Entwicklung strukturierter Oberflächen zur Verbesserung der Osseointegration von PEEK





Vom Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Anne Martin

aus Pöhl

Berichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner Prof. Dr.-Ing. Andreas Blaeser

Mitberichterstatter:

Darmstadt 2022

Martin, Anne: Entwicklung strukturierter Oberflächen zur Verbesserung der Osseointegration von PEEK Darmstadt, Technische Universität Darmstadt Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2022 Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2022 Veröffentlichung unter CC BY-SA 4.0 International *http://creativecommons.org/licenses/*

<u>Erklärung:</u>

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfen verwendet habe.

Aune Marzin

Anne Martin

Darmstadt, 15.02.2022

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe der Technischen Universität Darmstadt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner für die Schaffung der Voraussetzung für die Durchführung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Bläser danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Kolleginnen und Kollegen des Kompetenzbereiches Oberflächentechnik für die fortwährende Unterstützung und das schöne Miteinander. Herrn Dr.-Ing Georg Andersohn, Herrn Dr.-Ing. Tom Engler und Herrn Dr.-Ing. Rüdiger Reitz danke ich für die hervorragende wissenschaftliche Leitung. Insbesondere danke ich Frau Lena Giebeler, Herrn Dr.-Ing. Markus König und Herrn Emmerich Eckert für die wissenschaftliche und kollegiale Zusammenarbeit. Herrn Andreas Delp danke ich für die immerwährende Unterstützung auf allen Gebieten. Ich danke allen von mir betreuten Bachelor- und Masterstudentinnen und –studenten sowie allen studentischen Hilfskräften, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Des Weiteren danke ich Frau Dr. Bianca Bertulat von der Goethe-Universität Frankfurt und Frau Dr. Julia Donzelli von der Arbeitsgruppe Dr. Meike Saul für den intensiven wissenschaftlichen Austausch und die Diskussionen im Themenbereich Biologie.

Herrn Dr.-Ing Joachim Brötz vom Institut für Strukturforschung des Fachbereiches Materialwissenschaften danke ich für fachliche und gerätetechnische Unterstützung.

Herrn Daniel Laumann und Herrn Dr.-Ing Edgar Dörsam danke ich für die Unterstützung und Zusammenarbeit für die Herstellung von FDM gefertigtem PEEK.

Für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Herrn Dr.-Ing. Jörg Ellermeier, Dominik Kremer, Shakun Paudel und Patricia Martin.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden. Ich danke meinen Eltern, dass sie mich immer unterstützt haben und mir das Studium erst ermöglicht haben. Mein Dank gilt auch meiner Schwester Sabine Friedrich für die mentale Unterstützung. Ich danke meinem Ehemann Manuel Martin, der immer an diese Arbeit geglaubt hat. Ich danke unseren beiden Kindern, dass sie so pflegeleicht sind, und unseren Freunden Dominik Kremer und Sherbil Yakoub für die häufige Betreuung.

Kurzfassung

Für Implantate stehen verschiedenste Werkstoffe zur Verfügung. Häufig im Einsatz, auch aufgrund ihrer sehr guten osseointegrativen Eigenschaften, sind Titanimplantate. Eine Alternative ist aufgrund seiner radiologischen Transparenz und der knochenähnlichen mechanischen Eigenschaften PEEK (Polyetherehterketon). Für ein schnelles Einheilverhalten sowie die Langzeitstabilität der Implantate ist eine dauerhaft stabile Anbindung (Osseointegration) an den Knochen essenziell, welche massiv von den Oberflächeneigenschaften bestimmt wird. So ist neben der Superhydrophilizität eine Kombination aus Nanostruktur und moderater Mikrostruktur von Titanoberflächen sehr förderlich. PEEK hingegen vermindert aufgrund seines inerten Charakters die Ausbildung einer direkten Knochen-Implantat Anbindung. Um die Vorteile beider Werkstoffe zu verbinden und somit das Einheilverhalten und die Langzeitbeständigkeit zu optimieren, wurde bereits ein Verfahren entwickelt, welches mittels physikalischer Gasphasenabscheidung Titan auf PEEK appliziert. In der hier vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Methoden untersucht und bewertet, die es ermöglichen, zusätzlich eine moderate Rauheit in das Titan-PEEK-Schichtsystem einzubringen.

Es wurden hierfür zwei Methoden erprobt. Die Stempelmethode arbeitet über verschieden sandgestrahlte Stempel, welche bei Raumtemperatur und bei 240 °C auf die Oberflächen von Spritzguss-PEEK Proben gepresst werden. Vergleichend dazu wurden auf unterschiedlich sandgestrahlten Bauplattformen PEEK Proben additiv gedruckt. Für das Stempeln bei Raumtemperatur konnte zwar eine gewünscht moderat raue Oberfläche gemessen werden. Jedoch wurden Teile der Oberfläche nicht strukturiert. Bei der Strukturierung bei 240 °C wurde zwar eine homogene Verteilung der Oberflächenstruktur erreicht, jedoch konnte nicht die gewünschte Größenordnung der Rauheit erzielt werden. Die Substratrauheit und der Einbau einer TiO₂-Schicht in die Titanbeschichtung sowie das Weglassen der in situ Kühlung beim Beschichten zeigen positive Auswirkungen auf die kohäsiven und adhäsiven Schichteigenschaften. In Auslagerungsversuchen konnte beobachtet werden, dass sich die vermehrt oberflächennahe Ausbildung amorpher Anteile nachteilig auf die Schichtbeständigkeit auswirken kann. Für die gedruckten PEEK Oberflächen konnte eine homogene Rauheit in der gewünschten Größenordnung erreicht werden. Die erzeugten Schichtsysteme weisen neben sehr guten tribologischen Schichteigenschaften auch eine mittels Nanorauheit erzeugte Superhydrophilizität für 3 Monate auf.

Abstract

For implants different materials are available. One of the most often used ones is titanium because of its very good osseointegrative properties. Another option is PEEK (polyether ether ketone) due to its good radiological transparency and bone like mechanical properties. For implants the aim is to have a fast healing process combined with long term stability. Both are correlated with a strong direct bone to implant connection (Osseointegration), which is highly influenced by the implant surface properties. For titanium implant surfaces both the superhydrophilicity and the combination of micro and nano structure at the surface are known to be beneficial. Due to its inert surface character PEEK supresses the direct bone to implant formation. To combine the positive properties of both materials, a process to apply titanium on PEEK has been developed. In this thesis different methods are investigated and assessed to create a moderately rough surface.

Therefore, two methods are under investigation. The stamping method works through different sand blasted stamps which are pressed under room temperature and 240 °C at the surface of injection moulded PEEK. In comparison to that PEEK was manufactured additively on different sand blasted building platforms. By stamping under room temperature it was possible to create the desired roughness parameter, but not all surface parts were structured isotropically. Structuring by stamping under 240 °C was able to create an isotropically roughened surface, but due to roughness parameters the moderate roughness was not generated. The roughness of the substrate as well as the inclusion of a TiO₂-layer in the titanium coating combined with no in situ cooling during the coating process shows positive effects regarding the adhesive and cohesive coating properties. A possible negative effect on the coating stability evident in immersion tests is a higher incidence of amorphous surface parts on the PEEK close to the interface. For the printed PEEK surfaces, it was not only possible to create a homogenous surface roughness but also the desired moderate roughness. The created coating system showed beside the very good triobological properties also superhydrophilicity for at least three months due to an additionally created nano roughness.

Inhaltsverzeichnis

A	AbkürzungsverzeichnisIV				
1		Motivation			
2		Stand der Wissenschaft			
	2.1	Biomedizin und Im	plantologie	. 4	
	2.2	Werkstoffe		. 5	
	2.2.1	Titan		. 5	
	2.2.2	Polyetherether	rketon (PEEK)	. 6	
	2.2	.2.1 Morphologie	е	. 6	
	2.2	.2.2 Eigenschafte	en von PEEK	. 8	
	2.2	.2.3 Modifikatior	n der PEEK-Oberfläche	10	
	2.2	.2.4 Additive Fer	tigung	11	
	2.3	Physikalische Gaspl	hasenabscheidung	12	
	2.4	Oberflächeneigens	chaften knochenanbindender Implantate	14	
	2.4.1	Chemische und	d physikalische Oberflächeneigenschaften	14	
	2.4.2	Topographisch	e Eigenschaften	20	
	25	Zusammenfassung		27	
	2.5	Zusammernassung			
3	2.5	Zielsetzung und me	ethodisches Vorgehen	28	
3	3.1	Zielsetzung und me	ethodisches Vorgehen	28	
3	3.1 3.2	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg	ethodisches Vorgehen	28 28 29	
3	3.1 3.2	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str	ethodisches Vorgehen gehen rukturierungsmethoden	28 28 29 32	
3	3.13.24.1	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u	ethodisches Vorgehen gehen r ukturierungsmethoden und Spritzguss-PEEK	28 28 29 32 32	
3	 3.1 3.2 4.1 4.1.1 	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar	ethodisches Vorgehen gehen rukturierungsmethoden und Spritzguss-PEEK	 28 28 29 32 32 32 	
3	 3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah	ethodisches Vorgehen gehen rukturierungsmethoden und Spritzguss-PEEK ration	 28 28 29 32 32 32 33 	
3	 3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah	ethodisches Vorgehen	28 28 29 32 32 32 33 35	
3	 3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.2 	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah	ethodisches Vorgehen	28 29 32 32 32 32 33 35 37	
3	3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.2 4.2.1	Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah Additive Fertigung Druckplattenh	ethodisches Vorgehen	28 29 32 32 32 32 33 35 37 37	
3	3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.2 4.2.1 4.2.2	Zielsetzung und me Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah Additive Fertigung Druckplattenho Additive Fertig	ethodisches Vorgehen	28 29 32 32 32 33 35 37 37 39	
3	3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.2 4.2.1 4.2.2 4.3	Zielsetzung und me Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah Additive Fertigung Druckplattenho Additive Fertig	ethodisches Vorgehen gehen rukturierungsmethoden und Spritzguss-PEEK ration iren bei Raumtemperatur iren bei 240 °C und Filament PEEK erstellung jung	28 29 32 32 32 32 33 35 37 37 39 39	
3	3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.2 4.2.1 4.2.2 4.3 4.4	Zielsetzung und me Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah Additive Fertigung Druckplattenho Additive Fertig Physikalische Gaspl Schliffpräparation .	ethodisches Vorgehen	28 29 32 32 32 32 33 35 37 37 39 39 41	
3 4 5	3.1 3.2 4.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.2 4.2.1 4.2.2 4.3 4.4	Zielsetzung und me Zielsetzung und me Zielsetzung Methodisches Vorg Werkstoffe und Str Stempelverfahren u Substratpräpar Stempelverfah Stempelverfah Additive Fertigung Druckplattenhu Additive Fertig Physikalische Gasp Schliffpräparation . Charakterisierungs	ethodisches Vorgehen	28 29 32 32 32 32 32 32 32 32 32 32 33 37 37 39 39 41 43	

	5.1.1	Rauheitsparameter und Strukturübertragungen43	3
	5.1.2	Haft- und Verbundeigenschaften mittels Ritztest44	1
	5.2 Erw	eiterte Charakterisierung der Probekörper45	5
	5.2.1	Eindringmodul45	5
	5.2.2	Kontaktwinkelmessung	5
	5.2.3	Aufwachsverhalten	5
	5.2.4	Auslagerungsversuche	5
	5.2.5	Eigenspannungsmessung47	7
	5.2.6	Ätzversuche47	1
6	Erg	ebnisse und Bewertung der Herstellungsmethoden48	3
	6.1 Ste	mpelverfahren auf Spritzguss PEEK48	3
	6.1.1	Vergleich der Strukturierung bei Raumtemperatur und bei 240 °C48	3
	6.1.2	Weiterführende Untersuchungen für die Strukturierung bei 240 °C60)
	6.1.2.1	Haftfestigkeit62	1
	6.1.2.2	Delaminationsverhalten	1
	6.1.2.3	Benetzungsverhalten72	2
	6.1.3	Zusammenfassung Stempelverfahren bei Raumtemperatur und bei 240 °C	3
	6.2 Stru	ukturiertes FDM PEEK	1
	6.2.1	Grundlegende Charakterisierung75	5
	6.2.1.1	Rauheitscharakterisierung	5
	6.2.1.2	Haftfestigkeit	5
	6.2.2	Erweiterte Charakterisierung87	7
	6.2.2.1	87 Benetzungsverhalten	7
	6.2.2.2	Delamination92	1
	6.2.3	Zusammenfassung strukturiertes FDM PEEK92	2
	6.3 Ver	gleich der mittels Stempelverfahren und mittels FDM erzeugten Schichtsysteme92	2
	6.4 Zus	ammenfassung zur osseointegrativ optimalen Oberfläche	9
7	Zus	ammenfassung und Ausblick101	L
	7.1 Zus	ammenfassung	1
	7.2 Aus	blick	1

Bildverzeichnis	. 106
Tabellenverzeichnis	. 111
Literaturverzeichnis	. 112
Anhang ARauheitswerte für Strukturierung mittels Stempel bei Raumtemperatur	. 124
Anhang BRauheitswerte für Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C	. 126

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials
ВМР	Knochenmorphogeneseproteinen
СаР	Calzium-Phosphat- Beschichtungen
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
срТі	Commercial pure Titan
DCMS	Direct Current Magnetron Sputter
DLC	Diamant like carbon
FDM	Fused Deposition Modeling
НА	Hydoxylapatit
HiPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputter
MBL	Maginal Bone Loss
OPS	Oxid-Polier-Suspension
PEEK	Polyetheretherketon
PVD	Physical vapour deposition
RT	Raumtermperatur
gTGF-β	Transforming Growth Factor beta
Ti6Al4V	Titan grade 5
TPS	Thermisches Plasmaspitzen
XRD	Röntgendiffraktion
XPS	Röntgenphotonenelektronenspektroskopie

Bezeichnung	Einheit	Bedeutung	
G	%	Kristallisationsrate	
Tg	°C, K	Glasübergangstemperatur	
T _m	°С <i>,</i> К	Schmelztemperatur	

Mw	g/mol	Molekulargewicht
γ_{sg}	N/m	Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase
γ_{ls}	N/m	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase
γ_{lg}	N/m	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
θ	0	Kontaktwinkel
θ_a	o	Fortschreitewinkel
$ heta_r$	o	Rückzugswinkel
$\Delta \theta_{hyst}$	o	Kontaktwinkelhysterese
$ heta_A$	0	Real auftretender Kontaktwinkel bei rauer Oberfläche
Lr	μm	Gesamte Messstrecke
Ln	μm	Der Abstand zum Startpunkt der gesamten Messstrecke Lr
λ_c	μm	Grenzwellenlänge
X_{S_i}	μm	Horizontale Profilelemente

1 Motivation

Die Anforderungen an knochenanbindende Implantate sind mit einer zunehmenden Alterung der Gesellschaft, aber auch mit einer Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von Implantaten gestiegen. Zum einen sollen Implantate schnell und zuverlässig mit dem umgebenden Gewebe fusionieren und damit eine schnelle Wiederbelastbarkeit und Herstellung der Funktionalität ermöglichen. Zum anderen sollen diese Implantate möglichst dauerhaft im Körper ihre Aufgabe erfüllen. Trotz jahrzehntelanger Forschung im Bereich der Implantologie kommt es immer noch zum Versagen von Implantaten sowohl in der ersten Einheilungsphase (bis zu einem Jahr nach der Implantation), als auch in den folgenden Jahren (Manor et al. 2009, Karl & Albrektsson 2017, Kotsias et al. 2017, Oh et al. 2020). Das hat vielfältige Ursachen. Während des Einbaus des Implantates in den Körper kann es zu einer Traumatisierung des umliegenden Gewebes kommen, was zu dessen Degradation führen kann. Auch das Thema Verunreinigung von Implantaten rückt zunehmend in den Fokus, insbesondere bei Dentalimplantaten, da neuere Erkenntnisse den Einfluss von Nano- und Mikroverunreinigungen als gravierend für den Implantaterfolg einstufen (Chouirfa et al. 2019). Das kann zu ungewollten Entzündungsprozessen oder für Dentalimplantate zu Periimplantitis (Entzündung des implantatumgebenden Knochengewebes) führen (Bruyn et al. 2017). Natürlich kommen auch gesundheitliche Aspekte, wie die genetische Disposition, Osteoporose und der individuelle Lebenswandel hinzu. Ein Langzeitaspekt, der sich nachteilig auf die Einbettung des Implantates in Knochenmasse auswirken kann, ist das sogenannte "stress shielding". Aufgrund von nicht knochenähnlichen mechanischen Eigenschaften, zum Beispiel einer höheren Steifigkeit des Implantates, kommt es zu einer Umleitung der Last über das Implantat statt über den Knochen. Dies kann eine Dichtereduktion des Knochenmaterials zur Folge haben, aber auch eine Abnahme der Knochenmasse um das Implantat und die damit einhergehende Lockerung der Verbindung zwischen Knochen und Implantat (Forst 1993, Chou et al. 2015, Karl & Albrektsson 2017, Schliemann et al. 2017).

Aus diesen Gründen wird weiter an Verbesserungen des Implantatdesigns geforscht (Albrektsson & Wennerberg 2019, Nicolas-Silvente et al. 2020). Dabei sind verschiedene interdisziplinäre Schwerpunkte vorhanden, die zusammenspielen und nach Möglichkeit übergreifend betrachtet werden sollten.

Medizinische Aspekte:

- Operationsmethoden und Handhabbarkeit
- Einheilungsverhalten und Langzeitstabilität
- Komplikationsminimierung

Biologische Aspekte:

- Zellentwicklung über in vitro (Untersuchungen mit Zellen) und in vivo (Untersuchungen in Lebendorganismen) Untersuchungen
- Verständnis über das komplexe Zusammenspiel der Umwandlung von Stammzellen in Knochengewebe über Zelldifferenzierung und Entzündungsprozesse

Technische Aspekte:

- Implantatwerkstoffe
- Herstellungsmethoden
- Patientenspezifische Individualisierung

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf den technischen Aspekten. Viele Forschungsthemen in diesem Bereich beschäftigen sich hierbei mit dem optimalen Aufbau eines knochenanbindenden Implantates. Zum einen ist dies durch neue Technologien, wie die additive Fertigung und die damit einhergehenden zusätzlichen Möglichkeiten bedingt, zum andern auch durch das immer noch unzureichende Verständnis von Zusammenspiel von Knochen und Implantat (Wennerberg et al. 2015, Honigmann et al. 2018, Albrektsson & Wennerberg 2019, Wang et al. 2020).

Wie bereits beschrieben spielen hierbei zwei Kernpunkte eine Rolle. Der erste Aspekt ist das möglichst schnelle Anwachsen im Körper, also eine kurze Einheilungsphase. Dabei kann die Lebensqualität des Patienten umso schneller wiederhergestellt werden, je schneller das Implantat in den Körper integriert ist. Der andere Aspekt ist die Langzeitbeständigkeit, also die Frage, wie lange im Körper des Menschen das Implantat seine Aufgabe erfüllt. Hierbei sind zum einen die Eigenschaften des Implantates selbst, wie Dauerfestigkeit, fehlende Degradation und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische oder sonstige Veränderungen, entscheidend. Zum anderen ist auch eine sehr gute und dauerhafte Einbindung des Implantates in den Körper notwendig, was sich darin ausdrückt, dass keine Bewegung oder Verlagerung des Implantates sowie keine Entzündung oder Abstoßung auftritt. Für letzteres, aber auch für eine Verkürzung der Einheilungsphase ist insbesondere die Oberfläche mit ihren chemisch-physikalischen, aber auch topographischen Eigenschaften entscheidend. Hierbei stehen die Hydrophilizität und die Oberflächenrauheit über die Angabe des arithmetischen Mittelwerts Ra im Fokus (Wintermantel & Ha 2009, Wennerberg et al. 2015, Bruyn et al. 2017, Albrektsson & Wennerberg 2019, Scarano et al. 2021). Neben dem makroskopischen Design, kommt es also auf den richtigen Grundwerkstoff kombiniert mit den optimalen Oberflächeneigenschaften an.

Im Hinblick auf die Problematik des "stress shieldings" und den damit einhergehenden Gefahren ist der biokompatible Thermoplast Polyetheretherketon (PEEK) ein vielversprechender Werkstoff. Titan als bereits vielfach eingesetzter Implantatwerkstoff bietet sehr gute Oberflächeneigenschaften, welche eine Knochenanbindung, also eine Osteoinduktion, fördern und zu einer guten Knochen-Implantat-Verbindung, der sogenannten Osseointegration, führen kann. Zudem ist eine radiologische Überwachung des Implantaterfolges bei Volltitanimplantaten durch Artefaktbildung erschwert (Mayor 2015, Sutter & Dietrich 2016). Um eine schnelle Einheilung, aber auch eine langzeitige Beständigkeit der Implantat-Knochenverbindung zu gewährleisten, ist also eine Kombination beider Werkstoffe optimal. Dabei existieren bereits Methoden PEEK zu funktionalisieren. Deren Schwerpunkt liegt aktuell aber vorwiegend auf der physikalisch-chemischen Seite. Außerdem gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Oberflächen von Titanimplantaten osseointegrativ zu modifizieren. Eine Kombination aus beiden ist jedoch kaum untersucht.

Eine umfassende Arbeit am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe an der TU Darmstadt hat sich bereits mit der Titanisierung von PEEK mit einer Titan-Titanoxid-Beschichtung beschäftigt und grundlegende Überprüfungen zum funktionellen Einsatz dieser Materialkombination für Wirbelsäulenimplantate durchgeführt. Diese vielversprechenden Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) Titan mit einer guten Haftfestigkeit auf PEEK zu applizieren (König 2019). Aber neben der Kombination aus PEEK und Titan, also der optimalen Einstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberfläche, gilt es, die topographischen Eigenschaften der Oberfläche zu optimieren (Scarano et al. 2021). Für das wissenschaftliche Verständnis über die Wirksamkeit der verschiedenen Maßnahmen ist das umfassende und detaillierte Beschreiben des Oberflächenzustandes unerlässlich, findet aktuell jedoch nicht in ausreichender Form statt (Wennerberg et al. 2015, Bruyn et al. 2017).

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode, um mindestens gleiche Oberflächeneigenschaften auf PEEK zu erzeugen, wie sie bereits für im Einsatz befindliche Volltitanimplantate eingestellt werden. Hierdurch lassen sich die Vorteile beider Werkstoffe gezielt kombinieren. Dadurch ist es möglich, nicht nur das Einheilungsverhalten, sondern auch die Langzeitbeständigkeit und damit einen Nachteil von Volltitanimplantaten zu verbessern.

2 Stand der Wissenschaft

2.1 Biomedizin und Implantologie

Jahrzehntelange Forschung hat zu einer starken Verbesserung von dauerhaft eingesetzten knochenanbindenden Implantaten geführt. Leider kommt es aber immer noch zum Versagen von Implantaten (Liu et al. 2020). Dafür gibt es vielfältige Ursachen: Neben chirurgischen Aspekten, wie Beispiel nachhaltigen Beschädigung von Knochengewebe, zum der können auch entzündungsbedingte Ursachen oder Autoimmunreaktionen ursächlich sein, sowie das schlichte Versagen des Implantatbauteiles (Peivandi et al. 2013). Ein weiterer Aspekt ist die zum Teil schlechte Knochenqualität, bedingt durch das zunehmend hohe Alter von Patienten. Aber auch Entzündungsreaktionen, zum Beispiel Periimplantitis bei Dentalimplantaten, können zum Versagen führen.

Als eine Hauptursache für das Versagen gilt jedoch die unzureichende Anbindung der Implantatoberfläche an den Knochen (Adell et al. 1981, Manor et al. 2009, Wennerberg et al. 2015, Oh et al. 2020). Ziel des Implantateinbaus ist eine Osseointegration, also das Entstehen eines direkten Verbunds von Implantatoberfläche und umgebendem Knochengewebe. Dies bedeutet, dass es zur Bildung von Knochengewebe direkt um das Implantat kommt, ohne dass fibröses Gewebe auf der Knochen-Implantat-Grenzfläche wächst. Im Vergleich dazu beschreibt die Osteoinduktion die Stimulation der Entwicklung der pluripotenten Zellen, also von Zellen, die zu jedem Zelltyp differenzieren können, hin zu knochenbildenden Zellen. Die Osteokonduktion bezeichnet wiederum das Knochenwachstum auf der Oberfläche eines Implantates. Nach der Implantation wird zwischen der ersten Einheilungszeit des Implantates in den Knochenverbund (< 1 Jahr) und dem dauerhaften, belastbaren und damit direkten Knochenverbund zum Implantat (> 1 Jahr) unterschieden (Albrektsson & Johansson 2001).

Eine Gefährdung einer entstandenen Knochenimplantat-Verbindung ist auch die Knochendichtereduktion, das "stress shielding", durch die Spannungsabschirmung über das Implantat (Ridzwan et al. 2007, Chou et al. 2015, Schliemann et al. 2017). Hierbei kommt es aufgrund von Beanspruchungsumleitung weg vom Knochen, hin auf das Implantat, zu einer verringerten Belastung des Knochens (Wolff´sches Gesetz). Das kann über einen längeren Zeitraum betrachtet zur Knochenbrückenrückbildung führen, welche nach einer Überbelastung wiederum ein Versagen der Knochen-Implantat-Verbindung zur Folge hat. (Ridzwan et al. 2007, Bruyn et al. 2017)

Somit sind zwei Kernziele der knochenanbindenden, dauerhaft eingesetzten Implantate unter Berücksichtigung der Zeit:

- 1. Schnelle Knochenneubildung direkt auf der Implantatoberfläche (<1 Jahr)
- 2. Dauerhafte, stabile Verbindung zwischen Implantat und Knochen (>1 Jahr)

Daraus lassen sich zwei Kernanforderungen an Implantate ableiten:

- 1. Osteoinduktiv wirkende Implantatoberfläche, die die Knochenneubildung unterstützt und zur Osseointegration führt.
- 2. Oberflächen- und Volumeneigenschaften, die die Knochenbrücke zwischen Implantat und umgebendem Knochengewebe erhalten.

