeln auf biologische Effekte sind noch nicht vollständig geklärt. Durch verbesserte tribologische Systeme wird versucht, den Partikelanfall zu minimieren. Während das Problem der „Verschleisspartikel“ allgemein erkannt wurde, löst die Korrosionsthematik eher Unsicherheit oder Erstaunen bei der Ärzteschaft aus.
- Finite Elemente Analyse (FEA) könnten ein besseres Verständnis der mechanischen Situation in den Grenzflächen von modularen Verbindungen

geben. Simulationen von verschiedenen mechanischen Belastungen könnten die Spannungsverhältnisse in der Verbindung zeigen. Das Ziel wäre eine Optimierung der Konstruktionen. Der Einfluss möglicher Herstellvarianzen (Rundheit-, Geradheit- und Winkelabweichungen) könnten studiert werden.

- Oberflächenmodifikationen wie Einhärtungen, Beschichtungen oder andere Modifikationen sollten untersucht werden. Das trifft im Besonderen auf den CoCrMo Werkstoff zu, da dies der meist verwendete Kugelwerkstoff ist und es bei diesen Komponenten nicht selten zu Korrosionsangriffen kommt.
- Die Rolle von Aminosäuren, welche die Grundbausteine der Proteine sind, sollten auf die Auswirkungen von Korrosionsvorgängen untersucht werden. Hierbei interessieren das Fretting-Korrosions-, die mechanische Aktivierung- und das Repassivierungsverhalten. Daneben wären Untersuchungen auf Spaltkorrosion und kritischer Spaltgeometrie essentiell.
- Die Laborprüfung zur Messung der Fretting-Korrosion bei modularen Verbindungen im Konusbereich ist verbesserungswürdig. Die einaxialen Prüfungen sollten durch mehraxiale Beanspruchungen ersetzt werden. Die Prüfung der konischen Verbindung mittels Hüftsimulator wäre prinzipiell möglich. Dadurch könnten die mechanischen Freiheitsgrade erweitert werden. Zudem sollten die Prüfungen in einer serumhaltigen Lösung bei 37°C erfolgen.

6. Literatur

- [1] Appell HJ, Stang-Voss C: Funktionelle Anatomie. Grundlagen sportlicher Leistung und Bewegung. Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [2] Morscher EW: Die zementfreie Fixation der Hüftgelenkpfanne bei der primären Hüfttotalprothesenarthroplastik. Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [3] Lintner F, Böhm G, Brand G, Obenaus C, Kliemann S: Gewebliche Reaktionsformen des Titanschaftes. pp. 47-60. In Zweymüller K (ed): 10 Jahre Zweymüller-Hüftendoprothese. II. Wiener Symposium. Hans Huber Verlag; Bern, 1990
- [4] Morscher E, Spotorno L, Mumenthaler A, Frick W: Der zementierte MS-30-Schaft. pp. 228-237. In Morscher EW (ed): Endoprothetik. Springer-Verlag; Berlin, 1995
- [5] Shepard MF, Kabo JM, Lieberman JR: The Frank Stinchfield Award. Influence of cement technique on the interface strength of femoral components. Clin Orthop 381:26-35, 2000
- [6] Schizas CG, Parker B, Leyvraz PF: A study of pre-operative planning in CLS total hip arthroplasty. Hip International 6:75-81, 1996
- [7] Malchau H, Herberts P, Garellick G, Söderman P, Eisler T. Prognosis of total hip replacement. Update of results and risk-ratio analysis for revision and re-revision from the Swedish National Hip Arthroplasty Register 1979 - 2000. American Academy of Orthopaedic Surgeons, Dallas, 2002
- [8] Pauwels F: Gesammelte Abhandlungen zur funktionellen Anatomie des Bewegungsapparates. Springer-Verlag, Berlin, 1965
- [9] Paul JP: Force actions transmitted by joints in the human body. Proc R Soc Lond B Biol Sci 192:163-172, 1976
- [10] Davy DT, Kotzar GM, Brown RH, Heiple KG, Goldberg VM, Heiple KG, Jr., Berilla J, Burstein AH: Telemetric force measurements across the hip after total arthroplasty. J Bone Joint Surg [Am] 70:45-50, 1988
- [11] Taylor SJ, Walker PS: Forces and moments telemetered from two distal femoral replacements during various activities. J Biomech 34:839-848, 2001
- [12] Bergmann G, Deuretzbacher G, Heller M, Graichen F, Rohlmann A, Strauss J, Duda GN: Hip contact forces and gait patterns from routine activities. J Biomech 34:859-871, 2001
- [13] Bergmann G, Graichen F, Rohlmann A: Hip joint loading during walking and running, measured in two patients. J Biomech 26:969-990, 1993
- [14] van den Bogert AJ, Read L, Nigg BM: An analysis of hip joint loading during walking, running, and skiing. Med Sci Sports Exerc 31:131-142, 1999