Es steht eine Vielzahl von biokompatiblen Werkstoffen zur Verfügung, welche im Hinblick auf die genannten Zielmerkmale von Implantaten im Folgenden betrachtet werden.

2.2 Werkstoffe

Im Bereich der Implantologie werden verschiedenste Werkstoffe in Hinblick auf ihre Biokompatibilität bewertet. Für die Anbindung zum Knochen sind insbesondere Metalle im Einsatz, vor allem bei Prothesen des totalen Gelenkersatzes, also Hüft-, Schulter- und Knieprothesen sowie bei Fixationselemente zur Stabilisierung von Frakturen. Als ein vielfach eingesetzter metallischer Werkstoff ist hierbei Titan aufgrund seiner sehr guten Biokompatibilität, dem sehr hohen Polarisationswiderstand und der sehr vitalen Gewebereaktionen auf seiner Oberfläche zu nennen (Wintermantel & Ha 2009). Alternativen dazu wie Glaskeramiken, Hydroxylapatitkeramiken und resorbierbare Trikalziumphosphatkeramiken erweisen sich zum Teil als problematisch im Hinblick auf die Festigkeit und Bruchstabilität (Strub 1994). Darüber hinaus sind zunehmend biokompatible Polymere im Einsatz, die vermehrt auch im Bereich der knochenanbindenden Implantate Verwendung finden. Hier ist insbesondere Polyetheretherketon (PEEK) zu nennen, ein teilkristalliner Thermoplast, der aktuell schon vielfach im Bereich der Wirbelsäule Einsatz findet.

2.2.1 Titan

Vollimplantate aus Titan werden heute wegen ihrer sehr guten Biokompatibilität, ihrer guten Knochenanbindung und guter Oberflächenbearbeitbarkeit eingesetzt (Le Guehennec et al. 2007). An Atmosphäre bzw. unter Kontakt mit Sauerstoff passiviert Titan zu einer Titandioxidschicht, welche zu einem der stabilsten Oxide zählt. Das führt zu einer sehr hohen chemischen Beständigkeit von Titan, auch in Körperflüssigkeiten (Wintermantel et al. 1999).

Für die Anwendung als Implantatwerkstoff wird Titan nach der American Society for Testing and Materials (ASTM) in Grade eingeteilt, wobei mit zunehmender Gradzahl die Reinheit abnimmt (12 Grade). Insbesondere Titan Grad 2 ist für die Anwendung im medizinischen Bereich im Einsatz. Dieser Werkstoff gilt als technisch rein und besitzt neben einer guten Korrosionsbeständigkeit eine Streckgrenze von 275 MPa und ein Elastizitätsmodul von 105 GPa (Peters 2010).

Wie schon zuvor erwähnt, hat Titan aufgrund seinen vom Knochen abweichenden mechanischen Eigenschaften, wie sein höheres Elastizitätsmodul eine gesteigerte Wahrscheinlichkeit zur Spannungsumleitung über das Implantat. Eine Verminderung der Belastung des Knochens führt nach dem Wolff`schen Gesetz zu einer Verringerung der Knochendichte, welche im schlimmsten Fall, zum Beispiel bei einer kurzzeitigen Überbelastung zum Versagen des Knochen führen kann, welcher das Implantat umlagert (Forst 1993, Mullender & Huiskes 1995). Neben den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Implantatmaterials spielt auch das makroskopische Implantatdesign, also die Form des Implantates eine Rolle bei dem Versagen von Titanimplantaten. Dabei sind einsatzortindividuell biomechanische Überlegungen notwendig (Frost 2004, Ridzwan et al. 2007).

Ein weiterer Nachteil von Titan und seinen Legierungen ist die Artefaktbildung bei radiologischen Untersuchungen, welche die exakte Positionierung mit radiologischer Hilfe, sowie die Überwachung der Einheilung des Implantats erschwert (Mayor 2015). Ursache hierfür ist die erhöhte Dichte sowie die paramagnetische Eigenschaft von Titan im Vergleich zum biologischem Gewebe (Sutter & Dietrich 2016).

2.2.2 Polyetheretherketon (PEEK)

PEEK ist aufgrund seiner hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften ein in vielen technischen Bereichen eingesetzter Werkstoff. Schon früh kam es zur Anwendung als Ersatz metallische Implantate für orthopädische oder traumatischen Anwendungen (Ma & Tang 2014). Besonderes im Bereich der Wirbelsäule findet PEEK bereits vielfach als Bandscheibenprothese (Cage-Implantat) Anwendung (Brantigan et al. 1994, Wintermantel & Ha 2009).

2.2.2.1 Morphologie

PEEK zählt zum den teilkristallinen Thermoplasten und hat die Summenstrukturformel C₁₉H₁₂O₃. Prozess- bzw. herstellungsbedingt variiert dabei der kristalline Anteil zwischen 30 % – 35 % (Kurtz & Devine 2007, Menges et al. 2014). Die charakteristische Struktur einer PEEK-Molekülkette ist dominiert von einem 125°-Bindungswinkel und der orthorhombischen Einheitszelle (Kurtz & Devine 2007). Die morphologische Struktur von PEEK, also der Ordnungszustand, hängt mit seiner Herstellung zusammen. Für das Verständnis von Material- und Oberflächeneigenschaften ist es notwendig, den übermolekularen Ordnungszustand, also Größe, Form und Verteilung der molekularen Nahordnungsbereiche in Betracht zu ziehen. PEEK als teilkristalliner Thermoplast verfügt über eine übergeordnete Struktur von Sphärolithen. In Abhängigkeit des Erstarrungsprozesses kommt es zur Bildung einer Überstruktur, in Durchmessern von bis zu 0,1 mm, welche aus Lamellen bestehen. Bei Kompressionen oder auch schnellem Abkühlen kann es auch zum gerichteten Ausbilden von Strukturen kommen.



Abbildung 1: Skizze von Sphärolithen mit lamellaren Anteilen getrennt von amorphen Anteilen Die Lamellen bestehen aus kristallinen Anteilen mit der Dicke von I_c und amorphen Anteilen mit der Dicke von I_a (Olley et al. 1986, Sauer & Hsiao 1995)

Schmelze Keimbildung Ausgehend von der kommt es zur analog zum Sekundärkeimbildungsmechanismus bei kristallinem Material (Zhang & Zeng 1992). Beim Sphärolithwachstum kommt es zu Lamellenwachstum mit sporadischer dendritischer Verzweigung der Lamellen. Die Richtung der Molekülketten der Lamellen ist senkrecht zur Wachstumsrichtung der Sphärolithe und somit senkrecht zum Sphärolithradius. Die Richtung wird durch ein Temperaturgefälle bestimmt. Die Lamellendicke liegt in etwa bei 10 nm. Abhängig von der Kristallisationstemperatur lagern sich unterschiedlich viele solcher Lamellen zu Lamellen-Paketen zusammen. Die Sphärolithe wachsten dabei kugelförmig in die amorphe Umgebung hinein, bis sie aneinanderstoßen und somit polyedrische Strukturen bilden. Oberhalb der Glastemperatur kommt es nur zur Sekundärkristallisation oder Nachkristallisation. Bei letzterem kommt es zu einer Zunahme der Lamellendicke (Menges et al. 2014). (Abbildung 1)

Der Anteil der Phasen ist abhängig von Herstellungsprozess. Da der Temperaturgardient ortsabhängig variieren kann, ist es möglich, dass der Anteil der kristallinen Phase im Inneren von Bauteilen höher ist. Dies kann auch Auswirkungen auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften des Bauteils haben (Chu & Schultz 1990, Lustiger et al. 1990). Außerdem wurde gezeigt, dass abhängig von Temperaturgradienten, sowie von mechanischer Belastung eine richtungsabhängige Ausbildung der Lamellen vorliegen kann (Waddon et al. 1987). (Abbildung 2)



Abbildung 2: Gerichtete Ausbildung von Sphärolithen in Abhängigkeit von einem Temperaturgradienten und Grenzflächenbildung (Bonnet 2009)

Die Bestimmung des Anteils der kristallinen Phase lässt allein keine Aussage über die Größe der Sphärolithe, geschweige denn über deren Anordnung, zu. Hierbei ist die temperaturabhängige Kristallisationsrate G entscheidend, welche über die Keimbildungsrate in Abhängigkeit des Molekültransportes bestimmt wird. So kommt es bei größeren Temperaturdifferenzen zur Schmelztemperatur T_m zu einer Ausbildung von kleineren Sphärolithen (T_{1,1}), im Gegensatz dazu bei Temperaturen nahe T_m (T_{1,2}) zu größeren Sphärolithen auch wenn die Kristallisationsrate G₁ identisch ist. Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g findet keine Kristallisation statt. Abhängig von unterschiedlichen Molekulargewichten (M_{w1} < M_{w2}) kommt es zu verschieden Diffusionsgeschwindigkeiten, was unterschiedliche Kristallisationsraten zur Folge hat (Abbildung 3).



Abbildung 3: Temperaturabhängige Kristallisationsrate (Bonnet 2009)

2.2.2.2 Eigenschaften von PEEK

Die Struktur von PEEK mit orthorhombischen Einheitszellen führt aufgrund der Delokalisierung von höheren Orbitalelektronen über das gesamte Makromolekül zu einer hohen chemischen Beständigkeit. Dies führt dazu, dass PEEK sehr wenig reaktiv und weitestgehend resistent gegenüber chemischen, thermischen und bestrahlungsspezifischer Degradation ist (Kurtz & Devine 2007). Die chemische Stabilität ist ein großer Vorteil hinsichtlich der Beständigkeit des Implantats im Körper. Nachteilig ist jedoch die unterdrückte biologische Aktivität von PEEK, welche zum Beispiel ein direktes Anwachsen vom Implantat zum Kochen nicht unterstützt (Ma & Tang 2014).

Tabelle 1:Eigenschaften von PEEKKennwertQuelleGlasübergangstemperatur145 °C(Eyerer et al. 2008)Schmelztemperatur355 °C(Kurtz 2012a)Elastizitätsmodul3 - 4 GPa(Kurtz 2012a)Poisson Zahl0,36(Kurtz & Devine 2007)

Einige wichtige Kennwerte von PEEK sind im Folgenden tabellarisch zusammengefasst.

PEEK gilt aufgrund der chemischen Stabilität als sehr biokompatibel und kann vergleichsweise additivarm hergestellt werden (Williams et al. 1987). Außerdem ist PEEK resistent gegenüber Gammastrahlung und Elektronenstrahlen und gilt als strahlendurchlässig, was insbesondere bei der radiologischen Untersuchung während der Operation oder nach dem Einsetzen des Implantats von Bedeutung ist (Li et al. 1999). Zusätzlich kann, wie bereits erwähnt, "stress shielding" aufgrund der Reduktion der Biegesteifigkeit und höheren Biegefestigkeit im Vergleich zu metallischen Werkstoffen verhindert werden (Toth et al. 2006, Uhthoff et al. 2006). Die mechanischen Eigenschaften von PEEK werden im Allgemeinen als knochenähnlich eingestuft, was sich bspw. In einem ähnlichen Elastizitätsmodul äußert (Tabelle 1). Trotzdem gibt es Bestrebungen, PEEK mit beispielsweise mit Glasfasern oder Titanpartikeln zu verstärken, um das Anwendungsspektrum des Materials im Körper zu erweitern. Hierdurch könnten neben Wirbelimplantaten beispielsweise auch Hüftgelenksschäften und Osteosyntheseplatten ermöglicht werden (Brantigan et al. 2004, Wintermantel & Ha 2009, Li et al. 2017).

Ein zentraler Nachteil von PEEK für den Einsatz als Implantatwerkstoff ist der hohe inerte Charakter, welcher insbesondere aufgrund der daraus resultierenden mangelnden Anbindung an den Knochen adressiert werden muss. Im Vergleich von PEEK zu Titan wurde für PEEK geringere Proliferationsraten von Zellen aufgrund von zunehmenden hemmenden Effekten beobachtet (Zhao et al. 2012, D'Ercole et al. 2020). Daher ist ein intensives Feld der Forschung die Modifikation der PEEK-Oberfläche in Hinblick auf die Verbesserung der Anwachseigenschaften.

Stand der Wissenschaft

2.2.2.3 Modifikation der PEEK-Oberfläche

Für die Verbesserung der Anbindung von Knochen auf PEEK stehen zahlreiche Ansätze zur Verfügung (Mishra & Chowdhary 2019). Alle eint das Ziel, osseokonduktive oder osseointegrative Oberflächeneigenschaften auf PEEK zu erzeugen und somit den inerten Oberflächencharakter zu umgehen. Zu unterscheiden sind dabei zwei Ansätze. Zum einen gibt es die Möglichkeit subtrahierend zu arbeiten, also Teile der Oberfläche abzutragen, um zum Beispiel gezielt die Oberflächenenergie oder Porigkeit zu verändern (Ha et al. 1997, Li et al. 2017). Häufiger werden jedoch auftragende Methoden, also Beschichtungen in Betracht gezogen, da hier eine dauerhafte chemische und physikalische Veränderung der Oberfläche möglich ist (Williams et al. 1987, Abu Bakar et al. 2003, Yao et al. 2007, Zhang et al. 2011, Devine et al. 2013, Najeeb et al. 2015).

Eine häufig angewandte auftragende Methode ist der Einsatz von Hydroxylapatit (HA). Hydroxylapatit kann zu den Biomineralien gezählt werden, da es u.a. zu 40 % Bestandteil des Knochens ist. Das Material ist biokompatibel und kann in der medizinischen Anwendung das Knochenwachstum fördern. Viele Untersuchungen beschäftigen sich daher mit der Applikation von Hydroxylapatit auf PEEK (Ha et al. 1997, Tan et al. 2003, Yu et al. 2005). Als ein weiterer Vorteil von wurden HA-PEEK Kompositen auch die Festigkeitssteigerung für Hochbeanspruchungsanwendungen untersucht. Diese konnte jedoch aufgrund der schlechten Anbindung des Hydroxylapatits an den Knochen oft nicht dauerhaft erreicht werden. Im Mittelpunkt der Forschung steht neben der Vermeidung des Herausbrechens von HA-Partikeln auch die Optimierung der Hydroxylapatit -Konzentration für die Anwendung in spezifischen orthopädischen Bereichen (Kurtz & Devine 2007, Wintermantel & Ha 2009).

Verschiedene Studien untersuchen die Funktionalisierung von PEEK mit Titan. Dabei zeigt sich im direkten Vergleich zwischen Titan und PEEK eine Verbesserung der Benetzbarkeit, eine Verbesserung der Proliferationsrate der Zellen in vitro und in Tierversuchen in vivo eine deutliche Verbesserung des Knochen-Implantat-Kontaktes (Cook & Rust-Dawicki 1995, Yao et al. 2007, Devine et al. 2013).

So wurde zum Beispiel der Knochen-Implantat-Kontakt mittels der Beschichtung von PEEK mit Titan mittels Elektronenstrahl-Verdampfung (EB-PVD) untersucht (Han et al. 2010). Hier konnten im Vergleich von unbeschichteten zu beschichten PEEK in vitro und in vivo Ergebnisse höhere Differenzierungsraten von Zellen und ein verbesserter Kontakt von Knochen und Implantat erzielt werden. In vitro Studien anderer Autoren vergleichen pures sowie kohlefaserverstärktes PEEK mit poliertem (Ra = 0,2 μ m) und rauem (Ra = 0,5 μ m) Titan und konnten keine Veränderungen der humanen Osteoblastenreaktion messen (Sagomonyants et al. 2008). Pures PEEK, mittels PVD beschichtetes PEEK und mittels Vakuumplasmaspritzen beschichtetes PEEK wurde ebenfalls untersucht. Letzteres zeigte die besten Knochenzellentwicklungen an der Oberfläche, hatte aber auch die größte Rauheit von Ra = 3,2 μ m. Für die mittels PVD funktionalisierte Oberfläche wurden

hingegen nur sehr kleine Rauheitswerte von 0,6 μ m für Ra erzeugt. Eine Diskussion der Ergebnisse anhand von Rauheitswerten wurde nicht vorgenommen (Devine et al. 2013).

In einer klinischen Studie wurden im Vergleich zu Volltitanimplantaten für Halswirbel nur anteilig mit Titan beschichtete PEEK Cages nach 18 Monaten an 50 Patienten untersucht und nicht als vorteilhafter beschrieben. Die Autoren schlussfolgern, dass vollständig beschichtete PEEK Implantate noch zu überprüfen seien (Kotsias et al. 2017). Eine andere klinische Studie findet nur geringe Hinweise für ein besseres funktionelles und radiografisches Verhalten von Titan Cages im Vergleich zu PEEK Cages. Es wird aber auch darauf hingewiesen, dass die Datenlage mehr belastbarere Studien braucht (Li et al. 2016).

Eine Untersuchung der Funktionalisierbarkeit von PEEK mittels Titan mit Hilfe von PVD wurde bereits am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe der TU Darmstadt vorgenommen. Dabei standen die Prozessparameter im Vordergrund, welche die Beschichtbarkeit bei möglichst niedrigen Prozesstemperaturen gewährleistet. Es wurden aber auch die Hafteigenschaften der Beschichtung mittels kombinierter Argon-Sauerstoff-Plasmaätzung vor der Beschichtung verbessert. Hier konnte bereits gezeigt werden, dass die Benetzbarkeit über eine PVD-Beschichtung stark verbessert wird (Kontaktwinkel mit Wasser <3° für etwa 3 Stunden). Zusätzlich wurde eine tribologische Optimierung der Schicht mittels Niob vorgenommen und die Möglichkeit der zusätzlichen Nanofunktionalisierung mit Zinkioneninseln auf der Titanoberfläche aufgezeigt. Bei letzterem konnte über verschiedene Beschichtungsparameter eine optimierte Ionenabgabe in körpernaher Flüssigkeit erreicht werden. Diese Studie zeigt das große Potenzial von PVD-Funktionalisierungen von PEEK auf Titanbasis im Hinblick auf osseointegrative Oberflächeneigenschaften. (König 2019)

Bei all den beschriebenen Methoden steht insbesondere die chemische und physikalische Veränderung der Oberfläche im Hinblick auf die Osseointegration im Fokus. Die Topographie spielt eine untergeordnete Rolle und wird im besten Fall lediglich dokumentiert. Es wurde bisher höchstens eine prozessbedingte topographische Nanofunktionalisierung untersucht (Yao et al. 2007).

2.2.2.4 Additive Fertigung

Standardmäßig ist aktuell eine Herstellung von PEEK-Formteilen mittels Spritzguss. Seit einigen Jahren wird aber auch zunehmend an der Herstellung von PEEK-Bauteilen mittels additiver Fertigungsprozesse geforscht (Zhai et al. 2014, Yang et al. 2017, Jeng & Chen 2020, Wang et al. 2020). Die Vorteile sind dabei vielfältig. So ist es möglich patientenspezifische Implantate herzustellen, um formindividuelle Lösungen anbieten zu können. Unterstützend können dabei über die Computertomographie patientenindividuelle anatomische Modelle erstellt werden, welche eine verbesserte Passfähigkeit aufweisen. Der schichtweise Aufbau der Produkte erlaubt hohe Freiheitsgrade in der Herstellung von komplexen und hybriden Strukturen (Honigmann et al. 2018).

Häufig wird zur Herstellung von PEEK die extrusionsbasierte additive Fertigung, wie das fused deposition modeling (FDM) Verfahren verwendet. Von großem Interesse sind die mechanischen Eigenschaften, welche durch die Prozessparameter bei der Fertigung stark beeinflusst werden können und mittels mechanisch-technologischer Untersuchungen bestimmt werden. Kritische Faktoren für ein erfolgreiches, kontinuierliches Drucken ist das Hochtemperatur-Extrusionskopfdesign sowie das Umgebungstemperaturmanagement, um eine kontinuierliches Materialfördern ohne Düsenverstopfen oder Materialdegradation zu erreichen. Eine gute Schichthaftung und eine minimale Verzehrung aufgrund der Abkühl- und Hafteigenschaften für die erste Schicht ist eine Voraussetzung für den erfolgreichen Druckprozess. Polymerdegradation, Verzug und Wölbungen, Delamination und Lufteinschlüsse sind häufig auftretende Fehler im Bauteil. Als ein wichtiger Einflussfaktor auf die resultierenden Materialeigenschaften, aber auch der gegebenenfalls zu funktionalisierenden Grenzfläche, des Bauteils ist die Kristallinität zu nennen. Der Kristallisationsgrad wird von der thermischen Historie des Bauteils sowie von der Abkühlrate bestimmt. Farbschwankungen können Hinweise auf eine heterogene Verteilung der Kristallinität geben. So können beispielsweise dunklere Anteile des Bauteils, welche vermehrt amorph sind über Tempern eliminiert werden. Der Anteil des Kristallisationsgrades hat dabei keine Aussage über die Größe oder Form der Sphärolithe (Kapitel 2.2.2.1) (Kurtz 2012b).

Seit 2015 gibt es vermehrt Forschung, die den Einsatz von additiv gefertigtem PEEK als Implantatwerkstoff untersuchen. Hier sind die Herausforderungen biokompatibles PEEK zu verarbeiten, welches auch für den dauerhaften Einsatz im Körper verwendet werden kann (Vaezi & Yang 2015, Yang et al. 2017, Honigmann et al. 2018). Von großem Interesse sind dabei meist die mechanischen Eigenschaften additiv gefertigter PEEK Implantate (Vaezi & Yang 2015, Wang et al. 2020). Aktuell aber nur wenig untersucht ist die Oberflächenmodifikation von additiv gefertigtem PEEK, was aber wie bereits beschrieben essenziell für den Erfolg des Implantats in Hinblick auf die Verknüpfung zum Knochen hin ist.

2.3 Physikalische Gasphasenabscheidung

Für die Kunststoffmetallisierung kommen im Allgemeinen verschiedene Verfahren in Frage. Neben der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) unterscheidet man noch das thermische Plasmaspitzen (TPS), Sol-Gel Verfahren oder das Galvanisieren. PVD (Sputterdeposition oder thermisches Verdampfen) ist aufgrund der Möglichkeit, bei moderat niedrigen Temperaturen zu beschichten, ebenfalls ein sehr vielversprechendes Verfahren. Außerdem können mit diesem Verfahren vergleichsweise umweltfreundlich verschiedenste Substratmaterialien beschichtet werden. Ein weiterer Vorteil ist die für diese Untersuchungen hier sehr relevante extreme Konturtreue.

Ein PVD-Verfahren, welches für diese Arbeit verwendet wurde, ist das Magnetron Sputtern. Dabei wird mittels ionisiertem Prozessgas das Beschichtungsmaterial aus dem sogenannten Target herausgeschlagen. Die im Plasma enthaltenen geladenen Teilchen werden über ein starkes Magnetfeld dabei auf einer Kreisbahn über dem Target gehalten, sodass die Ionisationsrate erhöht ist. Dadurch kann nicht nur ein niedriger Prozessdruck erreicht werden, sondern auch die Sputterrate erhöht werden, was wiederum eine erhöhte kinetische Energie der Sputterteilchen mit sich bringt. Über eine Spannungsdifferenz zwischen Target und Substrathalter werden die abgesputterten Teilchen hin zum Substrat beschleunigt. (Mattox 2010, Lundin & Sarakinos 2012)

Das Schichtwachstum ist von verschieden Prozess- und Werkstoffparametern stark beeinflusst. Die Oberflächen- und die Volumendiffusion sind hierbei dominante atomare Prozesse für die Dünnschichtentwicklung. Die Schichtentwicklung lässt sich in mehrere Schritte einteilen: Nukleation, Inselwachstum und Koaleszenz von Inseln, Entwicklung einer kontinuierlichen Struktur und Schichtaufbau, bestehend aus Nukleation, Kristallwachstum und Kornwachstum (Barna & Adamik 1998).

Bei amorphen Substraten oder Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien ist die erste Inselbildung im Allgemeinen statistisch gleichverteilt. Beim Kristallwachstum ist die dominierende Triebkraft die Verminderung der Interfaceenergie zwischen Substrat und Kristall. Die Kristalle können hier unterschiedlich schnell auf der Oberfläche wachsen und konkurrieren, woraus sich eine schichtdickenabhängige Morphologie und Textur entwickelt. Bei einer zu niedrigen Substrattemperatur ist die Korngrößenmigration vernachlässigbar. Daher kommt es hierbei zu einer statistischen Verteilung kleinerer Körner korrespondierend zur Nukleationsdichte. Anschließend werden V-förmige Körner mit der bevorzugten Orientierung von Kristallen, sowie kolumnare mit nahezu einheitlicher Kristallorientierung ausgebildet. Strukturen Verschiedene Strukturzonenmodelle zeigen die Abhängigkeiten der mittels Sputter-Technologie erzeugten Schichten von der Substrattemperatur, dem Prozessdruck, der Biasspannung und den thermischen Eigenschaften auf dem Substrat an. (Andreeta 2012)

Als häufiger Nachteil für die PVD-Beschichtungstechnologie wird die Defektausbildung gesehen. Verschiedene Reinigungsprozesse, aber auch eine immer weitere Verbesserung der Beschichtungsparameter, zum Beispiel der Bias-Spannung werden eingesetzt um solchen prozessoder substratbedingten Fehlstellen entgegenzuwirken (Guenther 1981, Brett et al. 1992, Vetter et al. 2003, Panjan et al. 2009, Gselman et al. 2012, Panjan et al. 2012). Als weitere Quelle für eine höhere Defektbildung von PVD-Schichten werden nicht glatte Substratoberflächen angesehen. Denn für raue Substrate gelten hervorstehende Unebenheiten, zum Beispiel in Form von Rauheitsspitzen, als Initiatoren für sogenannte nudulare Defekte oder Nodule. Diese können auch wegen Fremdpartikeln am Schichtgrund oder während der Beschichtung im Allgemeinen auftreten. Hierbei kommt es zu einer Ausbildung eines umgedrehten Kegels, welcher eine sphärische Oberflächentopographie aufweist (Spalvins & Brainard 1974, Guenther 1981, Brett et al. 1992, Panjan et al. 2013).

2.4 Oberflächeneigenschaften knochenanbindender Implantate

Im Allgemeinen kann man die relevanten Oberflächeneigenschaften von Implantatwerkstoffen in mechanische, chemisch-physikalische und topographische Oberflächeneigenschaften einteilen. Hierbei ist natürlich zu beachten, dass sich diese Eigenschaften gegenseitig beeinflussen und nicht zwangsläufig separat betrachtet werden können (Albrektsson & Wennerberg 2004). Mechanische sowie chemisch-physikalische Eigenschaften werden vor allem vom verwendeten Werkstoff, aber auch dem Herstellungsprozess des Produktes beeinflusst. Die aktuelle Forschung von Implantatoberflächeneigenschaften, da diesen ein hoher Einflussfaktor im Hinblick auf die Zellentwicklung zugeschrieben wird (Kieswetter et al. 1996, Lang & Jepsen 2009, Wennerberg et al. 2015, Liu et al. 2019). Daher soll im Folgenden der Fokus auf diese beiden Eigenschaftsfelder gelegt werden.

2.4.1 Chemische und physikalische Oberflächeneigenschaften

Einen entscheidenden Einfluss auf die physikalisch-chemischen Oberflächeneigenschaften hat der verwendete Beschichtungswerkstoff (Kapitel 2.2). Neben der Biokompatibilität spielen hierbei Korrosionseigenschaften sowie Passivschichten eine Rolle. Aber sehr inerte Materialien wie PEEK sind nicht zwangsläufig förderlich für die gezielte knochenanbindende Entwicklung von Zellen, trotz hoher Biokompatibilität. Ein direkter Vergleich zwischen PEEK und technisch reinem Titan (cp Ti) zeigte mit humanen Osteoblasten ähnlichen Zellen, dass bei PEEK eine geringere Proliferationsrate, aufgrund gesteigerter Hemmung von mRNA Prozessen, vorliegt, obwohl beide Werkstoffe als biokompatibel gelten (Zhao et al. 2012). Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Diffusion oder Permeation von ungewünschten Ionen oder Stoffen aus dem Implantat in das umliegende Gewebe. Hier kann es kurz- oder langfristig zu toxischem Verhalten kommen. Dieser Effekt kann aber auch für ein gezieltes Unterstützen der Knochenentwicklung genutzt werden, zum Beispiel im Zusammenhang mit bioaktiven Oberflächen (Wintermantel & Ha 2009). Hierbei wird von Nanofunktionalisierung oder bioaktiven Oberflächen gesprochen. Neben biologischen Wachstumsfaktoren, wie Knochenmorphogeneseproteinen (BMP) oder dem transforming growth factor beta (TGF- β), werden auch gezielt Metallionen eingesetzt, welche eine osteoinduktive Wirkung haben können (Lim et al. 2010, Sun et al. 2016). So ist es möglich mittels definierter lonenabgabe gezielt die Blutgefäßbildung zu fördern, aber auch die Ossifikation, also die Knochenneubildung, zu unterstützen (Borovanský & Riley 1989, Ingle et al. 2014, Pauksch et al. 2014).

Als ein weiteres wichtiges Merkmal ist die Oberflächenenergie zu nennen. Die Oberflächenenergie ist ein Maß für die Energie, die notwendig ist, um eine chemische Verbindung aufzubrechen. Insbesondere hat die Ladung und die Benetzbarkeit Einfluss auf die Knochenheilung (Wennerberg et al. 2015, Scarano et al. 2021). Im Zusammenhang mit der Osseointegration wird häufig von notwendigen hydrophilen oder sogar von superhydrophilen Eigenschaften gesprochen. Hierbei ist

davon auszugehen, dass eine sehr gute Benetzungsfähigkeit mit Wasser auch eine sehr gute Benetzung von Körperflüssigkeiten impliziert und damit das Anbinden der Knochen an die Implantatoberfläche gefördert ist (Rupp et al. 2006, Kurtz 2012, Wennerberg et al. 2015).

Eine Messmethode für die Oberflächenenergie ist die Bestimmung des Kontaktwinkels. Hierbei wird zwischen verschiedenen Verfahren unterschieden. Das bekannteste ist das statische Verfahren des liegenden Tropfens ("sessile drop"). Hierbei wird ein definiertes Tropfenvolumen einer Flüssigkeit, zum Beispiel Wasser, auf die zu untersuchende Oberflächen aufgebracht und der Winkel zwischen Oberfläche und Wasser gemessen. Bei Winkeln kleiner als 90° wird von einem hydrophilem Verhalten gesprochen. Verschiedene Vorbehandlungen können den Kontaktwinkel weiter beeinflussen. So ist zum Beispiel eine Plasmavorbehandlung einer Oberfläche möglich, um eine hydrophile oder sogar superhydrophile Oberfläche (Kontaktwinkel < 3°) zu erzeugen. Dieser Zustand ist jedoch häufig nur temporär, da es zu einer Sättigung der Bindungszustände aus dem Atmosphäre kommt. (Abbildung 4)



Abbildung 4: Kontaktwinkel von Wasser θ mit einer Oberfläche im Verfahren des liegenden Tropfens

Hierbei kann mittels der Young'schen Gleichung die Oberflächenenergie in Zusammenhang zum Kontaktwinkel gebracht werden (Abbildung 4, Formel 1)(DIN 55660-1:2011-12):

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \tag{1}$$

 γ_{sg} : Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase

 γ_{ls} : Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase

 γ_{lg} : Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase

θ : Kontaktwinkel

Eine Möglichkeit, mit Hilfe des Verfahrens des liegenden Tropfens die Oberflächenenergie zu bestimmen, ist die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaeble (OWRK-Methode). Zum Einsatz kommen mehrere Flüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersen Anteilen, deren Kontaktwinkel mit der Oberfläche zur Berechnung herangezogen werden können. Der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie summiert sich dabei auf. Der polare Anteil entspricht der nicht kovalenten Wechselwirkung, wie sie unter anderem bei Molekülen mit einem Dipolmoment auftreten (zum Beispiel Wasser). Der disperse Anteil entspricht wiederum den Wechselwirkungen, welche auf den lokalen Schwankungen der Elektronendichte im Molekül beruhen.

Das Verfahren des liegenden Tropfens ist zwar eine gute Methode, um vergleichsweise einfach die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit zu bewerten. Allerdings kann es zu hohen Schwankungen der erzielten Messergebnisse kommen. Reale Oberflächen sind oft heterogen, was eine größere Variation der Ergebnisse zur Folge haben kann. Hierbei kann sowohl die die chemische Heterogenität aber auch die Oberflächenrauheit relevant sein. Daher ist das Verfahren zur Messung des dynamischen Kontaktwinkels eine anerkannte Alternative, um solche Oberflächen umfassender zu charakterisieren. Breitet sich eine Flüssigkeit über eine noch unbenetzte Oberfläche aus, kommt es zur Ausbildung eines maximalen Kontaktwinkels an der Dreiphasen-Kontaktlinie. Dieser wird als Fortschreitewinkel ("advancing angle") θ_a bezeichnet. Ergänzend dazu spricht man von dem Rückzugswinkel ("receding angle") θ_r als minimalen Kontaktwinkel, welche bei einer Volumenabnahme auftritt oder auf einer bereits benetzten Oberfläche das Flüssigkeitsvolumen abnimmt. Die Differenz aus beiden Kontaktwinkeln entspricht der der Kontaktwinkelhysterese (Grundke et al. 2015) ($\Delta \theta_{hyst}$, Formel 2).

$$\Delta \theta_{hyst} = \theta_a - \theta_r \tag{2}$$

Eine reale Oberfläche ist jedoch niemals ideal glatt. Vielmehr wird im Bereich der Implantologie eine aufgeraute Oberfläche bevorzugt. Daher ist es insbesondere von Interesse, den Kontaktwinkel von Wasser mit rauen Oberflächen zu betrachten. Wenzel hat zuerst den Zusammenhang zwischen Oberflächenrauheit und Kontaktwinkel untersucht und den sogenannten Rauheitsfaktor eingeführt. Dieser entspricht dem Verhältnis von geometrischer und realer Fläche. So sagte Wenzel voraus, dass der Kontaktwinkel mit der Rauheit anstieg, wenn der Kontaktwinkel größer als 90° auf einer glatten Oberfläche ist. Für Kontaktwinkel kleiner 90° auf einer glatten Oberfläche wird hingegen der Kontaktwinkel mit zunehmender Rauheit abfallen (Wenzel 1936).

Im Folgenden werden Studien aufgeführt, welche den Zusammenhang zwischen den Rauheiten und Oberflächenmodifikationen von Titanimplantatoberflächen auf den Kontaktwinkel mit Wasser untersuchen.

Mit Hilfe von Wenzels Methode kann die Abweichung des Kontaktwinkel, beschreiben über einen tatsächlich an der Oberfläche auftretenden Kontaktwinkel θ_A (A für apperent), in Abhängigkeit der Oberflächenrauheit für verschiedene Materialien untersucht werden. So konnte für die Titanlegierung Ti6Al4V, welche als Implantatmaterial ebenfalls zum Einsatz kommt, ein eher abnehmender Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser bei einer Zunahme der Rauheit und für Polymethylmethacrylat (PMMA), welche vergleichbare Oberflächeneigenschaften wie PEEK besitzt,

ebenfalls zuerst eine Abnahme und dann eine leichte Zunahme des Kontaktwinkels gemessen werden. (Abbildung 5) (Kubiak et al. 2011)



Abbildung 5: Tatsächlicher Kontaktwinkel mit Wasser für a) Ti6Al4V und b) PMMA bei zunehmender Rauheit Ra (Kubiak et al. 2011)

Andere Untersuchungen der Hysterese an hydrophoben Oberflächen für selbstreinigende, abperlende Oberflächen zeigen, dass der Fortschreitekontaktwinkel θ_a mit zunehmender Rauheit zunimmt, der Rückzugswinkel jedoch erst ab- und dann zunimmt. Vergleichend dazu nimmt der Fortschreitekontaktwinkel für hydrophile Oberflächen bei zunehmender Rauheit erst zu und dann wieder ab, während der Rückzugswinkel nur abnimmt (Grundke et al. 2015).

Untersuchungen an unterschiedlich stark elektroerodierten Titan "Grade 1" Proben mit einer Konfiguration aus zwei Flüssigphasen konnten in Zusammenhang mit unterschiedlichen Reinigungsmethoden eine unterschiedlich starke Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Rauheit messen. Für eine Reinigung mit Wasser und einem anschließenden Trocknen unter Stickstoff (Type 0) wurde keine Rauheitsabhängigkeit gemessen, jedoch ein insgesamt hoher Kontaktwinkel von ca. 150°. Für den Reinigung in drei verschiedenen Ultraschallbädern vorgenommen. Hier wurde jedoch noch eine Reinigung in drei verschiedenen Ultraschallbädern vorgenommen. Hier wurde bereits ein stärkerer Einfluss der Rauheit auf den Kontaktwinkel beobachtet. Insbesondere die abschließende Reinigung Type 2 mit gegenüber Type I zusätzlicher Reinigung mittels Argonplasma hat zu einer Zunahme des Kontaktwinkels mit zunehmender Rauheit geführt. Für osseointegrativ relevante Rauheiten konnte nur für die Reinigung nach Type II ein vergleichsweise kleiner Kontaktwinkel zwischen 45° und 85° gemessen werden (Abbildung 6) (Giljean et al. 2011). Hier zeigt sich, dass neben einer topographischen Rauheit ein großer Einfluss auf den Kontaktwinkel über die Nachbehandlung auftreten kann. Ein kleiner Kontaktwinkel mit Wasser kann somit nicht zwangsläufig über die Rauheit der Titanimplantatoberflächen erzielt werden.



Abbildung 6: Kontaktwinkel mit Wasser für unterschiedlich elektroerodierte Titanoberflächen nach verschiedenen Reinigungsschritten (Giljean et al. 2011)

Eine weitere dynamische Messmethode ist die Wilhemly Methode. Dabei wird die Probe in eine Flüssigkeit wie beispielsweise Wasser getaucht. Die Kraft, welche die Probe dabei erfährt, lässt sich je nach Bewegungsrichtung (in die Flüssigkeit hinein oder heraus) in den Fortschreitwinkel oder Rückzugswinkel umrechnen. Eine Studie, die diese Methode angewandt hat, vergleicht verschieden Oberflächenzustände von Titan Grad 2 Proben. Dabei werden sandgestrahlte, polierte, sandgestrahlte und säuregeätzte, säuregeätzte Proben, sowie die letzten beiden Varianten konserviert mit isotonischer Natriumchloridlösung verglichen. Konservierte Oberflächen werden in der Literatur auch als aktivierte Oberflächen beschrieben. Für die anderen Proben lassen sich folgende Ergebnisse tabellarisch zusammenfassen (Tabelle 2). Ziel einer konservierten Oberfläche ist es den superhydrophilen Oberflächencharakter, welcher zum Beispiel durch ein Ätzvorgang eingestellt werden konnte, über einen längeren Zeitraum zu erhalten. Neben der Konservierung in isotonischer Natriumchloridlösung ist es zum Beispiel auch möglich, die Oberfläche in Stickstoffatmosphäre aufzubewahren. Für die konservierten Oberflächen konnte jeweils ein Kontaktwinkel von 0°, also ein superhydrophiles Benetzungsverhalten gemessen werden.

Mit zunehmender Rauheit kommt es auch zu einer Zunahme der Hysterese, es sei denn die chemisch behandelten Oberflächenzustände wurde in Stickstoff konserviert (Tabelle 2). Die Autoren schlussfolgern weiterhin, dass Oberflächen mit kombinierten Strukturen von verschiedenen Größenordnungen hydrophobe Eigenschaften aufweisen können. Hydrophilie Eigenschaften ohne eine Veränderung der Mikrostruktur, welche für Implantatoberflächen unabhängig von der Benetzbarkeit relevant ist, sind hierbei nur über eine chemische Modifikation der Oberfläche erreichbar (Rupp et al. 2006).

Tabelle 2: Ergebnis Titanobe 2006)	se dynamischer Kontakt erflächen in Abhängigkeit vo	ischer Kontaktwinkel von Wasser mit unterschiedlich vorbehandelten Abhängigkeit von Rauheit und chemischer Oberflächenbehandlung (Rupp et al.		
Probe	Fortschreit	winkel Rückzugswin	kel Rauheit Ra in μm	
Poliert	91°	42°	0,04	
Säuregeätzt	122°	8°	0,83	
Sandgestrahl	t 106°	15°	2,48	
Sandgestrahlt u säuregeätzt	ind 139°	<5°	3,22	
Sandgestrahlt, kons	serviert 0°	0°	2,48	
Sandgestrahlt, säuro konserviert	egeätzt, 0°	0°	3,22	

Eine Zusammenfassung von in vitro, in vivo und klinischen Studien, die aktivierte, also superhydrophile und nicht aktivierte sandgestrahlte und säuregeätzte Titanimplantatoberflächen untersucht, zeigt auf, dass der Vorteil der verbesserten Einheilung für aktive Oberflächen hauptsächlich für die ersten Wochen zu verzeichnen ist. Das kann eine Beschleunigung der Mobilität nach der Operation für den Patienten bedeuten. Für die Phase danach werden beiden Oberflächen sehr gute klinische Erfolge beschieden. (Wennerberg et al. 2011)

Weitere Veröffentlichungen zeigen für sandgestrahlte und säuregeätzte Oberflächen ebenfalls einen hohen Kontaktwinkel von 138° bei einem Ra -Wert von 1,15 µm. Vergleichend dazu wurden für polierte Oberflächen aus cpTi (technisch reines Titan) oder Ti6Al4V Kontaktwinkel im Verfahren des liegenden Tropfens von 55° gemessen. Hier zeigt sich, dass eine Rauheit trotz Kontaktwinkeln von weniger als 90° des Referenzmaterials zum Teil zu erheblich größeren Kontaktwinkeln führen kann (Le Guehennec et al. 2007).

Hieraus lässt sich schließen, dass der Kontaktwinkel nicht nur rauheitssensitiv sein kann, sondern auch Aussagen über den physikalischen und chemischen Zustand der Oberfläche zulässt. Dabei muss insbesondere bei superhydrophilen Oberflächen davon ausgegangen werden, dass es aufgrund des Kontaktes mit der Atmosphäre zu einer sich mit der Zeit ausbildenden Sättigung des Oberflächenzustandes kommt und der Kontaktwinkel folglich mit der Zeit ansteigt. Es lässt sich also schlussfolgern, dass es bei gleichem chemischen Oberflächenzustand zu unterschiedlichen Hysteresen in Abhängigkeit der Rauheit kommen kann, sowie umgekehrt. Damit zeigt sich, dass der Kontaktwinkel, und insbesondere der dynamische Kontaktwinkel eine gute Vergleichbarkeit der chemischen und physikalischen Oberflächenzustände zulässt. Ebenfalls zu bedenken ist, dass trotz einer osseointegrativ wirkenden Rauheit eine möglichst gute Benetzbarkeit mit Wasser anzustreben ist.

2.4.2 Topographische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, ist für die Förderung der osteoinduktiven Eigenschaften die Topographie der Oberfläche essenziell. Vergleichende Untersuchungen von PEEK und Titanoberflächen in "in vivo" Tests deuten darauf hin, dass die Topographie der Oberfläche gegenüber den chemischen Oberflächeneigenschaften sogar dominant ist (Torstrick et al. 2020). Hierbei ist zu beachten, dass es verschiedene Begrifflichkeiten gibt, die zum Teil überschneidende Bedeutungen aufweisen.

Morphologie: Beschreibt in vielen Disziplinen die formgebenden Aspekte im Raum. Wird in der Implantologie nur selten verwendet.

Topographie: Beschreibt die Oberflächenbeschaffenheit bzw. die geometrisch-räumliche Gestalt von technischen Oberflächen, aber auch von Mikrostrukturen, welche zum Beispiel mit Rasterkraftmikroskopie oder Profilometern erfasst werden.

Struktur: Beschreibt eine richtungsabhängige Eigenschaft einer Landschaft oder eines Gefüges (Metallographie).

Rauheit: Beschreibt eine Unebenheit einer Höhe einer Oberfläche oder aber auch eine Gestaltabweichung. Insbesondere dieser Begriff wird für die Beschreibung einer technischen Oberfläche eingesetzt. Die Rauheitsgrößen sind definiert und genormt.

Profil: Bezeichnet einen Schnitt bzw. eine seitliche Betrachtung einer eventuell unebenen Fläche.

Wird eine Gestaltabweichung betrachtet, so kennzeichnet jede Oberfläche eine Überlagerung verschiedener Gestaltabweichungen. Das Verhältnis von Länge und Tiefe der Gestaltabweichung definiert die Unterscheidung zwischen Welligkeit und Rauheit. Der Übergang von Welligkeit zu Rauheit ist dabei fließend. Daher wurde die sogenannte Grenzwellenlänge eingeführt, welche definiert ist, um beide Größen zu unterscheiden (Volk 2018).

Für eine quantitative Beschreibung von technischen Oberflächen werden Rauheitskenngrößen verwendet. Dabei ist zu beachten, dass eine Zusammenfassung eines Profils auf eine oder wenige Kennwerte eine starke Vereinfachung dessen ist. So ist es nicht möglich, von einer Kenngröße auf das zugehörige Oberflächenprofil zu schließen. Daher liegt die Herausforderung weniger in der Erfassung des Oberflächenprofils, als in der Wahl der richtigen Kennwerte. So gibt es für verschiedene technische Oberflächen und Anwendungen eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächenkennwerte in Form von Rauheitsparametern, welche möglichst die relevante Eigenschaft der untersuchten Oberfläche beschreiben sollen. Rauheitsparameter sind Kenngrößen der Oberfläche, welche mathematisch definiert aus einem Profil oder einer Fläche errechnet werden. Dabei unterscheidet man zwischen linien- und flächenhaften Rauheitsparametern (DIN EN ISO 25178). Diese können wiederum prozess- und fragestellungsabhängig ausgewertet werden und somit eine umfassende Beschreibung der Oberfläche gewährleisten. So ist allein die Beschreibung

der Rauheitsgrößenordnung mittels Ra nicht ausreichend, um der Komplexität der Kennwerte und ihrer Wirkung gerecht zu werden. Nachfolgend sind die Rauheitsparameter nach DIN EN ISO 4287:2010-07 vorgestellt, welche als vielversprechend für die Beschreibung der hier erzeugten Oberflächen angesehen werden (Al-Kindi & Shirinzadeh 2007). Dabei werden folgenden Formelzeichen verwendet:

- z(x): Gemessene Profilpunkte einer Messstrecke
- Ir: Gesamte Messstrecke
- In: Abstand zum Startpunkt der gesamten Messstrecke Ir
- λ_c : Grenzwellenlänge
- X_{S_i} : Horizontale Profilelemente
- *p*_i: Höhe der größten Profilspitze der Einzelmessstrecke
- v_i : Tiefe des kleinsten Profiltals der Einzelmessstrecke

Ra in µm: Arithmetische Durchschnittsabweichung des Rauheitsprofiles

$$Ra = \frac{1}{\ln \int_{0}^{\ln} |z(x)| dx}$$
(3)

Ra zählt zu den häufigsten und ältesten Rauheitskenngrößen. Es dient vor allem als Abbildung der Größenordnung, ist aber als alleinige Kenngröße ungeeignet, um ein Profil bzw. eine Profilschar vollständig zu beschreiben. Ra kann nicht zwischen Spitzen oder Riefen unterscheiden. Die Kenngröße gilt als sehr robust, hat jedoch eine eingeschränkte Aussagekraft. (Formel 3)

Rq in μm : Quadratische Abweichung des Rauheitsprofiles

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{\ln \int_{0}^{\ln} z(x)^2 dx}}$$
(4)

Rq als quadratischer Mittelwert erfasst Spitzen und Riefen sensibler im Vergleich zu Ra. In den USA wird dieser Wert vermehrt als RMS bezeichnet. Der Rq-Wert entspricht der Standardabweichung σ der Profilhöhenverteilung, was insbesondere für die statistische Auswertung eine Rolle spielen kann. (Formel 4)

Rp und Rv in μ m: Mittlere Glättungstiefe und mittlere Riefentiefe
$$Rp = \frac{1}{5} \int_{i=1}^{5} p_i$$
 (5)

$$Rv = \frac{1}{5} \int_{i=1}^{5} v_i$$
 (6)

Hierbei wird der mittlere Abstand zwischen den fünf größten Spitzen bzw. tiefsten Riefen und der Mittellinie entlang der Bezugsstrecke von fünf Grenzwellenlängen berechnet. Diese Parameter wurden ausgewählt, da die Stempelverfahren zunächst vermehrt Riefen bilden durch das Hineindrücken der zuvor produzierten Spitzen im Stempelgegenkörper in den Probenkörper. (Formeln 5 und 6)

Rz in µm: Durchschnittliche maximale Höhe des Rauheitsprofils

$$Rz = Rv + Rp \tag{7}$$

Als Summe der mittleren Glättungstiefe und der mittleren Rillentiefe ist die durchschnittliche Höhe des Rauheitsprofils abgebildet. Dabei wird Rz aus der Mittelung von fünf Einzelmessstrecken errechnet, welche die Länge der Grenzwellenlänge aufweist. (Formel 7)

Rt in µm: Gesamte Höhe des Rauheitsprofiles

Rt ist der Abstand zwischen zwei parallelen Geraden, welche das gefilterte Rauheitsprofil innerhalb der Bezugsstrecke kleinstmöglich einschließt.