- [15] Schmalzried TP, Szuszczewicz ES, Northfield MR, Akizuki KH, Frankel RE, Belcher G, Amstutz HC: Quantitative assessment of walking activity after total hip or knee replacement. *J Bone Joint Surg [Am]* 80:54-59, 1998
- [16] Dörre E, Dawihl W, Altmeyer G: Dauerfestigkeit keramischer Hüftendoprothesen. *Biomed Tech (Berlin)* 22:3-7, 1977
- [17] Cuckler JM, Roberson JR, Lemons J, Sauer WL, Beals NB, Kovacs P: A critical appraisal of the morse taper in THA. A scientific exhibit at the American Academy of Orthopaedic Surgeons meeting. p1-5, Atlanta, 1996
- [18] Larsson C, Esposito M, Liao H, Thomsen P: The titanium-bone interface in vivo. pp. 587-648. In Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P (eds): *Titanium in medicine*. Springer; Berlin, 2001
- [19] Schenk R: The corrosion properties of titanium and titanium alloys. pp. 145-170. In Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P (eds): *Titanium in medicine*. Springer; Berlin, 2001
- [20] Fraker AC, Ruff AW, Sung P, Van Orden AC, Speck KM: Surface preparation and corrosion behavior of titanium alloys for surgical implants. pp. 206-219. *Titanium Alloys in Surgical Implants. Symposium Phoenix*. ASTM; Philadelphia, 1983
- [21] McKellop HA, Rostlund T, Ebramzadeh E, Sarmiento A: Wear of titanium 6-4 alloy in laboratory tests and in retrieved human joint replacements. pp. 266-293. In Brown SA, Lemons JE (eds): *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*. ASTM; 1996
- [22] Bannon BP, Mild EE: Titanium alloys for biomaterial application: a overview. pp. 7-15. *Titanium Alloys in Surgical Implants. Symposium Phoenix*. ASTM; Philadelphia, 1983
- [23] Long M, Rack HJ: Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials* 19:1621-1639, 1998
- [24] Semlitsch M, Weber H, Steger R: [15 years experience with the Ti-6Al-7Nb alloy for joint prostheses] 15 Jahre Erfahrung mit Ti-6AL-7Nb-Legierung für Gelenkprothesen. *Biomed Tech (Berlin)* 40:347-355, 1995
- [25] Engh CA, Hooten JP, Jr., Zettl-Schaffer KF, Ghaffarpour M, McGovern TF, Bobyn JD: Evaluation of bone ingrowth in proximally and extensively porous-coated anatomic medullary locking prostheses retrieved at autopsy. *J Bone Joint Surg [Am]* 77:903-910, 1995
- [26] Bardos DI: High strength Co-Cr-Mo alloy by hot isostatic pressing of powder. *Biomater Med Devices Artif Organs* 7:73-80, 1979
- [27] Dobbs HS, Robertson JL: Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use. *Journal of Materials Science Materials in Medicine* 18:391-401, 1983

- [28] Streicher RM, Semlitsch M, Schön R, Weber H: Metal-on-metal articulation for artificial hip joints: Laboratory study and clinical results. Proc Inst Mech Eng [H] pp. 1-20, 1996
- [29] Wang KK, Wang A, Gustavson LJ: Metal-on-metal wear testing of Co-Cr alloys. pp. 135-144. In Disegi JA, Kennedy RL, Pilliar R (eds): Cobalt-base alloys for biomedical applications. ASTM; West Conshohocken, 1999
- [30] Berry G, Bolton JD, Brown JB, McQuaide S: The production and properties of wrought high carbon Co-Cr-Mo alloys. pp. 11-31. In Disegi JA, Kennedy RL, Pilliar R (eds): Cobalt-base alloys for biomedical applications. ASTM; West Conshohocken, 1999
- [31] Sieber HP, Rieker CB, Köttig P: Analysis of 118 second-generation metal-on-metal retrieved hip implants. J Bone Joint Surg [Br] 81:46-50, 1999
- [32] Berlin RM, Gustavson LJ, Wang KK: Influence of post processing on the mechanical properties of investment cast and wrought Co-Cr-Mo alloys. pp. 62-70. In Disegi JA, Kennedy RL, Pilliar R (eds): Cobalt-base alloys for biomedical applications. ASTM; West Conshohocken, 1999
- [33] Lorenz M, Semlitsch M, Panic B, Weber H, Willert HG: Dauerschwingfestigkeit von Kobaltbasislegierungen hoher Korrosionsbeständigkeit für künstliche Hüftgelenke. Sulzer Technische Rundschau, pp. 31-40, 1978
- [34] Charnley J: Low Friction Arthroplasty of the Hip. Theory and Practice. Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [35] Frank E, Zitter H: Metallische Implantate in der Knochenchirurgie. Werkstoff, Verarbeitung, Operationseinsatz. Springer-Verlag, Wien, 1971
- [36] Sheety RH, Gilbertson LN, Jacobs CH: The new surface finish - a method of improving the properties of 316L stainless steel. Society of Biomaterials, p233, New York 1987
- [37] Ogundele GI, White WE: Polarization studies on surgical-grade stainless steels in Hanks "Physiological Solution". In Fraker AC, Griffin CD (eds): Corrosion and degradation of implant materials, 2nd Symposium. ASTM; Philadelphia, 1983
- [38] Truman JE: An austenitic stainless steel of improved strength and corrosion resistance. Stainless Steel Industry 6:21-23, 1978
- [39] Wroblewski BM: Revision Surgery in Total Hip Arthroplasty. Springer-Verlag, London, 1990
- [40] Black J, Hastings G: Handbook of biomaterial properties. Chapman & Hall, London, 1998
- [41] Windler M, Steger R, Winters GL: Mechanical and corrosion properties of forged hip stems made of high-nitrogen. pp. 39-49. In Winters GL, Nutt MJ (eds): Stainless Steels for medical and surgical applications. ASTM International; West Conshohocken, 2003