Rsk: Schiefe des Profils, Symmetrie der Amplitudendichtekurve um die Profilmitte

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3} \left[\frac{1}{lr} \int_0^{lr} z^3(x) dx \right]$$
(8)

Die Amplitudendichtekurve ist die Summe des Materials über die Höhe, die kumuliert auch über die Abbott-Kurve dargestellt werden kann. Die Varianz der Amplitudendichtekurve ist Rq. Das dritte Moment der Amplitudendichtekurve wird in Rsk, der Schiefe des Profils ausgedrückt. Ist Rsk kleiner Null, so ist der Werkstoff näher an der Oberkante des Profils orientiert. Ist Rsk größer Null, ist der Schwerpunkt des Materials eher an der Unterkante. (Formel 8)

RSm: Mittlerer Spitzenabstand, Überschreiten einer vertikalen und einer horizontalen Zählschwelle

$$RSm = \frac{1}{5} \int_{i=1}^{5} X_{S_i}$$
(9)

Diese Kenngröße bewertet ausschließlich die horizontale Ausdehnung der Messstrecke. Dabei beschreibt RSm den mittleren Abstand der Spitzen der Messstrecke, also die Profilelementweite. Es

werden einzelne Profilelemente X_{S_i} parallel orientiert zur Messstrecke nach Zählschwellen festgelegt. Dieser Wert ist für eher glatte Oberflächen wenig aussagekräftig. (Formel 9)

So wichtig die Topographie beziehungsweise die Rauheit von knochenanwachsenden Implantatoberflächen für die Beschreibung einer osseointegrativ wirkenden Oberfläche ist, so sehr verwundert es, dass aktuell nur vereinzelt eine Klassifizierung von Implanattoberflächen anhand von Rauheit vorgenommen wurde. Einzig in dem intensiv erforschten Bereich der Dentalimplantate gibt es Forschungsarbeiten, welche nicht nur Rauheitskennwerte beschreiben, sondern auch eine Einteilung von Dentalimplantatoberflächen nach Rauheitskennwerten in Mikroebene vornehmen. Eine gängige Methode ist es auch, statt der Oberflächenrauheit nur die Herstellungsmethoden der erzeugten Oberflächen zu beschreiben, was für das Verständnis des Zusammenspiels von Oberflächenrauheiten und Zellwirkungen nachteilig ist und einen Vergleich erschwert (Buser et al. 1991, Gotfesdsen et al. 1995, Hansson & Norton 1999, Jungner et al. 2005, Wennerberg & Albrektsson 2009, Wintermantel & Ha 2009, Wennerberg & Albrektsson 2010, Wennerberg et al. 2015, Chen et al. 2016). Für die Rauheit auf Mikroebene können konfokalmikroskopische Messungen, aber auch Tastschnittverfahren verwendet werden. Zusätzlich wird die Rauheit auf Nanoebene mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Elektronenmikroskopie (REM) gemessen.

Neben der Messung und Beschreibung der topographischen Oberflächeneigenschaften der Implantatoberflächen ist natürlich deren Verknüpfung mit in vitro und in vivo Ergebnissen sowie klinischen Studien interessant. Dabei ist diese Brücke essenziell, um ein umfassendes Verständnis für die osseointegrativ erfolgreichen Rauheiten aufzubauen. Dieser interdisziplinäre Ansatz ist eine der größten Herausforderungen der Implantologie (Le Guehennec et al. 2007).

Im Folgenden wird nun ein Überblick über relevante Literaturstellen geben, die einen Zusammenhang zwischen Implantatoberflächenrauheiten auf mikrostruktureller Ebene und deren Wirkung auf biologischer bzw. zellulärer Ebene untersuchen. Vergleichend dazu können noch Rauheiten auf Nanoebene ergänzt werden. Jedoch werden osseointegrativ wirkende Oberflächeneigenschaften hauptsächlich auf eine mikrostrukturelle Rauheit zurückgeführt. Ergänzend ist eine Nanorauheit auf topographischer, aber auch auf chemischer Ebene sinnvoll. So kann zum einen die Oberflächenenergie über eine Aktivierung der Oberfläche auf Nanoebene zum Beispiel mittels chemischer Oberflächenmodifikationen wie beispielsweise Säureangriffe oder physikalischer Oberflächenmodifikationen wie beispielsweise Plasmaangriffe erfolgversprechende Ergebnisse mit sich bringen (vgl. Kapitel 2.4.1).

Zunächst wird im Folgenden auf den Zusammenhang zwischen Einheilungsverhalten und Rauheitskennwerte eingegangen. Anschließend wird der Zusammenhang im Hinblick auf die Langzeitbeständigkeit betrachtet.

Ein häufiger Versagensgrund ist das unzureichende Einwachsen des Implantats im ersten Jahr nach der Implantation. Hier sind insbesondere die ersten Wochen entscheidend. Natürlich kommen zum Gesundheitszustand des Patienten verschiedene chirurgische Aspekte dazu, welche die Einheilung beeinflussen. Die hier betrachtete Oberflächenbeschaffenheit kann die Geschwindigkeit, aber auch die Knochenneubildung stark beeinflussen. Ein schnelles und stabiles Einwachsen verkürzt damit nicht nur die Einheilungszeit, sondern verbessert auch deutlich die Belastbarkeit des Implantats im Hinblick auf eine schnelle Regeneration der Muskulatur und anderer durch die Operation eingeschränkter Körperfunktionen. Im Vergleich zeigen verschieden zum Beispiel oberflächenbehandelte Dentalimplantate aus Titan deutlich unterschiedliche Einheilungszeiten auf. Dabei ist insbesondere eine sandgestrahlt und säuregeätzte Oberfläche vorteilhaft gegenüber einer gedrehten Oberfläche beschrieben. Zusätzlich kann eine weitere Verbesserung über einen konservierten superhydrophilen Charakter erreicht werden (modifizierte sandgestrahlte und säuregeätzte Oberfläche). Neben dem verbesserten Patientenwohl aufgrund der schnelleren Einheilung ist darüber hinaus die Gefahr der Überbelastung der Knochen-Implantat-Verbindung zu nennen. Letzteres wird als häufiger Versagensgrund in der frühen Einheilungsphase genannt (Abbildung 7) (Roehling et al. 2015).



Abbildung 7: Vergleich von Einheilungsverhalten, Knochenneubildung und Gefahrenzeiten für unterschiedliche Oberflächenmodifizierungen von Dentalimplantaten aus Titan (angelehnt an Roehling et al. 2015)

Die Rauheiten, welche osseointegrativ wirken, sollten statistisch homogen verteilt sein. Dies bedeutet, dass es keine richtungsabhängige Ausprägung der Strukturen gibt. Hinzu kommt, dass sich eine regellose Verteilung der Rauheit als vorteilhaft in Bezug auf die osseointegrativen Oberflächeneigenschaften erwiesen hat (Hansson & Norton 1999). So sind Herstellungsverfahren wie Ätzen oder Sandstahlen geeignet, da hier ein flächiger Angriff der Oberfläche erfolgt, welche eine homogene, richtungsunabhängige Rauheit erzeugt, sofern das zu bearbeitende Material homogene mikrostrukturelle Eigenschaften aufweist. Untersuchungen unterschiedlich aufgerauter Dentalimplantate aus Titan zeigten, dass im Vergleich von gedrehten, geätzten, sandgestrahlten und anodisierten Oberflächenmodifikationen die größte Rauheit bei sandgestrahlten (Ra von 0,75 µm) und anodisierten (Ra von 0,87 µm) Proben gemessen wurde. Für diese beiden Oberflächen wurden auch die kleinsten Kontaktwinkel mit Wasser gemessen. Für die anodisierte Oberfläche konnte auch das größte Ausdrehmoment im in vivo Kaninchenmodel gemessen werden. Für die anodisierte Oberfläche konnte nuch das größte Ausdrehmoment vulkanähnliche Mikrostrukturen erzeugt werden (Abbildung 8). Es kann hier aber nicht unterschieden werden, ob diese Strukturen oder die große Rauheit in Zusammenhang mit der größten Hydrophilizität ausschlaggebend für die sehr guten knochenanbindenden Eigenschaften sind (Elias et al. 2008).



Abbildung 8: Sandgestrahlte (c) und anodisierte (d) Oberflächen für Dentalimplantate (Elias et al. 2008)

In einem Vergleich von verschiedenen Methoden zur Verbesserung der Osseointegration wurde die gedrehte oder polierte Oberfläche mit Titan-plasmagespritzten Oberflächen, plasmagespritzten Hydroxylapatit-Beschichtungen, biomimetrischen Calzium-Phosphat- Beschichtungen (CaP) sowie sandgestrahlten und säuregeätzten Titanoberflächen verglichen. Letztere wurden jeweils mit modifizierten und nicht modifizierten Oberflächen, also Oberflächen mit und ohne konservierten superhydrophilen Eigenschaften, vergleichend bewertet. Hierbei wurde bei einem vergleichbaren Rauheitswert von 1,15 μ m für Ra ein Kontaktwinkel von 0° für die modifizierte Oberfläche und ein Kontaktwinkel von 138° für die nicht modifizierte Oberfläche gemessen. Alle anderen Oberflächenmodifikationen weisen Kontaktwinkel von etwa 56° auf. Eine Ausnahme bilden die biomimetrischen CaP-Beschichtungen (13°). Somit ist die Kombination aus sandgestrahlter, säuregeätzter und modifizierter Oberfläche mit Erhaltung der superhydrophilen Eigenschaften als eine Verbesserung im Vergleich zu auf dem Markt befindlichen Dentalimplantatoberflächen zu sehen (Abbildung 9) (Le Guehennec et al. 2007).



Abbildung 9: REM Aufnahmen von modifizerten, sandgestrahlten und säuregeätzten Dentalimplantaten aus Titan mit unterschiedlichen Vergrößerungen (Le Guehennec et al. 2007)

Auch bei Studien im Tiermodel mit unterschiedlichen sandgestrahlten und einer unbehandelten Dentalimplantatoberfläche wurden für eine Rauheit von 0,9 - 1,3 μm für Ra, 18,5 - 27,5 μm für Rt und 0,05 - 0,49 für Rsk (die Schiefe des Profilquerschnitts) eine bessere Verankerung im Knochen sowie eine größere mit Knochen bedeckte Fläche gefunden (Wennerberg et al. 1995).

Langzeitstudien zeigen geringe, aber vorhandene Unterschiede in der Implantatüberlebensrate in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung der Dentalimplantate auf (Abbildung 10)(Karl & Albrektsson 2017). Im Vergleich dazu zeigen verschieden oberflächenbehandelte Dentalimplantate deutlich unterschiedliche Einheilungszeiten auf.



Abbildung 10: Langzeituntersuchung von 17000 Dentalimplantaten: Überlebensraten über 10 Jahre Beobachtungszeit für verschiedene Oberflächenbehandlungen (Karl & Albrektsson 2017)

In der Dentalimplantologie ist folgende Unterteilung der erzeugten Mikrorauheiten gebräuchlich: Implantatoberflächen mit Ra- oder Sa-Werten von weniger als 1 µm werden als "glatt" bezeichnet. Sa entspricht dabei der flächigen Beschreibung zu Ra und umfasst somit beide Ebenen der Rauheitsachsen. Diese sollten für Rauheiten ohne Vorzugsrichtung identisch sein. Für Werte zwischen 1 und 2 µm für Ra und Sa spricht man von "moderat rau". Als "rau" werden alle Rauheitswerte größer als 2 µm für Ra und Sa betrachtet (Albrektsson & Wennerberg 2004, Wennerberg & Albrektsson 2010, Bruyn et al. 2017). Insbesondere moderate Rauheiten werden im Hinblick auf die Überlebensrate (>1 Jahr bis 20 Jahre) und den durchschnittlichen Rückgang des Knochenmaterials als am besten bewertet (Bruyn et al. 2017). Eine vergleichbare Einteilung der Rauheiten anhand von Sa- bzw. Ra-Werten erfolgte in glatt für $0-0.4 \mu m$, minimal rau für Sa von $0.5 - 1 \mu m$, moderat rau für $1-2 \mu m$ und rau für Sa größer als $2 \mu m$. Dabei wurde ebenfalls die moderate Rauheit als am erfolgreichsten im Tierversuch und in klinischen Untersuchungen beschrieben. Die Autoren schlussfolgern auch, dass für den Erfolg von Implantaten eine osseointegrative Oberflächenmodifikation auf Dentalimplantaten essenziell ist (Albrektsson & Wennerberg 2004, Lang & Jepsen 2009). Auch eine metaanalytische Studie von Dentalimplantaten ($1 - 2 \mu m$ Ra) im Hinblick auf die Implantatüberlebensrate und den angrenzenden Knochenverlust ("maginal bone loss", MBL) schlussfolgerte, dass eine moderate Rauheit für Dentalimplantate zu empfehlen ist (Karl & Albrektsson 2017).

Es lässt sich schließen, dass Implantate mit moderaten Rauheiten, welche homogen verteilt sind, die besten Kurzzeit- und Langzeitergebnisse aufweisen. Für eine verbesserte Einheilung ist zudem eine Superhydrophilizität sehr vorteilhaft sowie damit kombiniert eine entsprechende Nanorauheit. Sehr gute Ergebnisse finden sich somit für sandgestrahlte, säuregeätzte und modifiziert konservierte Oberflächen auf Titanimplantaten wieder.

2.5 Zusammenfassung

Knochenanbindende Implantate müssen eine stabile Knochen-Implantat-Verbindung möglichst schnell, aber auch möglichst dauerhaft aufbauen. Hierfür sind verschiedene Anforderungen notwendig. Besonders aus dem Bereich der Dentalimplantologie gibt es viele Untersuchungen, die zeigen, dass Oberflächenmodifikationen von Titanimplantaten vorteilhaft für eine schnelle Knochenanbindung sind. Gleichzeitig ist bekannt, dass diese Oberflächenmodifikationen auch für die Langzeitbeständigkeit wichtig sind. Noch wichtiger ist jedoch die Herausforderung des "stress shieldings". Dieses kann aufgrund eines Abbaus der Knochendichte um das Implantat letztlich zu einer mit zunehmender Zeit verringerten Belastbarkeit der Knochen-Implantat-Verbindung und damit zum Versagen führen. Abhilfe können hier vergleichsweise neue Materialien wie PEEK schaffen. Da PEEK mit seinem inerten Oberflächencharakter iedoch nicht als osseointegrationsfördernd gilt, existiert wiederum eine Vielzahl von Untersuchungen, welche Oberflächenmodifikationen möglich sind, um die Zellentwicklung auf PEEK-Oberflächen entsprechend zu lenken. Dabei stehen aktuell aber weniger die topographische als vielmehr die chemisch-physikalische Modifikation im Vordergrund, was wiederum das Einheilverhalten dieser Implantate nicht umfassend unterstützt. Offen bleibt also die osseointegrativ fördernde Oberflächenmodifikation auf PEEK, die alle bekannten positiven Aspekte der Osseointegration einbezieht.

3 Zielsetzung und methodisches Vorgehen

3.1 Zielsetzung

Die Vor- und Nachteile im Hinblick auf das Einheilverhalten, aber auch die Langzeitbeständigkeit der Implantatwerkstoffe PEEK und Titan sind in der Vergangenheit vielfach untersucht worden. Trotz vieler Forschung kommt es immer noch zum Versagen von Implantaten, was für den Patienten zu einer erheblichen Einschränkung der Lebensqualität führen kann. Daher gibt es immer noch großen Forschungsbedarf, welcher auch im Hinblick auf die technologische Weiterentwicklung adressiert werden kann. Vielversprechende Ansätze sind hierbei die Kombination beider Werkstoffe. Indem die positiven Eigenschaften von PEEK, wie die knochenähnlichen mechanischen Eigenschaften und radiologische Untersuchbarkeit mit den positiven Eigenschaften von Titan als Implantatwerkstoff kombiniert werden, kann der Nachteil der inerten PEEK-Oberfläche umgangen werden. Ausgehend von bereits erfolgreich entwickelten Titanbeschichtungen auf PEEK bedarf es jedoch einer weiteren Optimierung der Oberflächeneigenschaften. Ziel ist es also, die von Titan-Implantaten bekannten osseointegrativ wirkenden Oberflächeneigenschaften auf chemisch-physikalischer sowie topographischer Ebene auf den Implantatwerkstoff PEEK zu übertragen. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen auf biologischer, aber auch technischer Ebene für PEEK mit einer Titanoberfläche:

- Statistisch verteilte Oberflächenrauheit Rauheit Ra $1-2\,\mu m$ ähnlich zu einer sandgestrahlten, geätzten oder anodisierten Titanoberfläche
- Sehr gute langanhaltende Benetzbarkeit mit Wasser (Superhydrophilizität)
- Immersionsbeständigkeit des Werkstoffverbundes in körperähnlichen Medien
- Sehr hohe Haftfestigkeit der Titan-Oberfläche auf PEEK

Ziel ist es, eine Methode zu finden, welche es ermöglicht, die hier aufgeführten Anforderungen zu erfüllen.

Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen, die innerhalb der Arbeit adressiert werden:

- 1. Können osseointegrativ wirkende Oberflächeneigenschaften bestehender metallischer Vollmaterialien auf PEEK-Titan-Verbunde übertragen werden?
- 2. Ist es möglich, additiv gefertigte PEEK-Oberflächen osseointegrativ zu funktionalisieren?
- 3. Welche Auswirkungen hat eine Substratrauheit in Größenordnung der Schichtdicke auf die resultierenden Schicht-und Systemeigenschaften?

3.2 Methodisches Vorgehen

Da eine statisch verteilte Rauheit von Titan auf PEEK erzeugt werden soll, gilt es zunächst zu entscheiden, mit welchen Verfahren sowohl eine statistisch verteilte moderate Rauheit als aber auch eine Titanisierung erfolgen kann. Da die erzeugte Titanschicht zum Erhalt der positiven radiologischen und mechanischen Eigenschaften von PEEK möglichst dünn sein soll und der Werkstoff bei der Applikation von PEEK auch nur geringen Temperaturen ausgesetzt werden kann, kommen nur Verfahren der Dünnschichttechnologie in Frage. So ist es möglich, PEEK zu galvanisieren. Hierbei werden aber im Allgemeinen geringere Hafteigenschaften erzeugt. Eine thermisch gespritzte Titanschicht ist vergleichsweise dick und erzeugt bereits eine Rauheit in der Größenordnung von 10-20 µm für Ra. Eine vielversprechende Methode, die bei geringen Temperaturen eine gezielt modifizierbare Titanschicht auf PEEK erzeugt, ist die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). In umfassenden Vorarbeiten wurde hierbei bereits ein Arbeitsbereich definiert, welcher es erlaubt, Titanschichten auf PEEK mit hoher Haftfestigkeit zu applizieren (Martin et al. 2018, König 2019). Hierbei ist die Erzeugung einer osseointegrativ wirkenden Rauheit innerhalb dieses Schichtverbundes noch unzureichend untersucht. Eine Möglichkeit der Rauheitserzeugung bietet das Sandstrahlen. Dies würde aber die mittels PVD aufgebrachte Titanbeschichtung entfernen oder das Strahlmaterial würde sich in den vergleichsweise weichen Substratwerkstoff einarbeiten und dort eine nicht gewünschte Verunreinigung bilden. Somit kommt nur eine indirekte Methode in Frage. Hierbei soll die gewünschte Struktur von einem Stempel auf PEEK übertragen werden. Da es sich bei PVD um ein konturtreues Verfahren handelt, kann je nach Substratrauheit von einer teilweisen Übertragung dieser über die PVD-Schicht ausgegangen werden. Raue Substrate können jedoch nachteilig für PVD-Beschichtungen sein, da hier das Schichtwachstum gestört ist und somit eine höhere Anfälligkeit für Versagen vorhanden sein kann. Somit ergeben sich weitere Anforderungen und Fragestellungen zusätzlich zu den bereits genannten Anforderungen an das Schichtsystem (Kapitel 3.1):

- hinreichende Rauheitsübertragung von Stempel auf PEEK und von dem strukturierten PEEK über die Beschichtung
- keine Verminderung der Haftfestigkeit trotz der eingebrachten PEEK Substratrauheit



Homogene Strukturverteilung

Abbildung 11: Arbeitsablauf zur Methodenentwicklung, farbig markierte Teile markieren eine Erfüllung der jeweiligen Anforderungen der Strukturierungen, für die 1. Strukturierung wurden dabei nur die Anforderungen bis zur homogenen Strukturverteilung untersucht

Beginnend mit verschieden sandgestrahlten Stempeln werden strukturierte PEEK-Oberflächen erzeugt, beschichtet und topographisch charakterisiert. Die hergestellten Titan-PEEK-Systeme werden im Hinblick auf ihre topographische Oberfläche und Haftfestigkeit bewertet. Weiterhin wird der Einfluss der Temperatur auf den Erfolg des Stempelprozesses im Hinblick auf die erzeugte Struktur untersucht. Hierbei ist neben den gewünschten Rauheitsparametern auch die flächendeckende Strukturierung von Bedeutung. Die erzeugten PEEK-Oberflächen werden ebenfalls beschichtet und umfassend charakterisiert. Haftfestigkeiten, Immersionsbeständigkeiten und Benetzbarkeit werden für erfolgreich strukturierte Oberflächen untersucht. Zusätzlich soll die Schichtentwicklung der auf rauen Substraten erzeugten Oberflächen bewertet werden, da eine mögliche rauheitsindizierte Defektentwicklung die Beständigkeit des Verbundes beeinträchtigen könnte.

Neben der Entwicklung und Bewertung der Stempelmethode wird noch die Verwendung von additiv hergestelltem PEEK untersucht, da in Zukunft die Herstellung von Implantaten auch und vielleicht sogar nur mit diesen Verfahren erfolgt. Eine vielversprechende Methode, die weitere Vorteile bietet, ist die gezielte Oberflächenmodifikation von additiv gefertigtem PEEK mittels FDM Verfahren ("fused deposition modelling"). Dabei wird kein Stempel, sondern die Bauplattform sandgestrahlt. Das gedruckte PEEK wird anschließend beschichtet. Hierbei ergeben sich weitere neue Fragestellungen. Das noch junge Feld der additiven Fertigung von PEEK für den Einsatz als Implantatwerkstoff untersucht bisher nur die Herstellung und Erzeugung von mechanischen Eigenschaften, die homogen sind und vergleichbar zu denen von Spritzgussprodukten. Eine gezielte Oberflächenmodifikation von solchen Bauteilen hin zu einer osseointegrativen Wirkung wurde, soweit dem Autor bekannt, noch nicht untersucht. (Abbildung 11)

4 Werkstoffe und Strukturierungsmethoden

4.1 Stempelverfahren und Spritzguss-PEEK

4.1.1 Substratpräparation

Für die Entwicklung des Stempelverfahrens wurden mittels Spritzguss hergestellte Halbzeuge aus PEEK (naturfarben und unverstärkt) der Firma Röchling Sustraplast Se & Co. KG mit dem Namen SUSTAPEEK verwendet. Die eingekauften Rundstäbe wurden zerspanend bearbeitet. Die erzeugten Rohzylinder haben eine Dicke von 6 mm und einen Durchmesser von 24 mm. Beide Stirnseiten wurden bis zu einer Körnung von 2500G geschliffen. Für die Untersuchungen wird eine der Stirnseiten mit 4000G poliert (Ra = 0,02 μ m) (Tabelle 3).

Schleifpapier	Körnung	Schmierstoff	Rotationen pro Minute	Druck in N	Zeit in Minuten
Siliziumkarbid	320		150	100	0.5
	600			100	0.5
	1200	Wasser		100	0.5
	2500			50	3
	4000			50	6

 Tabelle 3:
 Polierparameter von mittels Spritzguss hergestelltem PEEK

Nach dem Schleif- und Polierprozess wurden alle Proben in drei Schritten mit Ethanol, Isopropanol und anschließend in n-Heptan für je 15 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt (Tabelle 4). Nach dem Ultraschallbad folgte das Trocknen der Proben unter Heißluft.

Tabelle 4:	Reinigungsschritte der PEEK Proben im Ultraschallbad
------------	--

Reinigungsflüssigkeit	Zeit in Minuten
Ethanol	15
Isopropanol	15
n-Heptan	15

In Vorversuchen kam es trotz eines formgebenden Metallrings um den Versuchskörper immer wieder zu plastischen Verformungen des PEEK Körpers bei der Strukturierung bei 240 °C. Als Ursache konnte der Wassergehalt von PEEK identifiziert werden, welcher ein ungleichmäßiges Aufheizen zur Folge hatte. Daher wurde das Stempeln mit Temperaturunterstützung an Proben durchgeführt, welche zuvor für vier Stunden bei 150 °C getrocknet wurden, um den Wassergehalt für alle Probekörper zu vereinheitlichen.

4.1.2 Stempelverfahren bei Raumtemperatur

Das Stempelverfahren nutzt einen indirekten Weg, eine Struktur ohne Verunreinigung auf PEEK aufzubringen, welche ähnliche Eigenschaften wie sandgestrahlte Metalloberflächen haben. Um zu untersuchen, welche Stempel zu einer gewünschten Strukturierung führen, wurden zwei verschiedene Metalle, Kupfer (Cu-ETP) und Stahl (100Cr6, 1.3505), mit unterschiedlichem Strahlmaterial sandgestrahlt. Insbesondere für feine Korngrößen war es notwendig, zuvor eine einheitlich glatte Oberfläche auf den Metallstempeln zu erzeugen. Dafür wurden diese geschliffen und poliert. Alle Stempel haben gleich zu den PEEK Proben eine Scheibenform mit einem Durchmesser von 24 mm und 6 mm Höhe. Das Polieren erfolgt für Kupfer in 3 Schritten mit Siliziumkarbid (Tabelle 5) (vgl. (Martin et al. 2018)).

Tabelle 5:	Polierschritte für Kupferstempel	
------------	----------------------------------	--

Schleifpapier	Körnung	Schmierstoff	Umdrehungen pro Minute	Druck in N	Zeit in Minuten
Siliziumkarbid	800	Wasser		150	4
	1200		300	125	4
	4000			110	2

Für die Stahlstempel erfolgt das Polieren in sechs Schritten (Tabelle 6).

Schleifpapier	Körnung	Schmierstoff	Umdrehungen pro Minute	Druck in N	Zeit in Minuten
MD Piano	220		300	50	4
	600	Wasser			3
	1200				2
MD Dur	6µm		150	100	4
	6µm	-		150	4
	3µm	1	1	120	4

Tabelle 6: Polierschritte für Stahlstempel

Anschließend an den Polierprozess wurden die Metallstempel mit unterschiedlichem Strahlgut sandgestrahlt. Für den Strahlprozess wurde eine Strahlanlage TR 110 von Lortz genutzt. Alle Stempel wurden für 2 Sekunden unter den Partikelstrahl gehalten (Tabelle 7, Abbildung 12).

	SiO ₂				Al ₂ O ₃			
		70-110 μm	150- 250 μm	105-149 μm	250- 354 μm	425- 600 μm	600- 850 μm	1400-2000 μm
Cu	Ra in μm	2,94	0,72	4,6	-	-	7,2	9,63
	Rz in μm	44,3	5,9	34,0	-	-	64,1	82,5
Proben- bezeichnung			Glas – Cu – RT					F12 – Cu – RT
100Cr6	Ra in μm	0,21	0,8	2,02	3,18	3,48	4,21	4,1
	Rz in μm	2,8	7,81	15,02	27,9	30,1	32,6	42,6
Proben- bezeichnung				F100 – RT				F12 – RT

Tabelle 7:Überblick über verschiedene Stempelwerkstoffe, Strahlwerkstoffe, zugehörige Korngrößen und
gemessene Rauheiten Ra und Rz gemessen mit Konfokalmikroskopie. Die grau markierten
Kombinationen wurden für den weiteren Prozess ausgewählt.

Anhand der erzeugten Rauheitsparameter, welche mit dem Konfokalmikroskop Leica DCM 3D gemessen wurden, fand eine Auswahl von vier Stempeln statt. Diese werden zunächst mit Ethanol gespült und anschließend im Ultraschallbad für 15 Minuten in Ethanol gereinigt. Der Reinigungsvorgang wurde mittels Konfokalmikroskopie überprüft, da keine Strahlpartikelrückstände an der Stempeloberfläche haften dürfen. Dies könnte eine massive Verunreinigung der PEEK Gegenkörper zu Folge haben. Der Metallstempel wird mit seiner sandgestrahlten Seite auf die zu strukturierende Seite der PEEK-Probe gelegt. Um eine eventuelle plastische Deformation von PEEK zu verhindern, wurden PEEK und Stempel in einen Stahlring geführt. In der Universal Test Maschine UTS 100 wurden die Stempel mit 99 kN für 10 Minuten auf die PEEK Oberflächen gepresst, um eine tatsächliche plastische Verformung zu erzielen. Vorversuche hatten gezeigt, dass eine geringere Kraft zu keiner oder nur geringfügiger Strukturierung führen. Der Einfluss der Pressdauer auf die Rauheitsübertragung wurde nicht untersucht. Jeder Stempel wurde dreimal zum Stempeln benutzt, um eine rauheitsmindernde Abnutzung zu vermeiden. Vier verschiedene strukturierte Oberflächen wurden erzeugt, eine polierte PEEK Oberfläche wurde als Referenz eingesetzt.



Abbildung 12: Schematische Darstellung des Stempelverfahrens bei Raumtemperatur. Die Herstellung eines Metallstempels mittels verschiedenen Sandstrahlguts, die Strukturierung von PEEK mittel des erzeugten Stempels und die anschließende Beschichtung mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung mit Titan

4.1.3 Stempelverfahren bei 240 °C

Der Stempelprozess, bei dem die Strukturübertragung allein mit Hilfe von Flächenpressung erfolgt, erwies sich als unzureichend im Hinblick auf die Strukturübertragung. Zwar konnten hier gewünschte finale Rauheitswerte für eine in der Literatur beschriebene osseointegrationsfördernde Oberflächentopographie erreicht werden. Jedoch wurde nur ein Teil der Oberfläche überhaupt strukturiert. Der andere Teil wies noch polierte Oberflächeninseln auf (Kapitel 6.1). Dies machte eine Weiterentwicklung des Stempelverfahrens notwendig. Um die plastische Deformation von PEEK zu fördern und somit das Fließen hin zu den Sandstrahl-Tälern des Stempels zu fördern, war das zusätzliche Einbringen von Energie mittels Wärmeenergie notwendig.

Für die Entwicklung der Stempel für das Stempelverfahren bei 240 °C wurden wiederum Stahlzylinder (100Cr6, 1.3505) mit 24 mm Durchmesser und 6 mm Höhe poliert (Tabelle 6). Kupferstempel haben sich in Versuchen als nicht ausreichend formstabil unter Temperatureinfluss gezeigt, um eine Strukturübertragung zu gewährleisten. Anschließend wurden die Stempel für 10 Sekunden sandgestrahlt. Insbesondere für die Glasperlen war es notwendig, die Strahlzeit, im Vergleich zu den Stempeln, welche für den Stempelprozess bei Raumtemperatur genutzt wurden zu erhöhen. Kürzere Strahlzeiten haben zu keiner homogenen und flächendeckenden Abtragung der Stahloberfläche geführt. Der Druck wurde hierbei konstant bei 4 bar gehalten. Vorversuche haben gezeigt, dass ein zu hoher Druck zu einem zu starken Materialabtrag führen würde. Ein geringerer Druck wiederum würde eine gleichmäßige Strukturierung der Stempeloberfläche erschweren. Es wurden vier Stempeltypen hergestellt (Tabelle 8).

Probenbezeichnung	Sandstrahlmaterial	Durchmesser der Partikel	Form der Partikel
Glas – 240 °C	Kalk-Natron-Glas	150 – 250 μm	rund
F100 – 240 °C	Edelkorund F100 Al ₂ O ₃	106 – 150 μm	eckig
F220 – 240 °C	Edelkorund F220 Al ₂ O ₃	45 – 75 μm	eckig
Poliert – 240 °C	-	-	-

Tabelle 8:Stempeltypen erzeugt durch Polieren oder unterschiedliches Strahlgutmaterial für die
Strukturierung bei 240 °C

Für den Strukturierungsprozess wurden Stempel, PEEK, Stahlring, sowie die Druckplatten der Universalprüfmaschine in einen Ofen gebracht (Abbildung 13). Herausfordernd hierbei war die Einstellung der maximal notwendigen Temperatur, die zu einer hinreichenden plastischen Deformation von PEEK an der Oberfläche führt, bei gleichzeitig minimalem Temperatureintrag, welcher nach Möglichkeit keine oder nur geringfügige Veränderungen des Substratwerkstoffes mit sich bringt. Lokal besteht die Gefahr, über die Glasübergangstemperatur zu kommen, was ein Aufschmelzen der amorphen Anteile (etwa 70 % in PEEK) zur Folge hätte. Das könnte nicht nur eine Veränderung des Verhältnisses von kristallinen Anteilen, sondern auch zu einer Veränderung der Sphärolithform führen (Kapitel 2.2.2.1). Um zu überprüfen, ob die gewünschte Oberflächentemperatur auf PEEK erreicht wird, wurde ein K-Thermoelement an die Oberfläche von PEEK über den Stahlring geführt. So konnte das Aufheizen bis zur Wunschtemperatur überwacht werden.



Abbildung 13: Schematische Darstellung des Stempelverfahrens bei 240°C. Die Herstellung eines Metallstempels mittels verschiedenen Sandstrahlguts, die Strukturierung von PEEK mittel des erzeugten Stempels und die anschließende Beschichtung mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung mit Titan

Für das Finden der richtigen Prozesstemperatur wurden vier verschiedene Temperaturen getestet: 173°C, 240°C, 270°C und 310°C. Bei allen Versuchen wurde für 10 Minuten der Stempel bei den

jeweiligen Temperaturen mit 20 kN aufgepresst. Der Übertrag der Struktur auf PEEK wurde mittels Konfokalmikroskopie untersucht. Für eine Temperatur von 173°C konnte keine homogene Strukturübertragung gemessen werden. Für alle Temperaturen über 270°C wurde eine plastische Verformung der PEEK-Probekörper beobachtet. Bei einer Oberflächentemperatur von PEEK von 240°C wurde die Oberfläche vollständig strukturiert, der Probekörper aber nicht makroskopisch deformiert.

Sobald die notwendige Oberflächentemperatur auf PEEK gemessen wurde, wurde die Kontaktkraft linear um 0,5 kN pro Sekunde bis 20 kN erhöht, um eine plastische makroskopische Deformation zu vermeiden, und dann für 10 Minuten gehalten. Vorversuche haben gezeigt, dass höhere Kontaktkräfte ebenfalls eine makroskopische plastische Deformation zur Folge haben. Anschließend wurde die Kraft wieder reduziert, der Probekörper ausgebaut und an Luft abgekühlt. Vorversuche haben gezeigt, dass es für die Herstellung von reproduzierbaren Rauheiten notwendig ist, jeden Stempel nur einmal zu benutzen. Denn mit jedem Stempelvorgang kommt es zu einer Verminderung der resultierenden Rauheit auf dem strukturierten PEEK aufgrund der Minderung der Rauheit des Stempels aufgrund von Stempelverschleiß durch den Druckvorgang.

4.2 Additive Fertigung und Filament PEEK

Mit Hilfe des Stempelverfahrens bei Raumtemperatur und bei 240 °C konnten nicht alle Anforderungen der finalen Oberflächentopographie erreicht werden (Kapitel 3 und Kapitel 6.1). Daher wurde neben dem Stempelverfahren eine weitere Methode für die Strukturübertragung gesucht. Als vielversprechend hat sich dabei die additive Fertigung erwiesen, da diese weitere Vorteile neben der möglichen Entwicklung einer osseointegrativ wirkenden Oberfläche bietet. Daher wird im Folgenden eine Methode beschrieben, die eine Untersuchung der Erzeugung der gewünschten Oberflächeneigenschaften auf additiv gefertigtem PEEK ermöglicht. Ziel dieser Methode ist es, unterschiedlich aufgeraute Druckplatten mit PEEK zu bedrucken. Über den Druckprozess ist eine Übertragung der Rauheit von Druckplatte auf PEEK zu erwarten. Anschließend wird PEEK wiederum mittels PVD funktionalisiert.

4.2.1 Druckplattenherstellung

Die Entwicklung der Druckplatten fand in Zusammenarbeit mit dem Institut für Drucktechnik IDD der TU Darmstadt statt. Hier wurden auch alle PEEK Probekörper gedruckt sowie der Druckprozess weiterentwickelt.

Um ein Gleichgewicht zwischen Oberflächenhaftung während des Druckprozesses und Ablösen des Bauteils nach dessen Fertigstellung zu ermöglichen, wurden verschiedene sandstrahlbare Plattenmaterialien getestet. In Vorversuchen wurden hier zuerst Kalk-Natron-Platten sandgestrahlt. Dies führte allerdings immer wieder zum balligen Verformen der Probe aufgrund von Druckeigenspannungen während des Druckprozesses sowie zu unzureichender Haftung zur Druckplatte. Dies hatte ein partielles Ablösen der Probe, das Verschieben von Druckschichten untereinander oder die gesamte Deformation des Probekörpers zur Folge. Borosilikat-Glas führte zu besseren Formeigenschaften des Bauteils. Allerdings konnte auch hierbei kein gleichmäßiges Abkühlen der PEEK Bahnen über den gesamten Druckvorgang gewährleistet werden. Dies kann zu erheblichen Inhomogenitäten der Eigenschaften des erzeugten PEEK-Materials führen, insbesondere des kristallinen Anteils, graduell über die Bahnablage und Bauteiltiefe. Dies hat wiederum einen Einfluss auf Härte, Eindringmodul und Oberflächenenergie. Zusätzlich kam es auch hier zu makroskopischen Bauteilfehlern. Beispiele hierfür waren das partielle Ablösen der ersten Drucklage von der zweiten, eine lückenhafte Ablage der Druckstreifen oder ein aufgrund von Temperaturschwankungen inhomogenes Aufbauen der Stützstruktur und eine Deformation des Gesamtkörpers.



Abbildung 14: Schematischer Aufbau für das FDM Drucken von PEEK auf einer strukturierten Druckplatte

Eine deutliche Verbesserung des Druckprozesses konnte mit Hilfe der Erwärmung der Bauplattform, welche hierbei der Druckplattform entspricht, erreicht werden. Dafür kommt eine Heizmanschette zum Einsatz, welche um einen zylindrischen Aluminiumkörper gelegt wird. Das Sandstrahlen der Deckelfläche des Aluminiumkörpers hat sich als vielversprechende Methode herausgestellt, welche Implantatoberflächen gewünschte es ermöglicht, die für osseointegrativ wirkende Mikrostrukturierung zu erzielen. Der Druckprozess verlief in Abhängigkeit von der Bauplattformrauheit unterschiedlich erfolgreich, insbesondere im Hinblick auf die nötige Haftung im Vergleich zur anschließenden Ablösbarkeit des Druckkörpers. Im Folgenden ist die Bauplattform daher als Gegenkörper bzw. "Stempel" im Sinne

der Strukturübertragung auf die PEEK Oberflächen zu betrachten. Hierbei wurde ebenfalls wieder verschiedenes Strahlgut verwendet, damit untersucht werden kann, welches Strahlmaterial die gewünschte Rauheit erzeugt (Tabelle 9, Abbildung 14).

FDIVI PEEK			
Probenbezeichnung	Sandstrahlmaterial	Durchmesser der Partikel	Form der Partikel
F36	Edelkorund F36	0,35- 0,7 mm	eckig
Glas	Kalk-Natron-Glas	150 – 250 μm	rund
F150	Edelkorund F100 AI_2O_3	106 – 150 μm	eckig
F220	Edelkorund F220 Al ₂ O ₃	45 – 75 μm	eckig
Poliert	-	-	-

Tabelle 9:Probenbezeichnung definiert durch das für die Bearbeitung der Oberflächen genutzte Strahlgut für
FDM PEEK

4.2.2 Additive Fertigung

Bei dem Druckprozess handelte es sich um ein "filament deposition modeling" (FDM). Das Drucken der PEEK Probekörper wurde vom Institut für Drucktechnik IDD der TU Darmstadt durchgeführt und gezielt weiterentwickelt. Bei dem FDM-Verfahren wird ein Filament aus PEEK aufgeschmolzen und über eine Düse auf die Oberfläche gedruckt. Als Filament Material wurde KetaSpire HC AM Filament MS NT1 von Solvay Additive Manufacturing eingesetzt, welches für den Einsatz im Körper vorgesehen ist. Der Druckprozess wurde mit dem Drucker VSHAPER 270 MED der Firma VSHAPER durchgeführt. Dieser ist speziell für medizinische Zwecke ausgelegt. Der Probekörper misst ebenfalls wieder 24 mm im Durchmesser und 6 mm in der Höhe und damit von den geometrischen Maßen identisch zu den Spritzgussproben, welche zuvor bei den Stempelmethoden verwendet wurden.

Beginnend mit drei Lagen Stützstruktur werden für den Probenaufbau acht Lagen mäanderförmige Bahnen immer im 90° Winkel zueinander abgelegt. Anschließend wird eine Gitterstruktur mit 4 mm Breite aufgebaut. Es folgen wieder drei mäanderförmige Bahnen als Abschluss. Die Düsenbreite beträgt 150 μm.

4.3 Physikalische Gasphasenabscheidung

Anschließend an den Strukturierungsprozess findet erneut eine Reinigung der PEEK Proben statt. Hierbei werden alle Proben im Ultraschallbad mit Ethanol, Isopropanol und n-Heptan gereinigt (Tabelle 4). Für die Funktionalisierung der mittels Strukturierung bei Raumtemperatur hergestellten PEEK-Oberfläche wird in der PVD-Anlage Alcatel SCM 601 mittels Hochfrequenz-Magnetron-Kathoden Titan aufgesputtert. Bei dem Target handelt es sich um Titan Grad 2. PEEK ist auf einen gekühlten Substrathalter fixiert, was den Umgang mit der thermischen Limitierung von PEEK verbessert. Der Abstand zwischen Substrathalter und Target beträgt 70 mm. Der Beschichtungsvorgang läuft in vier Teilschritten ab (Tabelle 10).

Prozessschritt	Gas	Druck (Pa)	Leistung (W)	Spannung (V)	Zeit (Minuten)
Ätzen	Ar O ₂	1,4	20	-100 (Substrat)	10
Presputtern	Ar	1,1	250		15
Sputtern	Ar	1,4	150	400	300
Kühlen	Ar	1,4	-	-	15

Tabelle 10: Beschichtungsprozess zur Herstellung von Ti Schichten auf PEEK mit der Alcatel SCM 601 (Strukturierung mittels Stempel bei Raumtemperatur)

Für die Beschichtung der Proben, welche bei 240 °C strukturiert wurden sowie für die mittels FDM hergestellten Proben wurde zur Beschichtung die industrielle Beschichtungsanlage CC800[®]/9 ML der Firma CemeCon genutzt. Diese Anlage verfügt über vier Kathoden mit einer maximalen Kathodenleistung von 8 kW. Eine der vier Kathoden kann sowohl als Direct Current Magnetron Sputter (DCMS)-Kathode, als auch als High Power Impulse Magnetron Sputter (HiPIMS)-Kathode genutzt werden. Der rotierende Tischhalter kann über Zweifachrotation auch dreidimensionale Objekte beschichten und bietet die Möglichkeit, eine gleichmäßigere Schichtabdeckung für Oberflächentopographien zu fördern. Die Reverse Time ist die Zeit, bei der sich ein aufgebautes Potenzial an der Oberfläche abbauen kann.

Prozess- schritt	Gas	Druck (Pa)	Frequenz (kHz)	Reverse Time (ns)	Leistung (W)	Spannung (V)	Zeit (Min- uten)
Mittel- frequenz- Ätzen	60 % O₂/Ar	0,6	240	1600	-		10
Beschichten	Ar	0,45	-	-	1500	50	2
	61 % O ₂ /Ar	0,45	-	-	1500	100	3
	Ar	0,45	-	-	1500	50	420
Kühlen	Ar	1,4	-	-	-	-	12

Tabelle 11: Beschichtungsprozess zur Herstellung von Ti-TiO2-Ti Schichten auf PEEK mit der CemeCon 800/9(Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C)

Diese Beschichtungsparameter wurden entwickelt, um eine osseointegrativ fördernde Beschichtung auf PEEK zu ermöglichen. Mit Hilfe einer integrierten TiO2-Schicht wird eine nachgelagerter Säureätzprozess ermöglicht, welcher zur Erzeugung einer zusätzlichen Nanostruktur auf der PVD Schicht genutzt werden kann (Martin et al. 2018, König 2019).

Tabelle 12: Angepasster Beschichtungsprozess zur veränderten Aktivierung der Oberfläche in Bezug auf die Benetzbarkeit an der CemeCon CC 800/9 für FDM PEEK, fett markiert ist die Änderung des Beschichtungsprozesses zur Modifikation der Haftung sowie Nanostruktur (Strukturierung über FDM Verfahren)

Prozessschritt	Gas	Druck (Pa)	Frequenz (kHz)	Reverse Time (ns)	Leistung (W)	Span- nung (V)	Zeit (Minuten)
Mittel- frequenz-Ätzen	60 % O₂/Ar	0,6 0,8	240	1600	-		10
Beschichten	Ar	0,45 0,6	-	-	1500	50	2
	61 % O₂/Ar	0,45 0,6	-	-	1500	100	3
	Ar	0,45 0,6	-	-	1500	50 55	420
Kühlen	Ar	1,4	-	-	-	-	12

Innerhalb dieser Arbeit wurde keine schichtdickenabhängige Bewertung der Übertragung der Rauheit und der erzeugten Verbundeigenschaften vorgenommen. Für alle Rauheitsübertragungen für den PVD-Prozess ist von einer konstanten Schichtdicke von 7 μm auszugehen.

Schliffpräparation 4.4

Für die Bewertung der Beschichtungsentwicklung in Abhängigkeit der Substratrauheit wurden von den beschichteten PEEK Oberflächen, welche mittels Strukturierung bei 240 °C hergestellt wurden, Schliffe angefertigt(Tabelle 13).

Tabelle 13:

Schliffpräparationsparameter zur Herstellung von Schliffen von eingebetteten titanbeschichteten, strukturierten PEEK Probekörpern

Schleifmittel	Körnung	Zeit
SiC-Papier	320	3 Minuten
SiC-Papier	800	3 Minuten
SiC-Papier	1200	4 Minuten
SiC-Papier	2500	4 Minuten
Alpha-Tuch	3 µm	3 Minuten
Chemisches Tuch	OPS	4 Minuten

Herausfordernd ist hierbei bei vergleichsweise unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der zwei Werkstoffe ein Verschmieren der Titanschicht in das PEEK zu vermeiden. Die Schichtentwicklung konnte mittels Messung in dem REM Zeiss EVO MA15 untersucht werden.

5 Charakterisierungsmethoden

Für die Entwicklung von Herstellungsverfahren zur Erzeugung strukturierter PEEK-Probekörper ist es notwendig, eine Bewertung der Strukturerzeugung und eine Bewertung des erzeugten Bauteils vorzunehmen.

5.1 Grundlegende Bewertungsmethoden der Strukturierungsprozesse

Als grundlegende Bewertungsmethoden werden die Charakterisierungen verstanden, welche die Strukturübertragung bewerten und für alle Methoden der Strukturierungen die finalen Rauheiten und Oberflächen erfassen. Angestrebt ist dabei die Erzeugung einer homogen verteilten Struktur, welche der Oberfläche von sandgestrahltem Titan ähnelt, die als osseointegrativ vorteilhaft gilt (Hansson & Norton 1999, Elias et al. 2008, Roehling et al. 2015). Dabei ist eine Zielrauheit von Ra = $1 - 2 \mu m$ für die optimalen osseointegrativen Eigenschaften notwendig. Des Weiteren ist die Vorhersage der Strukturübertragung für die Rauheit hilfreich, um die Strukturübertragungsfähigkeit der entwickelten Prozesse abhängig von der Startrauheit zu bewerten. Hierbei werden die erzeugten Oberflächen auch lichtmikroskopisch abgebildet. Zusätzlich wird die Haftung der Titanbeschichtung auf PEEK mittels Ritztest überprüft und verglichen. Für die mittels additiver Fertigung hergestellten Proben wurden gegebenenfalls zwei Messrichtungen definiert: Messung parallel und senkrecht zu den Druckbahnen.

5.1.1 Rauheitsparameter und Strukturübertragungen

Beginnend mit der Messung der Rauheitsparameter für die Stempel beziehungsweise Druckplatten und für die strukturierten PEEK Oberflächen mit und ohne Beschichtung wird anschließend prozessabhängig die Strukturübertragung bewertet. Ziel ist hierbei, die Größenordnung der Übertragung zu beschreiben und somit vergleichend die Prozesse abhängig von der Startrauheit beschreiben zu können. Die Isotopie, also die homogene Verteilung der Struktur auf den Oberflächen wurde über drei Messstrecken auf jeder Oberfläche geprüft. Für alle Rauheitsparameter wurde die Standardabweichung bei der Messung berechnet. Für alle erzeugten Oberflächen von einem Typ wurde je der Mittelwert der Rauheitsparameter bestimmt sowie die Standardabweichung ermittelt.

Für die Strukturübertragung wird das Verhältnis der Rauheit des nachgeschalteten Prozesses R_{danach} zur Rauheit des vorangehenden Prozesses R_{davor} errechnet, also das Verhältnis der Rauheit von strukturierter Oberfläche zu Stempel und von beschichteter Oberfläche zu strukturierter Oberfläche. Liegt der Wert nahe eins, ist die Strukturübertragung sehr gut. Liegt der Wert weit über eins, so ist es zu einer starken Erhöhung der Rauheit gekommen. Liegt der Wert stattdessen stark unter eins kommt es aufgrund des Prozessschrittes zu einer starken Einebnung. Über die Standardabweichung der Rauheitsparameter wurde die Standardabweichung der jeweiligen Strukturübertragung ist folgendermaßen definiert (Formel 10):

$$t = \frac{R_{danach}}{R_{davor}} \tag{10}$$

5.1.2 Haft- und Verbundeigenschaften mittels Ritztest

Für die Bewertung der Verbundeigenschaften des Systems im Hinblick auf die adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften erfolgt die Prüfung mittels Ritztest angelehnt an DIN EN ISO 20502: 2016. Neben quantitativen Versagenskennwerten unter der induzierten Druck-Schubbelastung durch das Aufbringen einer Normalkraft mit Lateralbewegung können auch qualitative Aussagen über das Schadensbild abgeleitet werden. Im Hinblick auf die hier verwendete, zum Teil sehr hohe (Substrat-)Rauheit ist es vor allem möglich, vergleichende Charakterisierungen vorzunehmen. Es wurden je zehn Ritztests mit einem sphärischen Diamant Indenter mit einem Spitzendurchmesser von 20 μm über eine Länge von 0,5 mm bei einer linear progressiven Kraft von 0 bis 500 mN durchgeführt. Die Rissrichtung erfolgte jeweils senkrecht zur Druckrichtung bei den Oberflächen (FDM Strukturierung). Lc1 als quantitativer Kennwert ist die Normalkraft, bei der die erste Rissbildung gemessen wurde. Hierbei handelt es sich bereits um ein für den Einbau im menschlichen Körper unzulässiges Versagen. Als Bewertungskriterium für eine ausreichende Haftung der Beschichtung auf der erzeugten Oberfläche wurde die maximale Normalkraft gewählt, die bei einem Einsatz einer solchen Oberfläche als Wirbelimplantat auftreten würde. Die mechanische Belastung auf die Wirbelsäule ist eine komplexe Kombination aus verschiedenen Einflüssen, wie zum Beispiel des Körpergewichts, des Alters, des Fitnesszustands und des Gesundheitszustands. Es ist nicht möglich, die auf die einzelnen Wirbelkörper wirkenden Kräfte direkt zu messen. Indirekte Methoden ermitteln jedoch annähernd die vorliegenden Kräfte, welche jedoch aufgrund von Annahmen und Vereinfachungen zum Teil stark voneinander abweichen können. So lässt sich der Wirbelkörper in einem viskoelastischen Model mit drei Parametern mit den mechanischen Hauptkräften Kompression, Kompression mit Scherung und Torsion beschreiben. Für statische Kompressionstests in vitro an verschiedenen Segmenten wurden die größten auftretenden Spannungen von 0,127 MPa für den Lendenwirbelkörper L3/4 mit einer Fläche von 1995 mm² gemessen (253 N) (Hansson et al. 1987). Andere Studienergebnisse fanden eine durchschnittliche Fläche des L3/4 Wirbelkörpers von 1492 mm² bei maximalen Kräften von 3,351 MPa (5070 N) (Zhou et al. 2000). Da eine Messung der tatsächlich auftretenden Kräfte von sehr vielen Faktoren abhängig ist, ist dies als Annäherung an den Anwendungsfall zu betrachten. 3,351 MPa wird als höchster Normaldruck angenommen, bei der die hier hergestellten PEEK-Titan Verbunde noch keine Risse und noch kein Abplatzen zeigen dürfen. Dieser liegt bei etwa 13 mN Normalkraft des Nanoritztests vor.