- [42] Windler M, Steger R, Winters GL: Quality aspects of high-nitrogen stainless steel for surgical implants. pp. 72-81. In Winters GL, Nutt MJ (eds): Stainless Steels for medical and surgical applications. ASTM International; West Conshohocken, 2003
- [43] Ijsseling FP: Survey of literature on crevice corrosion (1979-1998). Mechanisms, test methods and results, practical experience, protective measures and monitoring. European Federation of Corrosion, 2000
- [44] Bensmann G: Welcher Werkstoff ist für welche Endoprothese geeignet? Versuch einer Werkstoffeignungsbewertung am Beispiel von Hüftendoprothesen. Technische Mitteilung Krupp, pp. 45-60, 1992
- [45] Kunze E: Korrosion und Korrosionsschutz in der Medizintechnik. In Kunze E (ed): Korrosion und Korrosionsschutz, Band 5: Korrosion und Korrosionsschutz in verschiedenen Gebieten, Teil 2. Wiley-VCH; Berlin, 2001
- [46] Spähn H: Elektrochemische Korrosion in wässrigen Lösungen ohne gleichzeitig mechanische Beanspruchung. In Kunze E (ed): Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen. Wiley-VCH; Berlin, 2001
- [47] Hodgson A, Wabusseg H, Virtanen S: Biomaterials-properties of materials corrosion and degradation phenomena in biological environments. In Lian H (ed): Surface modifications and processing. Marcel Dekker; 2003
- [48] Gold JM, Schmidt M, Steinemann SG: XPS study of retrieved titanium and Ti alloy implants. pp. 69-74. In Heimke G, Soltesz U, Lee AJC (eds): Clinical Implant Materials. Proceedings of the Eighth European Conference on Biomaterials, Heidelberg. Elsevier; Amsterdam, 1990
- [49] Sittig C, Textor M, Spencer ND, Wieland M, Vallotton PH: Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-4V-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. Journal of Materials Science Materials in Medicine 10:35-46, 1999
- [50] Shirkhazadeh M: XRD and XPS characterization of superelastic TiO₂ coatings prepared on Ti6Al4V surgical alloy by an electrochemical method. Journal of Materials Science Materials in Medicine 6:206-210, 1995
- [51] Holm R, Horn EM: Untersuchung der Oxidschicht auf Metallen und Legierungen mit ESCA. Metalloberfläche 28:490-495, 1974
- [52] Wendler-Kalsch E, Gräfen H: Korrosionsschadenkunde. TFV-Techn. Fachbuch-Vertrieb AG, Biel, 1998
- [53] Szklarska-Smialowska Z: Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1986
- [54] Gainer L, Wallwork G: Reviews on coatings and corrosion. Scientific Publications Division Freund Publishing House Ltd, Tel-Aviv, 1978

- [55] Thull R, Schaldach M. Fretting corrosion of metallic implants. pp. 1-6. 2nd Annual Meeting of the European Society for Artificial Organs (ESAO), Berlin 1975
- [56] Schmuki P: From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, pp. 145-164, 2002
- [57] Fontana MG: *Corrosion engineering*. McGraw-Hill Book Company, 1986
- [58] Waterhouse RB: The influence of surface condition on fretting processes. pp. 1-9. In Sudarshan TS, Ishizaki K, Takata M, Kamata K (eds): *Surface modification technologies VII. Proceedings of the Seventh International Conference held in Sanjo, Niigata, Japan, 31 October - 2 November 1993*. The Institute of Materials; Nagaoka, 1994
- [59] Wimmer MA, Bluhm A, Kunze J, Marlock MM, Schneider E. Fretting wear of titanium and cobalt-chromium alloys against bone-cement. *Orthopaedic Research Society*, p353, New Orleans, 1998
- [60] Wimmer MA, Bluhm A, Hansen I, Heckel L, Schneider E: Fretting wear of titanium against bone-cement depends on the surface finish of titanium. *European Orthopaedic Research Society*, p132, Amsterdam, 1998
- [61] Goldberg JR, Gilbert JL: Electrochemical response of CoCrMo to high-speed fracture of its metal oxide using an electrochemical scratch test method. *J Biomed Mater Res* 37:421-431, 1997
- [62] Windler M, MacDougall JE, Schenk R: Investigation into wear-induced corrosion of orthopaedic implant materials. pp. 211-221. In Winters GL, Nutt MJ (eds): *Stainless Steels for medical and surgical applications*. ASTM International; West Conshohocken, 2003
- [63] Hauert R. An overview of DLC coatings for biological applications. *Seventh Applied Diamond Conference / Third Frontier Carbon Technology Joint Conference*, Tsukuba, Japan 2003.
- [64] Rogers PM, Hutchings IM, Little JA: TiN coatings for protection against combined wear and oxidation. *Surface Engineering* 8:48-54, 1992
- [65] Huang SW, Ng MW, Samandi M, Brandt M: Tribological behaviour and microstructure of $TiC_xN_{(1-x)}$ coatings deposited by filtered arc. *Wear* 252:566-579, 2002
- [66] Pellman MA: An overview of PVD coating development for Co-based alloys. pp. 169-178. In Disegi JA, Kennedy RL, Pilliar R (eds): *Cobalt-base alloys for biomedical applications*. ASTM; West Conshohocken, 1999
- [67] Gilbert JL, Buckley CA, Jacobs JJ: In vivo corrosion of modular hip prosthesis components in mixed and similar metal combinations. The effect of crevice, stress, motion, and alloy coupling. *J Biomed Mater Res* 27:1533-1544, 1993

- [68] Collier JP, Surprenant VA, Jensen RE, Mayor MB, Surprenant HP: Corrosion between the components of modular femoral hip prostheses. *J Bone Joint Surg [Br]* 74:511-517, 1992
- [69] Cook SD, Barrack RL, Clemow AJ: Corrosion and wear at the modular interface of uncemented femoral stems. *J Bone Joint Surg [Br]* 76:68-72, 1994
- [70] Goldberg JR, Gilbert JL, Jacobs JJ, Bauer T, Paprosky W, Leurgans S: Effects of material combination, metallurgical history, and geometric variables on in-vivo fretting and corrosion of modular hip taper interfaces. Society for Biomaterials, San Diego, 1998
- [71] Bauer TW, Brown SA, Jiang M, Panigutti MA, Flemming CA: Corrosion in modular hip stems. Orthopaedic Research Society, p354, Washington D.C., 1992
- [72] Brown SA, Flemming CA, Kawalec JS, Placko HE, Vassaux C, Merritt K, Payer JH, Kraay MJ: Fretting corrosion accelerates crevice corrosion of modular hip tapers. *J Appl Biomater* 6:19-26, 1995
- [73] Mathiesen EB, Lindgren JU, Blomgren GG, Reinholt FP: Corrosion of modular hip prostheses. *J Bone Joint Surg [Br]* 73:569-575, 1991
- [74] Surprenant VA, Collier JP, Mayor MB, McNamara JL, Williams IR. of modular femoral hip prostheses. Hip Course, Boston. 1994
- [75] Semlitsch M, Willert HG: Clinical wear behaviour of ultra-high molecular weight polyethylene cups paired with metal and ceramic ball heads in comparison to metal-on-metal pairings of hip joint replacements. *Proc Inst Mech Eng [H]* 211:73-88, 1997
- [76] Ebramzadeh E, Mina-Araghi M, Clarke IC, Ashford R: Loosening of well-cemented total-hip femoral prosthesis due to creep of the cement. pp. 373-399. In Fraker AC, Griffin CD (eds): Corrosion and degradation of implant materials. American Society for Testing and Materials; Philadelphia, 1985
- [77] Willert HG, Semlitsch M: Kapselreaktionen auf Kunststoff und Metallabrieb bei Gelenkendoprothesen. *Sulzer Technische Rundschau*, pp. 119-133, 1975
- [78] Willert HG, Buchhorn GH, Semlitsch M: Particle Disease Due to Wear of Metal Alloys. Findings from Retrieval studies. pp. 129-146. In Morrey BF (ed): Biological, Material, and Mechanical Considerations of Joint Replacement. Raven Press, Ltd.; New York, 1993
- [79] Urban RM, Jacobs JJ, Tomlinson MJ, Gavrilovic J, Black J, Peoc'h M: Dissemination of wear particles to the liver, spleen, and abdominal lymph nodes of patients with hip or knee replacement. *J Bone Joint Surg [Am]* 82:457-476, 2000
- [80] Case CP, Langkamer VG, James C, Palmer MR, Kemp AJ, Heap PF, Solomon L: Widespread dissemination of metal debris from implants. *J Bone Joint Surg [Br]* 76:701-712, 1994