Die optische Auswertung der Ergebnisse für die Lc1 Werte sowie für die Beobachtung des Abplatzens der Schicht oder Einbrechens des Indenters erfolgte mittels Lichtmikroskop Keyence VHX 600 nach DIN EN ISO 20502: 2016. Über die zehn Ritztests erfolgt die Berechnung der Standardabweichung.

5.2 Erweiterte Charakterisierung der Probekörper

Für die Charakterisierung der erzeugten Schichtsysteme stehen im Hinblick auf die Anwendung weitere Methoden zur Verfügung. So ist es von Interesse, ob es eine substratrauheitsbedingte Veränderung der mechanischen Eigenschaften gibt, welche hier über die Messung des Eindringmoduls erfolgt. Wie bereits beschrieben kann auch der Kontaktwinkel viel Aufschluss über die erzeugten osseointegrativen Eigenschaften liefern. Auch hier steht die Rauheitsabhängigkeit im Hinblick auf die Herstellungsmethoden im Vordergrund. Die erzeugten chemisch-physikalischen Oberflächeneigenschaften von PEEK können ebenfalls über diese Methode adressiert werden. Mit Hilfe von Auslagerungsversuchen kann eine weitere anwendungsrelevante Prüfung des Schichtsystems im Medium erfolgen. Als letzter Aspekt wird der Einfluss der Herstellung von PEEK auf die Schichtentwicklung der applizierten PVD Schicht hin untersucht. Hierbei soll auch mit Hilfe von Ätzversuchen der mögliche Einfluss der Sphärolithbildung an der Oberfläche von PEEK auf das Beschichtungsverhalten untersucht werden.

5.2.1 Eindringmodul

Die mechanischen Oberflächeneigenschaften wurden zum einen von den PEEK-Oberflächen direkt, aber auch von den Titan-Schichten gemessen. Die mechanischen Eigenschaften dienen zum einen der Beschreibung der erzeugten Oberflächen. Zum anderen können die verschiedenen Herstellungsmethoden und die Schichtentwicklung in Abhängigkeit der Prozessparameter miteinander verglichen werden. Hierbei wurde sich gegen die klassischen Prüfverfahren wie Vickers oder Rockwell entschieden, da für die Messung der mechanischen Eigenschaften einer Schicht der Einfluss des Grundwerkstoffes minimiert werden soll. Daher wurde für die Messung des Eindringmoduls die instrumentierte Eindringprüfung mit dem Nanoindenter ASMEC UNAT nach DIN EN ISO 14577-1:2015 mit 21 mN und einem Berkovich Indenter durchgeführt. Bei größeren Rauheiten ist eine größere Streuung der Messergebnisse zu erwarten. Ergänzend wurde die Schichtdicke anhand von Schliffen gemessen.

5.2.2 Kontaktwinkelmessung

Bei der Kontaktwinkelmessung ist zwischen der statischen und der dynamischen Messung zu unterscheiden. In dieser Untersuchung wurde das Verfahren des liegenden Tropfens ("sessile drop") benutzt. Hierfür wurde ein Gerät Dataphysics OCA 25 mit der Steuer- und Analysesoftware SCA20 genutzt. Für die Messung wurden je 3 µl destilliertes Wasser als Tropfen auf die zu messenden Oberflächen gesetzt. Die Prüfung erfolgt nach DIN 55660-2:2011-12. Pro Probe wurden je 5 Tropfen gemessen. Die Prüfung fand bei einer Temperatur von (23 ± 2) °C und einer relativen Luftfeuchte von (50 ± 5) % statt (siehe DIN EN 23270:1991-09).

Für den dynamischen Kontaktwinkel erfolgt die Prüfung nach DIN 55660-6:2014-10. Hierbei wurde mit dem Messgerät Krüss DAS 100 gearbeitet. Die Testflüssigkeit war wiederum destilliertes Wasser. Beim Aufbringen des Messvolumens verweilt die Kanüle in der Testflüssigkeit. Um den Fortschreitewinkel zu bestimmen, wird das Volumen erhöht. Der Rückzugswinkel wir über die Volumenreduktion ermittelt. Die Bestimmung der Kontaktwinkel erfolgte optisch. Eine Messung der erzeugten Winkel mittels Auswertungssoftware hat sich als nicht hinreichend genau herausgestellt.

Alle Oberflächen wurden vor der Messung im 15-minütigen Ethanol-Ultraschallbad gereinigt. Nur für die frisch beschichteten Proben fand keine Reinigung statt, damit der chemisch-physikalische Zustand nach dem PVD-Prozess bewertet werden kann. Für Proben deren Beschichtungsprozess schon länger als ein Tag her war, wurde wiederum eine Reinigung vorgenommen.

Für die mittels additiver Fertigung hergestellten Proben wurden zwei Messrichtungen definiert: Messung des Tropfenprofils parallel und senkrecht zu den Druckbahnen.

5.2.3 Aufwachsverhalten

Die Eigenschaften einer PVD-Schicht und insbesondere der Haftmechanismen können maßgeblich über die erste Schichtentwicklung, welche sich noch an dem Substrat orientiert, beeinflusst werden. Für ein besseres Verständnis, ob es Unterschiede in der Ausbildung des Interface gibt, wurde die erste Schichtentwicklung der PVD-Schicht untersucht. Ziel war es hierbei, die erwartete Inselbildung auf PEEK auf den verschiedenen Oberflächen zu vergleichen. In Vorversuchen wurden sehr kurze Beschichtungszeiten untersucht, bei denen es gerade zu einer ersten Inselbildung kommen kann. Mittels XL30 Philips HREM konnte so das Nukleationsverhalten beobachtet werden. Dabei hat sich eine Beschichtungszeit von 120 s mit rotierendem Probentisch als zweckmäßig erwiesen. Für die Untersuchung der Oberfläche mittels HREM wurden die Oberflächen mit einer dünnen Goldschicht versehen.

5.2.4 Auslagerungsversuche

Im Zusammenhang mit Zytotoxizitätsuntersuchungen der Schichtsysteme wurden an die Zellversuchsbedingungen angepasste Immersionstests gemacht. Diese wurden weniger im Hinblick auf die verwendeten Materialien als vielmehr im Hinblick auf die verwendeten Verfahren durchgeführt. Ziel dessen war die Untersuchung der flüssigkeitsbedingten Veränderung des Systems in Hinblick auf die Nutzung im menschlichen Körper. Dabei wurden die Proben in ein Zellkulturmedium (Dulbecco's Modified Eagle's Medium (Sigma-Aldrich)) ausgelagert, um möglichst körperähnliche Bedingungen zu schaffen. Zuvor wurden die Proben in 70 % ultrapurem Ethanol (VWR Chemikalien) für 5 Minuten sterilisiert, luftgetrocknet und dann unter sterilen Bedingungen bei 37 °C in einen Inkubator ausgelagert. Nach je 24 und 72 Stunden wurden die Proben aus dem Medium entnommen und mit deionisiertem Wasser dreimal für 1 Minute gewaschen und anschließend getrocknet. Im Anschluss erfolgte eine optische Beurteilung der Beschichtung. Dabei wurden mögliche Verfärbungen, Ablagerungen und Schicht- oder Substratzustand beurteilt.

5.2.5 Eigenspannungsmessung

Für die Bestimmung der in der PVD Schicht auftretenden Eigenspannungen wurde ein Diffraktometer D5000 mit CuK_{α}-Strahlung unter flachem Einfallswinkel (Grazing Incidence X-Ray Diffrection, GI-XRD) erstellt. Dabei kann anhand der Gitterverzerrung, also der Änderung des Netzebenenabstands die Eigenspannungen ermittelt werden.

5.2.6 Ätzversuche

Das PVD-Schichtwachstum kann von der Oberflächenmorphologie des PEEK-Probekörpers beeinflusst werden. Diese Morphologie wird wiederum vom Herstellungsprozess beeinflusst. Daher kann es für die verschiedenen Strukturierungs- und Herstellungsverfahren zu unterschiedlichen Sphärolithentwicklungen an den Oberflächen kommen. Eine Möglichkeit, das zu überprüfen, ist das selektive Ätzen der Oberfläche mittels Kaliumpermanganat, Wasser und Phosphorsäure (Olley et al. 1986). Für den Ansatz von 50 ml Ätzlösung wurden hierbei 42,5 ml Phosphorsäure (85 %) mit 7,5 ml Wasser (Deionat) verdünnt. 15 Minuten vor der Anwendung der Ätzlösung wurde 1 g feingeriebenes Kaliumpermanganat zugesetzt und gut vermischt. Anschließend konnten sich die ungelösten Anteile des Kaliumpermanganats absetzen. Danach wurden die Proben in die Lösung gebracht. Im Vorversuch wurden die Probenoberflächen je 30, 50 und 90 Minuten geätzt und anschließend im REM untersucht. Eine Ätzzeit von 50 Minuten hat sich als ausreichend herausgestellt.

6 Ergebnisse und Bewertung der Herstellungsmethoden

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterteilen sich einmal in die Strukturierung von Oberflächen von PEEK, welches mittels Spritzguss hergestellt wurde und in die Strukturierung von additiv gefertigten PEEK Bauteilen. Bei ersteren wird der Einfluss der Temperatur, des Beschichtungsprozesses sowie der Einfluss des Strahlgutes auf den Herstellungsprozess untersucht. Für die Strukturierung von additiv gefertigtem PEEK wird der Einfluss verschiedener Strahlwerkstoffe untersucht. Zu Beginn stehen jeweils die erzeugten Rauheitsparameter auf den beschichteten PEEK-Oberflächen im Vordergrund um eine grundsätzliche Einordnung der erzeugten Mikrorauheiten für die Osseointegration zu ermöglichen. Im Anschluss folgen spezifische Untersuchungen der erzeugten Schichtsysteme, um ein vertieftes Verständnis über deren Eigenschaften und Belastbarkeit zu erlangen.

6.1 Stempelverfahren auf Spritzguss PEEK

Im folgenden Kapitel wird die Strukturierungsmethode mittels Stempelverfahren untersucht. Hierbei stehen nicht nur verschieden strukturierte Stempel mit unterschiedlichen Korundkorngrößen sowie Glasperlen zum Vergleich, sondern auch der Stempelvorgang bei Raumtemperatur und bei 240 °C. Neben der Rauheitsübertragung wird das entstandene Schichtsystem bewertet. Ebenfalls untersucht wird der Einfluss des verwendeten Beschichtungsprozesses auf die erzeugten Schichtsysteme.

6.1.1 Vergleich der Strukturierung bei Raumtemperatur und bei 240 °C

Für die Übertragung einer Mikrostruktur auf PEEK wurden sandgestrahlte Metallzylinder als Stempel genutzt und einmal bei Raumtemperatur und bei 240 °C auf die PEEK-Oberfläche gepresst. Ziel war es, eine teilweise oder komplette Übertragung der Struktur zu erlangen, um eine vergleichbare, statistisch verteilte, möglichst isotrope Rauheit, wie sie für Volltitanimplantate als osseointegrativ beschrieben wird, auf PEEK zu erlangen. Dabei wurden verschiedene Strahlwerkstoffe, genutzt um unterschiedliche Formen, aber auch Größenordnungen der Struktur zu erzeugen. So können mit kantigem Edelkorund (F220, F100 und F12) ähnliche Strukturen in einer unterschiedlichen Skala erzeugt werden. Ergänzend dazu wurden zwei Stempel mit runden Glasperlen gestrahlt.

Für alle erzeugten Oberflächen, also für die Stempel, die strukturierten PEEK-Oberflächen und die strukturierteren und beschichteten PEEK-Oberflächen wurden die Rauheitsparameter gemessen (Anhang A und B).

Die final auf den beschichteten Oberflächen erzeugten Mikrorauheiten für beide Strukturierungen liegen zwischen 0,18 µm und 1,04 µm für den arithmetischen Mittelwert Ra. Das heißt, nur der 100Cr6 Stempel, welcher mit F12 sandgestrahlt und für die Strukturierung bei Raumtemperatur genutzt wurde, konnte eine Rauheit in der gewünschten finalen Größenordnung erzeugen (F12 – RT). Im Allgemeinen gilt, je größer der Durchmesser der Strahlkörner ist, desto größer ist Ra. Ausnahme ist hierbei der mit F100 sandgestrahlte Stempel. Hier konnten für die Strukturierung bei 240 °C finale Ra-Werte von 0,38 µm gegenüber 0,29 µm für die Strukturierung bei Raumtemperatur erzeugt werden. Das lässt auf eine bessere Strukturübertragung der Rauheit bei der Strukturierung bei 240 °C schließen. (Abbildung 15)





Stempel	poliert		100Cr6		100Cr6	Cu	100Cr6	Cu
Strahlwerkstoff	-	Al2O3	SiO2	Al2O3	Al2O3	SiO2	Al2O3	Al2O3
Strahlwerkstoff -größe	-	F220 53 – 75 μm	150 – 250 μm	F100 105 – 149 μm	F100 105 – 149 μm	150- 250 μm	F12 1,4 – 2 mm	F12 1,4 – 2 mm

Abbildung 15: Vergleich des arithmetischen Mittelwertes Ra der strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen zwischen Strukturierung mittels sandgestrahltem Stempel bei Raumtemperatur und bei 240 °C mit der polierten und beschichteten Referenzoberfläche¹

Untersuchungen der Übertragungsrate der Ra-Werte aller Strukturierungen bestätigen das. (Abbildung 16) Die Rauheitsübertragung bei 240 °C und 20 kN liegt zwischen 30 % und 60 % des arithmetischen Mittelwertes der Rauheit des Stempels. Für die Übertragung der Rauheit bei Raumtemperatur und 99 kN konnten Übertragungsraten zwischen 10 % und 20 % gemessen werden. Die Abhängigkeit von der Größenordnung der Rauheit ist für die Übertragungsrate bei der Strukturierung bei Raumtemperatur geringer. Ein Grund hierfür könnte sein, dass sich PEEK bei der Strukturierung bei 240 °C über der Glasübergangstemperatur von 145 °C befunden hat. Somit ist von einem teilweißen Fließen der amorphen Phase und somit von einer plastischen Verformung in Orientierung an die Rauheit auszugehen. Der Strukturierungsprozess bei Raumtemperatur kann nur eine plastische Deformation durch das Drücken der Profilspitzen in PEEK als Profiländerung zur Folge haben. Das könnte auch erklären, warum hierbei für höhere Stempelrauheiten Ra geringere

¹ Die Daten der hier gezeigten Ergebnisse wurden zum Teil im Rahmen der Masterarbeit von Frau Anne Martin erarbeitet (Martin (2015)).

Übertragungsraten gemessen wurden. Auch ist die Übertragung der Rauheit für die Stahlstempel bei dieser Methode aufgrund des höheren Elastizitätsmoduls geringfügig besser.



Abbildung 16: Übertragungsrate der Strukturierung mittels Stempel auf Spritzguss PEEK (○) und der Beschichtung (□) für die Strukturierung bei Raumtemperatur und bei 240 °C über der Rauheit Ra der Stempel, oberhalb von eins Aufrauhung, unter von eins Einebnung

Neben den Übertragungsraten für Ra wurden die Übertragungsraten für die Schiefe des Profils Rsk untersucht, da hierbei Aufschluss über die Materialverteilung der Profile gewonnen werden kann (Abbildung 17). Für alle Stempel wurde aufgrund des Strahlvorgangs ein nach oben orientiertes Profil erzeugt (Rsk <0), mit Ausnahme des Kuper-Stempels, welcher mit Glasperlen gestrahlt wurde. Hier ist zu vermuten, dass das weichere Kupfer gegenüber dem Strahlstempel die Form der Glaskugeln als Einschlagsmulden wiedergibt, was wiederum eine positive Profilneigung zur Folge hat. Dieser Effekt konnte mittels der Hellfeldbilder der erzeugten Oberflächen bestätigt werden (Abbildung 18). Die Übertragungsraten t für die Strukturierung bei 240 °C sind kleiner eins. Das heißt, dass es hierbei gegenüber dem Stempelprofil zu einer gleichmäßigeren Verteilung des Materials kommt. Die Übertragungsraten für die Strukturierung bei Raumtemperatur sind betragsmäßig größer als eins. Hier kam es bei jeder Strukturierung zu einer Verstärkung der Schiefe des Profils. Außerdem ist auffällig, dass beide Stempel, die mit Glasperlen strukturiert werden, die jeweils betragsmäßig größten Schiefen erzeugten. Für die mit Edelkorund sandgestrahlten Oberflächen ist eine Abnahme der Übertragungsrate mit der Zunahme der Korngröße des Strahlmaterials für die Strukturierung bei Raumtemperatur gemessen worden. Die beste Übertragung der Rauheit Ra wurde für Glas – 240 °C beobachtet. Das kann zum einen mit der geringsten Stempelrauheit Ra und zum anderen mit der größten Schiefe des Profils Rsk begründet werden.



Abbildung 17: Schiefe des Profils für die Stempel und strukturierten PEEK-Oberflächen für den Stempelvorgang bei 240 °C und bei Raumtemperatur (RT) und Übertragungsrate t für die Schiefe des Profils Rsk für den Strukturierungsprozess bei Raumtemperatur (RT, ○)und bei 240 °C (□), grau der Bereich der Verminderung der Schiefe

Die Übertragungsrate für die Beschichtung kann unabhängig von der Strukturierungsmethode betrachtet werden. Es wurden für den Beschichtungsprozess zwei verschiedene PVD-Anlagen verwendet, welche einen Vergleich zwischen einer substratrotierenden Industrieanlage CC800/9 ML und einer Beschichtungsanlage SCM 601 mit statischem Substrathalter und in situ Kühlung ermöglicht. Beide Anlagen verfügen über Magnetron-Kathoden (Kapitel 4.3). Als Sichtlinienverfahren gibt der Beschichtungsprozess die Topographie des strukturierten PEEKs sehr gut wieder. Mit Ausnahme von zwei Oberflächen (poliert und glasperlenbestrahlt, 240 °C), kann für alle Oberflächen eine Einebnung von minimal 66 % gemessen werden. (Abbildung 16)

Um ein besseres Verständnis für die erzeugten Oberflächen zu bekommen, wurden die Hellfeldbilder der erzeugten Oberflächen untersucht. Im Vergleich stehen die hierbei erzeugten strukturierten PEEK-Oberflächen. Für die mittels 240 °C strukturierten Oberflächen ist eine kleinteiligere Verteilung der Topographieelemente zu sehen. Das spiegelt sich auch in den geringeren Rauheitswerten für diese Oberflächen wieder. Für Glas – Cu – RT konnten die auf den Kupferstempel erzeugten sphärischen Strukturen auf PEEK übertagen werden. (Abbildung 18)



Abbildung 18: Hellfeldbilder der bei Raumtemperatur (RT) und bei 240 °C strukturierten PEEK-Oberflächen Die für die mittels Raumtemperatur hergestellten strukturierten PEEK-Oberflächen weisen alle ein gemeinsames Merkmal auf: Es gibt deutlich nicht strukturierte Bereiche, die mit zunehmender Rauheit Ra großflächiger werden. Am Beispiel der Struktur F12 – Cu – RT sind die Flächen blau markiert, welche immer noch ihre ursprünglich vom Polieren erhaltene Oberflächenbeschaffenheit aufweisen und durch den Stempelprozess nicht beeinflusst wurden (Abbildung 19). Hier zeigt sich wieder deutlich, dass die Rauheitswerte allein, welche zeigen, dass F12 – Cu - RT in den gewünschten Bereich für die osseointegrative Wirkung kommen, keine ausreichende Aussagekraft zur tatsächlichen Oberflächentopographie haben. Dass einzelne Bereiche, welche hier auch in der Größenordnung von Fibroblasten, also den ersten Kontaktzellen nach dem Einbau des Implantats in den Körper, liegen, lediglich eine Nanorauheit aufweisen, ist nicht erstrebenswert (Grössner-Schreiber et al. 2006). Hier zeigt sich der Verbesserungsbedarf der einzelnen Methoden im Hinblick auf entweder die vollständige Strukturierung oder die Erzeugung der gewünschten osseointegrativ wirkenden Rauheit Ra. (Abbildung 18 und Abbildung 19)



Nicht strukturierte Bereiche

Abbildung 19: Hellfeldbilder F12 – Cu – RT Stempel und strukturierte PEEK-Oberflächen mit nichtstrukturierten Oberflächenanteilen

Ein wichtiger Baustein zur Charakterisierung der beschichteten und strukturierten PEEK-Oberflächen ist die Haftung der Schicht, welche mittels Nanoritztest ermittelt wird. Dieser wurde gewählt, um die Haftung in Abhängigkeit der Rauheit zu bewerten. Da aufgrund der gewünschten Mikrostrukturierung des Substrates mögliche Schichtentwicklungsfehler zum Beispiel in Form von Nodules auftreten können, ist hier die Untersuchung des Versagensverhaltens, zum Beispiel das Herauslösen von Schichtteilen aufgrund von tribologischer Beanspruchung enorm wichtig. Des Weiteren ist ein Einfluss der Rauheit auf das tribologische Verhalten zu erwarten. So wurden für raue Stahlsubstrate eine Zunahme des Verschleißes der DLC Schicht mit der Substratrauheit beobachtet (Jiang & Arnell 2000). Für Titannitridschichten auf Stahlsubstraten wurde eine Abnahme der Adhäsion für eine Zunahme der Rauheit gemessen (Takadoum & Houmid Bennani 1997). Für andere Studien wurde wiederum eine Abnahme der Normalkraft, bei der es zur Rissentwicklung kommt für die Zunahme der Substratrauheit erfasst (Subramanian et al. 1993). Zusätzlich ist die Kombination aus Ti- TiO₂-Schicht und thermoplastischem Substrat aufgrund der sehr unterschiedlichen mechanischen und thermischen Werkstoffeigenschaften herausfordernd und kann zu spannungsinduzierten Wachstumsphänomenen führen, welche bereits ohne externe Belastung zu einer Rissbildung führen können (Lackner et al. 2010). Die Mobilität der Adatome während des Beschichtungsprozesses ist aufgrund der werkstoffbedingten niedrigen Prozesstemperatur eingeschränkt. Das kann eine topographieabhängige Ausbildung der mikrostrukturellen Beschichtungseigenschaften haben, welche sich wiederum auf die Haftfestigkeiten oder aber die Rissentwicklungen des Schichtssystems auswirken können (Singh & Wolfe 2005). Dabei kann die Schichtabdeckung in Form von der lokalen Schichtdicke und Substratrauheitswiedergabe abhängig von der Form der Topographie sein, wie Simulationen von

Aufwachsverhalten von Schichten auf unterschiedlich geformten Oberflächenprofilen verdeutlichen (Cansizoglu et al. 2015). Der Vergleich zum polierten Referenzbauteil kann Aufschluss über den Einfluss der Mikrostrukturierung des Substrates im Hinblick auf ein verändertes Schadensbild geben. Ergänzend für die Ergebnisse des Ritztestes wurden die Eindringhärte sowie das Eindringmodul für alle Beschichtungen gemessen und verglichen. Für alle Schichtsysteme ist von einer Schichtdicke von 7 µm auszugehen (Abbildung 20, Abbildung 21).



Abbildung 20: Normalkraft Lc1 im Nanoritztest über arithmetischem Mittelwert Ra für die verschiedenen Strukturierungen mit Beispielbeanspruchung für den Wirbel L3/4 mit 13 mN, Schichtdicke 7 μm



Abbildung 21: Eindringmodul und Eindringhärte der strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen

Die gemessene Normalkraft Lc1 bei der zuerst ein Riss aufgetreten ist, liegt für alle Ti-Beschichtungen, welche bei Raumtemperatur mittels Alcatel SCM 601 hergestellt wurden, zwischen 95 und 150 mN und nimmt mit zunehmender Rauheit zu. Für die Strukturierung bei 240 °C und der Ti-TiO₂-Ti-Beschichtung mittels CC800/9 ML wurden Normalkräfte zwischen 100 und 120 mN gemessen (Abbildung 20). Für letzteres kann kein rauheitsabhängiger Trend abgelesen werden. Es wurden jedoch nur kleinere Substratrauheiten untersucht. Es ist anzunehmen, dass bei so geringen Rauheitsdifferenzen der Einfluss der mechanischen Verankerung sowie des schichtstörungsbedingten höheren Energiebedarfs zum Risswachstum auf die Rissentwicklung erst ab einer gewissen Substratrauheit auftritt. Damit lässt sich schlussfolgern, dass trotz sehr großer Substratrauheit die Schichtentwicklung mit Blick auf die Hafteigenschaften sogar von einer größeren Rauheit profitiert, wie es bereits für andere untersuchte Mikrorauheiten beobachtet werden konnte (Subramanian et al. 1993). Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der für das im Schichtsystem verwendeten Werkstoffe kann es bei dem Beschichtungsprozess zu einem Druckspannungszustand in der Schicht kommen, welcher durch die lokal unterschiedlichen Rauheitselemente variiert.

Für größere Substratrauheiten kann von einer Zunahme dieser Hafteigenschaften ausgegangen werden. Hier könnte jedoch aufgrund der rauheitsbedingten Verschlechterung der homogenen Schichtabdeckung bei zu großen Rauheiten von einem Grenzwert ausgegangen werden (Karabacak & Lu 2005). Zusätzlich kann es mit der Zunahme der Rauheit für diese Messmethode zu immer größeren Streuungen kommen. Alternative Methoden, wie der Mikroritztest, können jedoch die hier interessante Rauheitsabhängigkeit nur bedingt wiedergeben.

Die Beschichtungen weisen unterschiedliche Eindringmodule sowie Eindringhärten auf. Für die mittels Alcatel SCM 601 beschichteten Ti-Beschichtungen, deren Substrate auch bei Raumtemperatur strukturiert wurden, konnten Eindringmodule zwischen 26 und 30 GPa gemessen werden. Für die mittels CemeCon CC800/9 ML beschichteten Ti-TiO₂-Ti-Schichten wurden Werte zwischen 42 und 48 GPa gemessen. Letzteres kann auf die eingebaute TiO₂-Schicht zurückzuführen sein, welche die Elastizität der gesamten Beschichtung verringert. Beide Ergebnisse liegen deutlich unter dem Wert von 105 GPa, welcher für Titan Grade 2 gemessen werden kann (Peters 2010). Ursache hierfür könnte die herstellungsbedingte Ausbildung eines polykristallinen Systems sein. Ein Angleichen der Eindringmodule von Substratwerkstoff und Beschichtung kann zu einer Verringerung der Wahrscheinlichkeit für das Einbrechen der Schicht aufgrund des "eggshell"-Effektes sein (König 2019). Eine mögliche Rauheitsabhängigkeit ist für beide Schichtsystemtypen nicht erkennbar (Abbildung 21). Die Eindringhärte für die mittels Alcatel SCM 601 beschichteten Oberflächen liegen zwischen 3 und 4 GPa auf und liegen somit im Streuband.



Abbildung 22: REM Aufnahmen von Ritzspuren auf F12 - RT mit a: erste Rissentwicklung, b: Hertzsche Zugspannungsrisse und c: Einbrechen des Indenters bis zum Grundwerkstoff

Auch wenn sich die Werte für Lc1 bei den beschichteten und strukturierten PEEK-Proben unterscheiden, so ist doch das Schädigungsbild für alle Oberflächen vergleichbar. Beispielhaft sind hier zwei Ritzspuren der Probe F12 - RT dargestellt (Abbildung 22). Die erste Rissentwicklung verläuft dabei häufig entlang der Rissspur oder exakt senkrecht dazu (Abbildung 22, a). Die darauffolgenden Rissentwicklungen werden als Hertzsche Zugspannungsrisse bezeichnet (Abbildung 22, b). Einige Rissspuren weisen eine Einbruchstelle des Indenters bis auf den Substratgrund auf (Abbildung 22, c). Für alle Oberflächen konnte die Grenznormalkraft von 13 mN für den Einsatz als Wirbelimplantat deutlich überschritten werden (Kapitel 5.1.2)(Abbildung 20, Beispielbeanspruchung) (Martin et al. 2018).



Abbildung 23: Vergleich der Ritztests für die Stempelverfahren bei Raumtemperatur und bei 240 °C sowie für die Beschichtung mittels Alcatel SCM 601 und CemeCon CC800/9 ML

Neben dem Vergleich von Lc1 kann auch das ritzbedingte Schädigungsbild bei höheren Normalkräften Informationen über die erstellen Schichtsyteme liefern. So kann es zu einem Abplatzen oder Einbrechen der Schicht bei höheren applizierten Normalkräften, welche im Hellfeld als vermehrt schwarze Oberfläche zu erkennen sind, kommen (Abbildung 23, Tabelle 14).

	Schichtsystemen			
	Alcatel SCM 601	CemeCon CC800 [®] /9 ML		
Probe	Abplatzen/Einbrechen	Abplatzen/Einbrechen	Probe	
Poliert - RT	7 /10	0/10	Poliert – 240 °C	
F100 – RT	10/10	0/10	F220 – 240 °C	
Glas – RT	10/10	1/10	Glas – 240 °C	
F12 – RT	5/10	0/10	F100 – 240 °C	
F12 – Cu – R	T 3/10			

Tabelle 14: Vergleich des Versagens im Ritztest von den unterschiedlich beschichteten und strukturierten
Ein Versagen durch Abplatzen ist möglich, wenn entweder die gespeicherte elastische Energie oder die Schubspannung am Interface zum Substrat eine kritische Grenze überschreitet (Burnett & Rickerby 1988). Für die Ritze auf Schichten, welche mittels Alcatel SCM 601 hergestellt wurden, konnte vermehrt das Abplatzen der Schichten ab etwa 250 mN dokumentiert werden. Für die mittels F12 sandgestrahlten Oberflächen kam es dabei am wenigsten häufig zum Abplatzen (Tabelle 14). Hierbei trat nur an Rauheitsunebenheiten vereinzelt ein Einbruch des Indenters auf, der aufgrund der unterschiedlichen Kontaktflächen von Indenter zu Oberfläche zu einer kurzzeitigen Lastüberhöhung führen kann (Subramanian et al. 1993, Jiang & Arnell 2000). Das kann auch bei noch nicht maximal untersuchter Normalkraft zu einem Versagen führen. Anschließend kam es jedoch zu einem weiteren Ritzweg ohne adhäsiven Versagen für F12 – RT und F12 – Cu – RT. Für die mittels CemeCon CC800/9 ML beschichteten Oberflächen wurde hingegen nur für die mittels Glasperlen strukturierte Oberfläche ein Einbrechen des Indenters in die Schicht erfasst. Für alle anderen Schichtsysteme konnte kein Einbrechen oder Abplatzen beobachtet werden. Das spricht für eine bessere Adhäsion der Schicht auf dem Substrat, welche mittels der Industrieanlage erreicht werden konnte. Grund dafür kann ein "Abschrecken" bei Beschichtungenvorgängen bei niedrigen Temperaturen beim Kondensieren sein, welche zu einer intensiven Inselbildung bei dem Nukelationsverhalten führt. Diese kann zum sogenannten "self-shadowing" Effekt führen, welcher wiederum stark von dem Winkel des ankommenden Partikelflusses abhängt. Durch eine Erhöhung des Energieeintrags oder aber eine Variation des Einfallswinkels des Ionenstrahls kann dieser Effekt Void-Bildung wiederum vermindert werden, indem die Adatommobilität der über Momententransfer erhöht wird (Lackner et al. 2010). Diese Void-Bildung schwächt insbesondere die erste Schichtbildung auf der PEEK-Oberfläche und damit die Adhäsion der Beschichtung. Das heißt, dass sich die substratschützende Kühlung, welche für die Beschichtung mittels Alcatel SCM 601 genutzt werden konnte, als nicht notwendig oder eventuell auch nachteilig für das Schichtssystem erweist. Auch ist der Einfluss der Substratrotation während der Beschichtung hier als vorteilhaft zu nennen, da eine gleichmäßigere Beschichtung insbesondere im Hinblick auf topographisch raue Substrate hin ermöglicht wird (Singh & Wolfe 2005). Wie bereits beschrieben, können größere Differenzen der mechanischen Eigenschaften der Schicht den sogenannten "eggshell" Effekt fördern. Für die mittels Alcatel SCM 601 erzeugten Ti-Schichten sind jedoch geringe Eindringmodule, näher an den für PEEK gemessenen 4 GPa, im Vergleich zu der mit CemeCon CC800/9 ML beschichteten Ti-TiO₂-Ti-Schichten gemessen worden (Abbildung 21). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das hier gezeigte Versagen mehr von den Eigenschaften der beschichteten Kontaktfläche als von den mechanischen Eigenschaften der erzeugten Schichtsysteme bestimmt wird.

Untersuchungen des tribologischen Verhaltens von unterschiedlich aufgerauten Stahloberflächen zeigen, das Profile mit einer negativen Schiefe (Rsk und Ssk) eine Tendenz zur Verringerung der Reibung aufweisen (Sedlaček et al. 2012). Vergleichende Untersuchungen der erzeugten Schiefen der strukturierten und beschichteten Oberflächen zeigen hierbei, dass für die Oberflächen, welche

mittels Alcatel SCM 601 beschichtet und bei Raumtemperatur strukturiert wurden, Profile mit negativen Schiefen erzeugt wurden. Im Vergleich dazu wurden die bei 240 °C strukturierten Oberflächen, welche mittels CemeCon CC800/9 ML beschichtet wurden, positive (mit Ausnahme der polierten Oberfläche) Rsk-Werte gemessen, welche ein Profil beschreiben, bei dem der Werkstoff nahe der Unterkante des Profils orientiert ist (Abbildung 24). Neben den unterschiedlichen Beschichtungsbedingungen, welche zu einer Verminderung der Adhäsion führen können, kann so von einer Reibungsverminderung für diese Oberflächen ausgegangen werden. Dass es trotzdem zu einem vermehrten Abplatzen kommt, verdeutlicht zusätzlich die schlechtere Ausbildung der Anbindung der Schicht an das Substrat.



■ poliert - 240 °C ■ F220 - 240 °C ■ Glas - 240 °C ■ F100 - 240 °C ■ poliert - RT ■ F100 - RT ■ Glas - Cu - RT ■ F12 - RT ■ F12 - Cu - RT

Abbildung 24: Schiefe des Profils Rsk für beschichtete PEEK-Oberflächen für unterschiedliche Strukturierungen und Beschichtungen

Unabhängig von der Strukturierung der PEEK-Oberfläche kommt es aufgrund der Beschichtung mittels Alcatel SCM 601 zu der Ausbildung einer Nanostruktur aufgrund des Wachstums der PVDmikrostrukturellen PEEK-Oberflächen Schicht (Abbildung 25, b). Zusätzlich sind bei blumenkohlartige Beschichtungsentwicklungen, ähnlich zu den bekannten Nodules zu sehen, welche überall, aber insbesondere entlang von Kanten, zu beobachten sind (Abbildung 25, c) (Spalvins & Brainard 1974). Für Sputterprozesse, welche über geringe Oberflächenmobilitäten ablaufen, wird in der Literatur eine Neigung solcher Schichten zur Nodulesbildung beschrieben, was ein Hinweis auf die hier so unterschiedlich erzeugten Oberflächenstrukturen sein kann (Guenther 1984). Denn für die mittels CemeCon CC800/9 ML beschichteten Oberflächen wurde eine eher blättchenartige Struktur erzeugt, welche ebenfalls eine Nanostruktur aufweist. Dass eine zusätzliche Nanostruktur mittels PVD-Beschichtung auftritt, erweist sich als vorteilhaft, da insbesondere die Kombination aus Mikro- und Nanostruktur als besonders osseointegrativ beschrieben wird, auch weil dadurch die Benetzbarkeit stark beeinflusst werden kann (Mendonca et al. 2008, Wennerberg et al. 2015).



Abbildung 25: REM-Bild Mikro- und Nanostrukturierung der mittels CemeCon CC800/9 ML und Alcatel SCM 601 beschichteten und strukturierten Oberflächen mit Übersicht und Detailaufnahmen für poliert - 240 °C, F100 – 240 °C und F12 – Cu – RT, a: Übersichtsaufnahme mit strukturierten und unstrukturierten Bereichen, b: unstrukturierte Oberfläche mit Nanostruktur und c: Blumenkohlstruktur auf strukturierter Oberfläche, ebenfalls mit Nanostruktur

6.1.2 Weiterführende Untersuchungen für die Strukturierung bei 240 °C

Um ein besseres Verständnis für das erzeugte Schichtsystem aufzubauen, wird im Folgenden auf die mikrorauheitsbedingten Besonderheiten für die mittels CemeCon CC800/9 ML hergestellten Schichten eingegangen. Des Weiteren stehen Untersuchungen dieser im Hinblick auf die Anwendung im Fokus.



Abbildung 26: Schliffbilder der rauheitsabhängigen Schichtentwicklung nach zunehmender Rauheit Ra geordnet in zwei Vergrößerungen für die Strukturierung bei 240 °C

Für Substratrauheiten in der Größenordnung der Schichtdicke ist für den Beschichtungsprozess mittels PVD eine Störung des Schichtwachstums zu erwarten. Da für diesen Strukturierungsprozess Substratrauheiten zwischen 0,04 und 0,5 μ m für Ra vorliegen und die Schichtdicke bei durchschnittlich 7 μ m liegt, kann es auch hier zu einem gestörten Schichtwachstum kommen, welches sich durch eine verstärkte Ausbildung von weniger dichten Schichten auszeichnet (Singh & Wolfe 2005) (Abbildung 26). Hierbei ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Rauheit auch das Schichtwachstum gestört ist. Insbesondere bei einer Rauheit Ra von 0,38 μ m sind Hohlräume zu sehen. Auch zeigen sich Schichtdickenunterschiede in der Größenordnung von bis zu 2 μ m als Abweichung zur durchschnittlichen Schichtdicke von etwa 7 μ m. Die Hafteigenschaften und die Eigenspannungen der Rauheit sind als essenziell bezüglich der Bewertung des Verbundes zu sehen und werden daher im Folgenden untersucht.

6.1.2.1 Haftfestigkeit

Schlussfolgernd aus den Ergebnissen der Schliffbilder ist es notwendig, die rauheitsabhängigen Schichthaftungen zu beurteilen. Hierbei wurde, erweitert zum Ritzversuch, bei der Strukturierung bei Raumtemperatur für die Strukturierung bei 240 °C auch die Rissentwicklung in Abhängigkeit zur Auslagerungszeit in Zellkulturmedium untersucht. Die für die Auslagerungsversuche gewählten Zeiten orientieren sich an Zytotoxuntersuchungen zum Schichtverbund zur Bewertung des Einflusses der Proliferation und Zellviabilität nach 24 und 72 Stunden. Hierbei sollte die Frage geklärt werden, ob es auslagerungsbedingt in körpernahen Medien zu einer Veränderung der kohäsiven oder adhäsiven Schichtverbundeigenschaften kommt. Eine Auswertung angelehnt an DIN EN 1071-3 und DIN EN ISO 20502 ist für die Werte Lc2 und Ln erschwert, da es in diesem Fall nicht zu einer Schichtablösung kommt.

In Abhängigkeit von der Auslagerungszeit kommt es ebenfalls zu keiner Veränderung von Lc1 (Abbildung 27). Hierbei ist auch keine Verbindung zu den aufgrund der Schichtentwicklung auftretenden Defekten in der Schicht zu erkennen, welche in Schliffbildern beobachtet wurden (Abbildung 26). Ein Abplatzen der Beschichtung konnte für alle Oberflächen auch schon ohne Kontakt zur Auslagerungsflüssigkeit, durchschnittlich bei 6 von 10 Proben beginnend, bei 300 – 450 mN Normalkraft beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass die hier erzeugten Substratrauheiten die Grenzflächenadhäsion aufgrund von mechanischer Verankerung nicht verbessern. Es gilt zu untersuchen, ob dies bei höheren Substratrauheiten, insbesondere solche in Größenordnung der osseointegrativ wirkenden Rauheit, hinreichend auftritt. Auch hier wurde für alle erzeugten Schichtsysteme die Grenznormalkraft von 13 mN für den Einsatz als Wirbelimplantat deutlich überschritten (Kapitel 5.1.2).



Abbildung 27: Normalkraft Lc1 im Nanoritztest, bei der sich in der Beschichtung erste Risse bilden in Abhängigkeit der Rauheit und der Auslagerungszeit in Zellkulturmedium

Auffällig ist jedoch, dass es nach 72 Stunden Auslagerungszeit zu einer Delamination der Schichten, entweder flächig oder in Bahnen, bei den mittels Glasperlen strukturierten PEEK kommt. Für alle anderen Oberflächen ist ein solches Verhalten nicht beobachtet worden (Abbildung 27 und Abbildung 28, b und d). Dieser Einfluss der adhäsiven Schichtstörung kann erst bei sehr hohen Normalkräften beobachten werden (Abbildung 28, c). Für alle Ritzspuren konnten wiederum Hertzsche Zugspannungsrisse beobachtet werden, wie auch schon bei den vorangegangenen Versuchen. Das bedeutet, es kommt zuerst zu einem Versagen aufgrund von Zugspannung.



Abbildung 28: Repräsentative Ritzspuren für die mit F220 (a und b) und Glasperlen (c und d) strukturierten und mit Titan beschichteten PEEK-Oberflächen, sowie Überblicksaufnahmen der Probenoberfläche je nach 72 Stunden Immersionsversuchen in Zellkulturmedium

Da eine alleinige Betrachtung von Lc1 das Delaminationsverhalten bei 72 Stunden Auslagerungszeit für die mit Glasperlen strukturierten Oberflächen nicht wiederspiegelt, wurde zusätzlich noch ein Vergleich der Ritzvolumina vorgenommen. Hierbei wird nicht nur das erste Auftreten eines Risses, sondern vielmehr das mögliche Einbrechen des Indenters durch die Schicht mitberücksichtigt. Hierbei zeigt sich, dass mit zunehmender Rauheit die Widerstandsfähigkeit des Schichtverbundes gegenüber der Ritzbeanspruchung ohne Flüssigkeitskontakt (0 Stunden Auslagerungszeit) zunimmt. Bei 24 Stunden Immersionszeit zeigt die Schicht auf der polierten Oberfläche die besten Ergebnisse, wobei insgesamt kein Unterschied zu den Versuchen bei 0 Stunden gemessen werden konnte. Bei 72 Stunden Auslagerung kommt es aufgrund der teilweisen oder vollständigen Schichtdelamination bei hohen Normalkräften zu einem durchschnittlich sehr hohen Volumen des Ritzes, was wiederum die Beobachtung der Oberflächen nach den Auslagerungsversuchen wiederspiegelt (Abbildung 29).



Abbildung 29: Widerstandsfähigkeit des Schichtsystems gegenüber der Ritzbeanspruchung in Abhängigkeit der Rauheit und der Immersionszeit

Das Versagen der Schicht aufgrund von Flüssigkeitskontakt ist für die Anwendung im Körper nicht akzeptabel, auch wenn bei geringen Normalkräften keine Auffälligkeiten sichtbar sind.

6.1.2.2 Delaminationsverhalten

Neben einer vollständigen Delamination der Beschichtung (Abbildung 28, d) wurden für andere mit Glasperlen strukturierten Oberflächen sogenannte "telephone cord"-förmige Entschichtungen oder auch geradlinige Wölbungen beobachtet (Abbildung 30). Diese Versagensformen von dünnen Schichten wurden bereits von Hutchinson beschrieben (Hutchinson & Suo 1992). Ausgehend von einer lokal schlechten Haftung in Kombination von Schichtspannungen kommt es zur Beulenbildung. Diese führte an den Rissflanken zu einer weiteren Enthaftung. Dabei werden verschiedene Versagensmorphologien beschrieben. Neben der vollständigen Delamination sind geradlinige Blasenbildung, kreisförmige Blasen mit und ohne wellenförmige Ränder, sowie die sogenannten "telephone cord" Blasen möglich. Letztere sind als häufige auftretende Morphologie mehrachsigen Versagens beschrieben (Hutchinson & Suo 1992). Um der Ursache für die bei mittels Glasperlen hergestellten Oberflächen auftretende Delamination näher zu kommen, sind daher zwei mögliche Ansätze ausschlaggeben.

Zum einen könnte es sein, dass die auftretenden Spannungen in der Sputterschicht nicht allein durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu einer unzulässig hohen Druckeigenspannung führen, sondern vielmehr eine substratrauheitsabhängige Schichtwachstumsstörung die auftretenden Eigenspannungen beeinflusst. Zum anderen kann eine partiell oder flächige verringerte Schichtanbindung erster Startpunkt für Beulen sein. Diese kann rauheits- oder herstellungsbedingt unterschiedlich ausgebildet sein.

Eine Überprüfung der Versagensbilder der delaminierten Beschichtungen zeigt, dass es keine Restsputterschichten auf PEEK gibt, also genau die Grenzfläche zwischen beiden Materialen versagt.



Abbildung 30: Sogenannte "telephone cord"-Delamination nach Hutchinson auf mit Glasperlen strukturierten PEEK-Oberflächen mit Titanbeschichtung nach Auslagerung in 72 Stunden körperähnlicher Flüssigkeit (Zellkulturmedium)

Um zu verstehen, ob die Rauheit ursächlich für das flüssigkeitsgeförderte Versagen ist oder die Herstellungsbedingte Ausbildung der Grenzflächeneigenschaften, werden im Folgenden zunächst die Substratrauheiten und dann das Herstellungsverfahren näher beleuchtet. Beginnend wird die Form der Rauheit auf mittels Glasperlen strukturierten Oberflächen im Vergleich zu der polierten sowie der mittels F220 und F100 strukturierten Oberflächen bewertet.

Die Rauheit der mit Glasperlen strukturierten Probe zeigt die einzigen Auffälligkeiten hinsichtlich der Schiefe Rsk und mittleren Weite der Profilelemente RSm (Anhang B). Beide Werte sind hierbei die größten Werte gegenüber den Vergleichsproben. Für die mit Glasperlen strukturierte Oberfläche ist das Profil am stärksten nach unten geneigt. RSm als Durchschnittsbreite der Rauheitsprofilelemente ist für diese Oberfläche die größte. Dieser Kennwert bezieht sich ausschließlich auf die horizontale Ausdehnung und gibt den mittleren Abstand der Spitzen an, die auf der Bezugsstrecke gezählt wurden. Dabei enthält ein Profilelement jeweils eine Profilspitze. Diese Merkmale für die mittels Glasperlen strukturierte Oberfläche sind auch bei den dreidimensionalen Profilbildern sichtbar (Abbildung 31).



Abbildung 31: Dreidimensionale Profile der strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen von links nach rechts mit zunehmender Rauheit Ra

Die mittels Glasperlen strukturierte Oberfläche weist also vereinzelte, erhöhte Profilelemente im großen Abstand zueinander auf, welche in einer eher wenig rauen Oberfläche eingebettet sind (Abbildung 32). Das könnte sich eventuell auf den Eigenspannungszustand der Beschichtung auswirken, der ähnlich zu der von polierten Oberflächen sein könnte.



Abbildung 32: PEEK strukturiert mit Glasperlen unbeschichtet (links) und beschichtet (rechts)

Eine weitere Option ist, dass für die unbeschichtete PEEK-Probe aufgrund der Rauheit eine unterschiedliche Ausbildung des Benetzungsverhaltens auftritt. Das weist wiederum indirekt auf

eine unterschiedliche Ausbildung der dispersen und polaren Oberflächenenergieanteile hin. Letzteres könnte die Schichtentwicklung und damit die Eigenspannungen, aber auch die Haftungseigenschaften beeinflussen. Im Folgenden wurde daher der Kontaktwinkel mit Wasser für die unterschiedlich strukturierten PEEK-Oberflächen gemessen (Abbildung 33). Hierbei konnte keine Rauheitsabhängigkeit des Kontaktwinkels gemessen werden. Für die mittels Glasperlen strukturierte Oberfläche wurde ein Kontaktwinkel von 70° gemessen. Es sind jedoch keine Hinweise auf für die Delamination relevante Besonderheiten der Oberflächenenergieausbildung erkennbar.



Abbildung 33: Statischer Kontaktwinkel mit Wasser für unterschiedlich strukturierte PEEK-Oberflächen

Die Überprüfung der Schichteigenspannungen sowie der Eindring-Module der Beschichtungen können ebenfalls Ausschluss über die Versagensursachen geben. Für die Eindring-Module konnten keine Auffälligkeiten gemessen werden. Alle Beschichtungen weisen Druckeigenspannungen auf, wobei die größten Betragswerte für die polierte und mittels Glasperlen strukturierte Oberfläche gemessen wurden. Das lässt vermuten, dass insbesondere eine Feinverteilung der Schichtkornentwicklung aufgrund von vielen gleichmäßig verteilten Spitzen zu einer Verminderung der Eigenspannung im Vergleich zu den polierten und mittels Glasperlen strukturieren Oberflächen führt. Unbeantwortet bleibt hierbei jedoch, warum die Beschichtung auf polierten PEEK-Oberflächen nach 72 Stunden Auslagerungszeit nicht ebenfalls vergleichbar versagt.