- [81] Streicher RM: Tribologie künstlicher Gelenke. pp. 38-53. In Morscher EW (ed): Endoprothetik. Springer-Verlag; Berlin, 1995
- [82] Urban RM, Jacobs JJ, Gilbert JL, Galante JO: Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings. J Bone Joint Surg [Am] 76:1345-1359, 1994
- [83] Urban RM, Jacobs JJ, Gilbert JL, Rice SB, Jasty M, Bragdon CR, Galante JO: Characterization of solid products of corrosion generated by modular-head femoral stems of different designs and materials. pp. 33-44. In Marlow DE, Parr JE, Mayor MB (eds): Modularity of orthopedic implants. American Society for Testing and Materials; 1997
- [84] Jacobs JJ, Urban RM, Gilbert JL, Skipor AK, Black J, Jasty M, Galante JO: Local and distant products from modularity. Clin Orthop, pp. 94-105, 1995
- [85] Jacobs JJ, Skipor AK, Patterson LM, Hallab NJ, Paprosky WG, Black J, Galante JO: Metal release in patients who have had a primary total hip arthroplasty. A prospective, controlled, longitudinal study. J Bone Joint Surg [Am] 80:1447-1458, 1998
- [86] Sun ZL, Wataha JC, Hanks CT: Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation. J Biomed Mater Res 34:29-37, 1997
- [87] Shettlemore MG, Bundy KJ: Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity. Biomaterials 22:2215-2228, 2001
- [88] DiCarlo EF, Bullough PG: Review paper: The biological responses to orthopedic implants and their wear debris. Clin Mater 9:235-260, 1992
- [89] Shanbhag AS, Jacobs JJ, Black J, Galante JO, Glant TT: Macrophage/particle interactions: effect of size, composition and surface area. J Biomed Mater Res 28:81-90, 1994
- [90] Shanbhag AS, Jacobs JJ, Black J, Galante JO, Glant TT: Human monocyte response to particulate biomaterials generated in vivo and in vitro. J Orthop Res 13:792-801, 1995
- [91] Howie DW, Rogers SD, McGee MA, Haynes DR: Biologic effects of cobalt chrome in cell and animal models. Clin Orthop, Supp 329:217-232, 1996
- [92] Wang JY, Wicklund BH, Gustilo RB, Tsukayama DT: Titanium, chromium and cobalt ions modulate the release of bone-associated cytokines by human monocytes/macrophages in vitro. Biomaterials 17:2233-2240, 1996
- [93] Buckley CA, Gilbert JL: Mechanically induced electrochemical events in cyclically loaded modular hip prosthesis tapers. Society for Biomaterials, p57, Boston, 1994

- [94] Bhambri SK, Gilbertson LN: Characterization and quantification of fretting particulates generated in ceramic/metal and metal/metal modular head/taper system. pp. 111-126. In Kambic HE, Yokobori Jr. AT (eds): Biomaterials' Mechanical Properties. ASTM; Philadelphia, 1994
- [95] Flemming CA, Brown SA, Payer JH: Mechanical testing for fretting corrosion of modular total hip tapers. pp. 156-166. In Kambic HE, Yokobori Jr. AT (eds): Biomaterials' Mechanical Properties. ASTM; Philadelphia, 1994
- [96] Baffes GC, Cook SD, Kester MA, Dong N, Serekian P: Wear and corrosion of modular interfaces in total hip replacements. Society for Biomaterials, p458, Boston, 1994
- [97] Shareef N, Levine D: Effect of manufacturing tolerances on the micromotion at the Morse taper interface in modular hip implants using the finite element technique. Biomaterials 17:623-630, 1996
- [98] Viceconti M, Ruggeri O, Toni A, Giunti A: Design-related fretting wear in modular neck hip prosthesis. J Biomed Mater Res 30:181-186, 1996
- [99] Goldberg JR, Jacobs JJ, Gilbert JL: In-vitro fretting corrosion testing of modular hip implants. Fifth World Biomaterials Congress, p865, Toronto, 1996
- [100] Goldberg JR, Buckley CA, Jacobs JJ, Gilbert JL: Corrosion testing of modular hip implants. pp. 157-176. In Marlow DE, Parr JE, Mayor MB (eds): Modularity of orthopedic implants. American Society for Testing and Materials; 1997
- [101] Bhambri SK, Gilbertson LN: Fretting corrosion fatigue study of modular joints in total hip replacements by accelerated in vitro testing. pp. 146-156. In Marlow DE, Parr JE, Mayor MB (eds): Modularity of orthopedic implants. American Society for Testing and Materials; 1997
- [102] Brown SA, Abera A, D'Onofrio M, Flemming C: Effects of neck extension, coverage, and frequency on the fretting corrosion of modular THR bore and cone interface. pp. 189-210. In Marlow DE, Parr JE, Mayor MB (eds): Modularity of orthopedic implants. American Society for Testing and Materials; 1997
- [103] Jani SC, Sauer WL, McLean TW, Lambert RD, Kovacs P: Fretting corrosion mechanisms at modular implant interfaces. pp. 211-225. In Marlowe DE, Parr JE, Mayor MB (eds): Modularity of orthopedic implants. ASTM; Philadelphia, 1997
- [104] Hallab NJ, Jacobs JJ, Skipor A, Black J, Mikecz K, Galante JO: Systemic metal-protein binding associated with total joint replacement arthroplasty. J Biomed Mater Res 49:353-361, 2000
- [105] Zhu M, Windler M: Fretting and anodic current of hip femoral stem/head assemblies. Society for Biomaterials, p538, Tampa, 2002
- [106] Bachnick M, Hasenpusch M, Richter H, Boenick U: Effect of hardness and surface quality of metal cones on fracture load of ceramic ball heads of hip endoprostheses. Biomed Tech (Berlin) 39:302-306, 1994

- [107] Widmer M: Kontrolle der Oberflächenqualität von anodisierten Titan-Implantaten mittels Reflexionsspektroskopie. ETH-Zürich, Diplomarbeit, Departement Werkstoffe, Oberflächentechnik, 1998
- [108] Storm R: Wahrscheinlichkeitsrechnung mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1979
- [109] Goldberg JR, Gilbert JL, Jacobs JJ, Bauer TW, Paprosky W, Leurgans S: A multicenter retrieval study of the taper interfaces of modular hip prostheses. Clin Orthop, pp. 149-161, 2002
- [110] Wieland M: Experimental determination and quantitative evaluation of the surface composition and topography of medical implant surfaces and their influence on osteoblastic cell-surface interactions, ETH-Zürich, Dissertation, Departement Werkstoffe, Oberflächentechnik, 1999
- [111] Ask M, Lausmaa J, Kasemo B: Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V. Applied Surface Science 35:283-301, 2003
- [112] Ask M, Rolander U, Lausmaa J, Kasemo B: Microstructure and morphology of surface oxide films on Ti-6Al-4V. Journal of Materials Research 5:1662-1667, 1990
- [113] Pan J, Thierry D, Leygraf C: Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: blue coloration and clinical relevance. J Biomed Mater Res 30:393-402, 1996
- [114] Lee TM, Chang E, Yang CY: Surface characteristics of Ti-6Al-4V alloy: effect of materials, passivation and autoclaving. Journal of Materials Science Materials in Medicine 9:439-448, 1998
- [115] Lausmaa J, Kasemo B, Hansson S: Accelerated oxide growth on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination. Biomaterials 6:23-27, 1985
- [116] Sul YT, Johansson CB, Jeong Y, Albrektsson T: The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Med Eng Phys 23:329-346, 2001
- [117] Beck F, Kaiser W: Dekorative Farbeffekte an Titanoberflächen. pp. 105-113. In Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik (ed): Farbeffekte in der Oberflächentechnik. VDI-TZ Berichtsband über das 11. Ulmer Gespräch. VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien; Düsseldorf, 1989
- [118] Brown SA, Merritt K: Fretting corrosion in saline and serum. J Biomed Mater Res 15:479-488, 1981
- [119] Brown SA, Merritt K: Electrochemical corrosion in saline and serum. J Biomed Mater Res 14:173-175, 1980