Abbildung 34: Schichteigenspannung und Eindringmodul in Abhängigkeit der Rauheit für die strukturierten und beschichteten Oberflächen

Für das Delaminationsverhalten muss eine schlechte Anbindung der Beschichtung auf den mittels Glasperlen strukturierten Oberflächen ursächlich sein. Dafür kommen wiederum verschiedene Ursachen in Frage. Die rauheitsabhängige Veränderung der Oberflächenenergie kann dabei durch die oben vorgestellten Untersuchungen ausgeschlossen werden. Vielmehr sind verfahrenstechnische Aspekte näher zu beleuchten.

Ein Blick auf den Strukturierungsvorgang mittels Stempel zeigt, dass es an der zu strukturierenden Oberfläche von PEEK im Vergleich zum Stempel zu einem Temperaturgradienten kommt. Dabei ist die Temperatur des Stempels im Vergleich zur Temperatur des PEEK erhöht. Zusätzlich musste für eine Verbesserung der Strukturübertragung über die Glasübergangstemperatur von PEEK gegangen werden. Außerdem kommt es hier rauheitsbedingt zu isolierenden Luftpolstern und direkten Kontakt von PEEK mit den 260 °C heißen Metallspitzen (Abbildung 35). Es könnte also sein, dass es zu einer gerichteten Umformung der PEEK-Morphologie in Abhängigkeit der Rauheit der Stempel kommt. Für eine PVD-Sputterschicht kommen verschieden Nukleationsmechanismen in Frage (Barna & Adamik 1998, Andreeta 2012). Für Polymersubstrate mit vergleichsweise geringen Oberflächenenergien wird zu Beginn des Wachstums der Schicht ein inselför miges Schichtwachstum erwartet.



Abbildung 35: Schemata für den Stempelprozess mit Temperaturunterstützung

Um zu verstehen, ob das erste Anwachsverhalten rauheits- und prozessbedingt unterschiedlich ist, wurden Beschichtungen unter sehr kurzer Beschichtungszeit auf den unterschiedlich strukturierten PEEK-Oberflächen aufgebracht. Bei einer Beschichtungszeit von 120 s konnte das erste Nukleationsverhalten mit dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden.



Abbildung 36: Erste Schichtentwicklung der PVD-Titanschicht auf unterschiedlich strukturierten PEEK-Oberflächen Wie erwartet, kommt es aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie von PEEK zu einer Ausbildung von inselförmigen Nukleationsstellen. Hierbei sind einige Auffälligkeiten zu erkennen. Zum einen kommt es grundsätzlich zu einer vermehrten Orientierung von Nukleationsinseln an Kanten. Dieser Effekt konnte bereits an anderen Schichtsystemen beobachtet werden (Guenther 1981). Zum Beispiel ist dies für die polierte Oberfläche an Schleifriefen zu erkennen. Aber auch bei den mit F220 und F100 strukturierten Oberflächen ist hier eine vermehrte Häufung von zum Teil bereits zusammengeschlossenen Nukleationsinseln zu sehen. Ob es sich bei den größeren Elementen bei Probe F220 auch um Titaninseln handelt, kann leider aufgrund der kleinen Größe nicht mittels XRD untersucht werden. Des Weiteren ist für alle Proben, außer der mit Glas strukturierten Probe, eine netzförmige Anordnung der Inseln zu sehen, welche partiell einer Vorzugsrichtung folgt. Bei der mit Glas strukturierten Probe zeigen sich alleinstehende Inseln, welche weitestgehend homogen verteilt sind und nur an den Kanten dichter liegen. (Abbildung 36) Es ist zu vermuten, dass der Rauheitseinfluss wahrscheinlich weniger ausschlaggebend für das flüssigkeitsinduzierte Delaminationsverhalten ist, als der Einfluss des Substrates selbst. Insbesondere die netzförmige Anordnung der Inseln erinnert an die Struktur der Sphärolithe. Es könnte also sein, dass das erste Anwachsen der Sputterschichten sich an der Morphologie von PEEK orientiert. Um das zu überprüfen, wurden die unterschiedlich strukturieren PEEK-Oberflächen 50 Minuten mit Permanganat geätzt. Literaturergebnisse zeigen, dass es somit möglich ist, die Sphärolithstruktur an der Oberfläche sichtbar zu machen. Eindeutige Sphärolithstrukturen konnten nur für die polierte PEEK-Oberfläche sichtbar gemacht werden. Diese stimmen auch mit der Anordnung der Titaninseln bei der Untersuchung des ersten Anwachsens überein. (Abbildung 36 und Abbildung 37)

Diese Beobachtungen stimmen auch mit Beschreibungen in der Literatur überein. So werden Nukleationsinseln für amorphe Substrate als statistisch verteilt beschrieben. Das deutet auf eine verstärkte Anordnung von amorphen Anteilen in PEEK an der Oberfläche der mit Glasperlen strukturierten Oberfläche hin (Barna & Adamik 1998). Hier stellt sich die Frage der Gewichtung der Einflüsse. So zeigen Rauheit und der Anteil der kristallinen Phase von PEEK an der Oberfläche Einfluss auf die Anordnung der Nukleationsinseln. Es ist jedoch auch zu vermuten, dass diese Unordnung auch die Koaleszenzphase des Schichtwachstums beeinflusst und zu einer größeren Anzahl von Korngrenzen führt. Der Beschichtungsprozess findet bei niedrigen Temperaturen statt, was die Mobilität der Adatome und Korngrenzen einschränkt. Es ist also von einem eher kolumnaren Schichtwachstum und poröser Morphologie auszugehen, welches durch die Substratrauheit verstärkt werden könnte (Ensinger 1997, Kaiser 2002, Andreeta 2012). Untersuchungen von DLC-Schichten auf Kunststoffsubstraten bei sehr niedrigen Beschichtungstemperaturen zeigen ebenfalls ein ausgeprägtes Inselwachstum, welches zu Anfang durch eine Zunahme der Höhe der Inseln ohne gleichzeitige Zunahme der Breite dieser geprägt ist, (Zone I im Thronton's Strukturzonenmodel) mit einer im Schichtwachstum folgenden kolumnaren Struktur und Void-Bildung (Lackner et al. 2010). Das könnte auf eine insbesondere bei dem Schichtsystem Glas auftretende große Anzahl von Korngrenzen und undichte Schichtentwicklung hindeuten, welche sich auch in dem vereinzelt auftretenden Abplatzen der Beschichtung im Nanoritztest wiederspiegelt (Abbildung 23, Tabelle 14). Die hier auftretenden Inseln zeigen im ersten Nukleationsverhalten eine statistische Verteilung, während für die anderen Oberflächen Inselwachstum direkt nebeneinander, scheinbar aufgereiht an Rauheits- oder Kristallisationskanten des Substrats zu erkennen ist. Das für die anderen strukturieren Oberflächen kein solcher Nachweis erbracht werden konnte, könnte rauheitsbedingt sein.





einer Reduktion des Gewichtes um 0,06 % aufgrund der Verminderung des Wasseranteils (Kapitel 4.1.1). Es könnte also sein, dass es zu einem leichten Aufquellen der PEEK-Oberfläche im Kontakt mit Flüssigkeiten kommt, die lokal die Schichtenthaftung fördern kann.

Eine Kombination aus hoher Druckspannung, morphologiegestörter Interfaceentwicklung, Verminderung der Oberflächenenergie und chemischer Reaktion an der Rissspitze durch Flüssigkeit führt zu Delamination bei Immersion in Wasser Glas – 240 °C. Dabei ist die prozess- und rauheitsbedingte unterschiedlich Ausbildung der Sputterschicht vermutlich der größte Einflussfaktor, sonst würde die Delamination auch bei anderen Oberflächen auftreten. Für die mit Glasperlen strukturierte Oberfläche wurden mit Abstand die besten Übertragungsraten der Rauheit gemessen (60 %). Das könnte darauf hindeuten, dass die Stempeloberfläche hierbei mit einem großen Anteil der Fläche des Substrates Kontakt hatte. Aufgrund dessen könnte es zu einer Neuausrichtung der Sphärolithe mit Orientierung an der Stempelrauheit gekommen sein (Kapitel 2.2.2.1). Das wiederum kann sich nachteilig auf das Adhäsionsverhalten ausgeübt haben.

6.1.2.3 Benetzungsverhalten

Für den osseointegrativen Charakter der Oberfläche ist ein möglichst hydrophiles Verhalten entscheidend. Grundsätzlich liegt ein hydrophober Charakter bereits aufgrund der Oberflächenenergie von PEEK vor. Als ebenfalls vorteilhaft für das Benetzungsverhalten mit Wasser wird die Kombination aus hierarchischen Strukturen von Rauheiten eingeschätzt (Kapitel 2.4.1). So konnte bereits gezeigt werden, dass der Kontaktwinkel mit Wasser für größere Rauheiten von strukturierten PEEK-Oberflächen leicht sinkt (Kapitel 6.1.2.2). Unterschiedlich aufgeraute und gereinigte Titanimplantatoberflächen haben aber auch zum Teil extrem hohe Kontaktwinkel mit Wasser, trotz osseointegrativ wirkender Oberflächenrauheiten (Kapitel 2.4.1). Daher gilt es zu untersuchen, ob eine Verbesserung des Benetzungsverhaltens trotz der Substratrauheit über die Funktionalisierung mit Titan erfolgen kann.

Zur Untersuchung dieser Eigenschaft wurde das "sessile drop" Verfahren genutzt, bei dem ein definiertes Tropfenvolumen auf die zu untersuchende Oberfläche getropft und der Kontaktwinkel optisch bestimmt wird. Verglichen werden die strukturierten Oberflächen vor und nach der Beschichtung, sowie zusätzlich Beschichtungen, die mit sehr kurzen Beschichtungszeiten von nur 120 s erzeugt wurden (Abbildung 36). Der Kontaktwinkel für eine noch geringere Rauheit (OPS, Oxid-Polier-Suspension) konnte ergänzend untersucht werden (Abbildung 38).



Abbildung 38: Statischer Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser auf unterschiedlich hergestelltem und vorbehandeltem PEEK sowie titanbeschichtetem PEEK nach der Sättigung mit der Umgebungsatmosphäre in Abhängigkeit von Ra sowie der Kontaktwinkel direkt nach der Beschichtung

Der Kontaktwinkel von dem mit OPS polierten, poliertem und strukturiertem PEEK ohne Beschichtung liegt zwischen 70° und 90° und nimmt mit zunehmender Rauheit für einen Ra-Wert bis 0,37 ab. Direkt nach dem Beschichtungsprozess war es möglich, ein superhydrophiles Verhalten für alle strukturierten und beschichteten Oberflächen, bei einer Schichtdicke von 7 µm, zu erzeugen. Doch schon nach drei Stunden an der Atmosphäre kam es zu einer Sättigung des Oberflächenzustandes, welcher zu einer deutlichen rauheitsabhängigen Erhöhung des Kontaktwinkels geführt hat. Dieser Kontaktwinkel liegt zwischen 30° und 55°. Das heißt, dass das Benetzungsverhalten zwar für die beschichteten Oberflächen verbessert werden konnte, jedoch nicht dauerhaft die wünschenswerten superhydrophilen Eigenschaften aufweist. Hier bleibt also die Frage offen, ob bei einer weiteren Erhöhung der Substratrauheit, der Kontaktwinkel für die beschichteten Oberflächen, bried in Kontaktwinkel für die beschichteten Oberflächen, welche nur 120 s beschichtet wurden, konnten bereits niedrigere Kontaktwinkel mit Wasser gemessen werden. Auch hier wurde n mit größeren Substratrauheiten kleinere Kontaktwinkel gemessen, mit Ausnahme von der mittels F220 strukturierten Oberfläche. Diese weist auch hier gegenüber den Vergleichsoberflächen den geringsten Kontaktwinkel von 40° auf.

6.1.3 Zusammenfassung Stempelverfahren bei Raumtemperatur und bei 240 °C

Die Entwicklung eines Stempelverfahrens zur Strukturierung von PEEK wurde anhand von unterschiedlichen strukturierten Stempeln, Stempeltemperaturen und Beschichtungsanlagen bewertet. Im Vergleich zur Strukturierung bei Raumtemperatur wurden für die Strukturierung bei 240 °C eine Verbesserung der Rauheitsübertragung erreicht. Es konnten jedoch keine osseointegrativ wirkenden Mindestrauheiten von 1 - 2 μ m für Ra erreicht werden. Für die Strukturierung bei Raumtemperatur ist dies zwar gelungen, jedoch konnten nicht alle Oberflächenanteile strukturiert werden. Erste Risse im Ritztest (Lc1) traten zwischen 95 und 150 mN

auf. Für größere Rauheiten wurden tendenziell größere Lc1-Werte gemessen. Mit der Industrieanlage CemeCon CC800/9 ML konnten für tendenziell höhere Lc1-Werte (polierte Oberflächen) für die Beschichtungen erzeugt werden. Hierbei wurden im Vergleich zur Ti-Schicht (Alcatel SCM 601) Ti-TiO₂-Ti-Schichten erzeugt. Die Eingebaute TiO₂-Schicht könnte für das bessere Ritzverhalten sowie ein leicht erhöhtes Eindringmodul verantwortlich sein. Außerdem konnte durch das Rotieren und nicht Kühlen der Substrate das Abplatzen der Beschichtung, wie es für die mittels Alcatel SCM 601 erzeugten Schichten vielfach aufgetreten ist, weitestgehend verhindern werden.

Weitere Untersuchungen an den mittels CemeCon CC800/9 ML hergestellten Oberflächen (strukturiert bei 240 °C) zeigen, dass die mittels Glasperlen strukturierte Oberfläche nach 72 Stunden Auslagerungszeit ein Delaminationsverhalten in Form von vollständiger Entschichtung, geradlinigen Beulen und "telephone cord"-Beulen aufzeigt. Als Ursache dafür wurde insbesondere eine sphärolithmorphologieabhängige Grenzflächenentwicklung identifiziert, welche für die mittels Glasperlen strukturierte PEEK-Oberfläche andere Ausprägungen im Vergleich zu den anderen Oberflächen ausbildet. Es kann angenommen werden, dass im Zusammenhang mit der Ausbildung von hohen Druckeigenspannungen und sensiblen Grenzflächenbindungen eine Delamination unter Flüssigkeitseinfluss auftreten kann, was im Hinblick auf die Anwendung im Körper als Ausschlusskriterium zu sehen ist.

Des Weiteren konnte mit der Hilfe der PVD-Beschichtung ein dauerhaftes deutliches Herabsetzen des Kontaktwinkels mit Wasser im Vergleich zu den reinen strukturierten PEEK-Oberflächen unabhängig von der Rauheit erzielt werden. Insbesondere konnte ein superhydrophiles Benetzungsverhalten für etwa drei Stunden für alle Oberflächen direkt nach dem Beschichten beobachtet werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass das Stempelverfahren nicht geeignet ist, um alle zu Beginn definierten Anforderungen an das Schichtsystem zu erfüllen.

6.2 Strukturiertes FDM PEEK

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zwei Strukturierungsmethoden vorgestellt, welche auf Spritzguss-PEEK-Oberflächen definierte Rauheiten über ein Stempelverfahren erzeugen sollten. Es konnten besonderes für die Schichtsysteme, welche bei der Strukturierung bei 240 °C hergestellt wurden viele relevante Forschungsfragen für die Benetzbarkeit, aber auch die Auslagerung der Schichtsysteme erörtert werden. Offen bleibt es jedoch, ein Gesamtsystem zu entwickeln, welches alle in dieser Arbeit adressierten Anforderungen erfüllt. Eine Möglichkeit, diese Anforderungen zu erfüllen sowie einen größeren Gestaltungsspielraum über eine andere Herstellungsmethode zu erschließen, bietet die additive Fertigung. Neben den offensichtlichen Vorteilen der patientenspezifischen Individualisierbarkeit, ist diese Fertigungstechnik extrem vielfältig in der Herstellung komplexer Formen. Da die Herstellung von PEEK eine noch junge Methode ist, wurde bisher noch wenig über die mögliche Funktionalisierung von additiv erzeugten Oberflächen geforscht (Bose et al. 2018). Im folgenden Kapitel soll eine Möglichkeit untersucht werden, solche Oberflächen osseointegrativ zu funktionalisieren. Dafür wurde PEEK auf unterschiedlich strukturierten Bauplattformen mittels FDM-Verfahren gedruckt und anschließend über physikalische Gasphasenabscheidung mit einer Ti-TiO₂-Ti-Schicht besputtert. Neben der Charakterisierung der FDM-Bauteile, wurde eine umfassende Charakterisierung der entstandenen beschichteten Oberflächen vorgenommen. Anschließend wurde die Charakterisierung auf die Bewertung des Schichtsystems im Hinblick auf die osseointegrativen Eigenschaften und den Einsatz als Implantatbauteil erweitert.

6.2.1 Grundlegende Charakterisierung

6.2.1.1 Rauheitscharakterisierung

Als wichtigste Anforderungen an das Schichtsystem sind die erzeugten Oberflächenrauheiten zu untersuchen. Für die grundlegende Beschreibung wurden die Rauheitsparameter der Bauplattform, der strukturierten PEEK-Oberflächen sowie der beschichteten PEEK-Oberflächen gemessen und der jeweilige Übertragungskoeffizient ermittelt. Die beschichteten Oberflächen weisen für die mittels F150 und F220 erzeugten Oberflächen eine osseointegrativ wirkende Rauheit Ra von $1 - 2 \mu m$ auf. Die mit Glasperlen erzeugten Oberflächen liegen mit 2,3 µm in einer ähnlichen Größenordnung für Ra. Als Referenz für die mittels Spritzguss hergestellten polierten PEEK-Oberflächen wurden Probekörper gedruckt, die auf polierten Aluminium-Bauplattformen aufbauen. Für die Abschätzung von rauheitsabhängigen Tendenzen wurden Oberflächen erstellt, die mit F36 sandgestrahlt wurden. Diese zeigen einen Extremfall auf und befinden sich mit ihrer Rauheit Ra in der Größenordnung der Schichtdicke, die 6 – 7 µm beträgt. Für die repräsentativen Rauheitswerte wurde die Rauheit in Richtung der Druckbahnen, also parallel dazu, gemessen. Anderenfalls verzerren die durch den Druckprozess bedingten Welligkeiten der Bahnen die erzeugten Rauheiten in der entsprechenden Größenordnung. Die mittels F220 erzeugte Oberfläche ist vom Profil her eher nach unten geneigt, was zum einen über den Rsk-Wert, aber auch über den vergleichsweise großen Rv- zu Rp-Wert zu erkennen ist. Der Rsk- sowie der RSm-Wert für die polierte Oberfläche sind für diese wenig rauen Oberflächen problematisch, was sich auch in der sehr großen Standardabweichung wiederspiegelt. Die Schiefe ergibt sich aus der dritten Potenz der Profilhöhe und ist daher sehr anfällig für extremen Werte, was sich negativ auf die Beurteilung plateauartiger Flächen auswirkt. So kann schon eine kleine Spitze oder Riefe extreme Rsk-Werte erzeugen. Die Profilelementweite RSm ist für F220, Glas und F36 von vergleichbarer Größenordnung, während F150 eine Profilelementweite von weniger als der Hälfte dieser aufweist. (Abbildung 39)



Abbildung 39: Rauheitswerte der strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen, gemessen parallel zur Druckrichtung

Auch für dieses Verfahren wurde die Übertragung der Rauheit anhand des Quotienten aus finaler und vorhergehender Rauheit bewertet. Bei dem Drucken von FDM-Bauteilen kann eine druckrichtungsabhängige Topographie entstehen, weshalb im Folgenden zwischen parallel oder senkrecht zur Druckrichtung ermittelten Rauheitswerten unterschieden wird. Beginnend mit der Übertragung der Rauheit von der Bauplattform auf das gedruckte FDM-PEEK zeigt sich, dass mit zunehmender Rauheit der Bauplattform tendenziell eine Verbesserung der Übertragung erreicht wird. Für die Rauheiten der Bauplattform, die kleiner als 2 µm für Ra sind, kommt es zu einer Aufrauhung über den Druckprozess. Hier sind auch die größten Unterschiede für die parallel und senkrecht zur Druckbahn gemessenen Rauheitswerte bei F220 gemessen worden. Die größte Aufrauhung wurde für die polierten (senkrecht) und mit F220 (parallel) vorbehandelten Bauplattformen gemessen. (Abbildung 40)



Abbildung 40: Rauheitsübertragung von Bauplattform auf strukturiertes PEEK in Abhängigkeit der Startrauheit und der Messrichtung der Druckbahnen

Es wurde ebenfalls die Rauheitsübertragung von FDM-PEEK-Substrat über die Beschichtung gemessen. Auch hier wurde zwischen parallel und senkrecht zu den Druckbahnen gemessenen Rauheitswerten unterschieden. Für die parallel zur Druckbahn ermittelten Rauheitswerte konnte für alle Rauheiten, mit Ausnahme der polierten Oberfläche, eine gute Rauheitsübertragung mit einer Abweichung von höchstens 20 % gemessen werden. Bei den polierten Oberflächen kommt es über die Beschichtung zu einer deutlichen Aufrauhung. Die mit Glasperlen strukturierten Oberflächen weisen beste Rauheitsübertragung auf. F150, F36 und die polierten Oberflächen führen zu einer Aufrauhung. Vergleichend dazu zeigt sich für die Rauheitsübertragung bei den Druckbahnen die senkrecht gemessen wurden, dass alle Oberflächen, bis auf jene, die mit F220 erzeugt wurden, dass die Rauheitsübertragung nahezu eins ist. (Abbildung 41)

Die auffälligen Abweichungen der polierten Oberfläche für die Rauheitsübertragung gemessen parallel zur Druckrichtung, sowie die Aufrauhung für die senkrecht zu den Druckbanen gemessenen F220 Ra Werte lassen sich mit Hilfe der Hellfeldaufnahmen der erzeugten Oberflächen besser verstehen. Hierbei zeigt sich für die beiden genannten Oberflächen ein deutliches Abzeichnen der Druckbahnen. Das heißt, aufgrund des Herstellungsprozesses konnte keine homogene Abdeckung der Oberfläche erzielt werden. Hierbei spielen Druckgeschwindigkeit, Materialförderung und die daraus resultierende Breite der Druckbahnen eine Rolle. Vielmehr zeichnen sich die Druckbahnen als periodische Strukturen ab. Für die anderen Oberflächen kann das insbesondere an den Umkehrpunkten, also zum Stützring hin, beobachtet werden. Unterschiede zur Mitte der Probe werden hier aufgrund des Wärmeeintrags erzeugt, der an den Wendepunkten periodisch anders erfolgt, als in der Mitte der Bahnen. (Abbildung 42)



Abbildung 41: Rauheitsübertragung der strukturierten PEEK-Probekörper über die Titanbeschichtung in Abhängigkeit der Druckbahnenrichtung und der Startrauheit



Abbildung 42: Hellfeldbilder mit Übersichts- und Detailaufnahmen der strukturierten und beschichteten FDM PEEK-Oberflächen

Die mikrostrukturelle Oberfläche der strukturierten und beschichteten PEEK-Probekörper wird zusätzlich in Form von Hellfeldern und dreidimensionalen Oberflächenbildern beschrieben

(Abbildung 43). Insbesondere entstehen aufgrund des Sputterprozesses sphärische Strukturen, welche in Abhängigkeit der Größenordnung des jeweiligen Untergrundes entstehen. Die Rauheit nimmt dabei von der polierten Referenzoberfläche zu der mittels F36 bearbeiten Oberfläche zu. Insbesondere die Oberflächenstrukturen, die mit F220 und F150 erzeugt wurden, sind dabei vergleichbar zueinander, auch wenn F150 größere Profilstrukturen erzeugt. Die mit Glasperlen bearbeitete Oberfläche ist besonders auffällig bezüglich ihrer wiederum auch in horizontaler Ausrichtung wabenförmigen Topographie, die sich an der Größe der Glasperlen orientiert.

Eine umfassende topographische Darstellung der beschichteten PEEK-Oberflächen zeigt vergleichend die einzelnen Besonderheiten der entstandenen Probekörper. Als Referenz dient wiederum die Oberfläche, die auf einer polierten Druckplatte gedruckt wurde und eine sehr homogene Topographie aufweist. In Gegensatz dazu ist die mit F36-Strahlmaterial behandelte Oberfläche extrem rau, auch im Vergleich zu den anderen strukturierten Oberflächen.



Abbildung 43: Oberflächentopographien von titanbeschichtetem FDM-PEEK, von links nach rechts, a: 3D Topographie, b: Hellfeldbild, c: 150facher Vergrößerung der Topographie

Die FDM-PEEK-Oberflächen weisen individuelle Fehlstellen bzw. Inhomogenitäten auf, wie sie für additiv gefertigte Bauteile nicht ungewöhnlich sind. Diese sind teilweise auch auf die strukturierte Bauplattform zurückzuführen. So sind eher glatte oder sehr raue Oberflächen häufiger nachteilig für den Druckprozess, da insbesondere für die erste Drucklage eine geringe Haftung vorteilhaft ist, um ein homogenes Drucken ohne ein Verschieben der Druckebenen zu gewährleisten. Nach dem Druckprozess ist eine große Rauheit wiederum nachteilig, da es zu einer Beschädigung der Druckprodukte beim Entfernen von der Bauplattform kommen kann. Im Folgenden werden mögliche Prozessfehler mit möglichen auftretenden