- [120] Clark GC, Williams DF: The effects of proteins on metallic corrosion. *J Biomed Mater Res* 16:125-134, 1982
- [121] Schmidt M: Specific adsorption of organic molecules on oxidized titanium: "Bioactivity" on a molecular level. [Spezifische Adsorption organischer Moleküle auf oxidiertem Titan: "Bioaktivität" auf molekularem Niveau]. *Osteologie* 1:222-235, 1992
- [122] Contu F. Electrochemical characterization of metallic implants in inorganic solutions and fetal bovine serum. ETH-Zürich, Dissertation, Departement Werkstoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, 2001
- [123] Zwicker U: Titan und Titanlegierungen. Springer-Verlag, Berlin, 1974
- [124] Griess JCJr: Crevice corrosion of titanium in aqueous salt solutions. *Corrosion* 24:96-109, 1968
- [125] Covington LC: Pitting corrosion of titanium tubes in hot concentrated brine solutions. *Galvanic and pitting corrosion - field and laboratory studies*. pp. 147-154, ASTM STP 576; Philadelphia, 1976
- [126] Willert HG, Broback LG, Buchhorn GH, Ing D, Jensen PH, Koster G, Lang I, Ochsner P, Schenk R: Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacements. *Clin Orthop*, pp. 51-75, 1996
- [127] Pourbaix M: Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. *Biomaterials* 5:122-134, 1984
- [128] Lucas LC, Buchanan RA, Lemons JE, Griffin CD: Susceptibility of surgical cobalt-base alloy to pitting corrosion. *J Biomed Mater Res* 16:799-810, 1982
- [129] Barril S, Debaud N, Mischler S, Landolt D: A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials. *Wear* 252:744-754, 2002
- [130] Jemmely P, Mischler S, Landolt D: Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear* 237:63-76, 2000
- [131] Tümmler HP, Thull R, Schaldach M: Scherfestigkeit der passivierenden Deckschicht von Titan und Kobaltbasislegierungen. *Biomed Tech (Berlin) Ergänzungsband* 28:41-42, 1983
- [132] Kawalec JS, Brown SA, Payer JH, Merritt K: Mixed-metal fretting corrosion of Ti6Al4V and wrought cobalt alloy. *J Biomed Mater Res* 29:867-873, 1995
- [133] Rabbe LM, Rieu J, Lopez A, Combrade P: Fretting deterioration of orthopaedic implant materials: search for solution. *Clin Mater* 15:221-226, 1994
- [134] Gilbert JL, Jacobs JJ: The mechanical and electrochemical processes associated with taper fretting crevice corrosion: a review. pp. 45-59. In Marlow DE, Parr JE, Mayor MB (eds): *Modularity of orthopedic implants*. American Society for Testing and Materials; 1997

- [135] Grosgeat B, Reclaru L, Lissac M, Dalard F: Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 20:933-941, 1999
- [136] Mears DC: The Use of Dissimilar Metals in Surgery. *J Biomed Mater Res Symposium* 6:133-148, 1975
- [137] Brodner W, Bitzan P, Krepler P, Meisinger V, Kaider A, Gottsauner-Wolf F. Metasul metal-on-metal bearings produce a systemic cobalt release in patients with uncemented THA preliminary data of a 5 Years prospective study. SICOT/SIROT International Conference, Paris, 2001
- [138] Brodner W, Bitzan P, Meisinger V, Kaider A, Gottsauner-Wolf F, Kotz R: Elevated serum cobalt with metal-on-metal articulating surfaces. *J Bone Joint Surg [Br]* 79:316-321, 1997

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Markus Windler
Geburtstag: 21.08.1960
Nationalität: Schweizer, Bürgerort Schlattingen, TG
Familienstand: Verheiratet seit 1988

Ausbildung / Tätigkeiten

Okt. 1985 - März 1989 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Technischen Universität Berlin, Deutschland

Okt. 1981 - April 1985 Studium der Giessereitechnik an der Universität-Gesamthochschule Duisburg, Deutschland

April 1976 - April 1980 Berufslehre zum Giessereitechnologen bei Gebr. Sulzer AG, Winterthur

März 1989 - heute Projektleiter und ab 1994 Leiter der Werkstoffentwicklung bei Centerpulse Orthopedics Ltd., Winterthur

Okt. 1998 - 2003 Externe Doktorarbeit an der ETH Zürich, Departement Werkstoffe, Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion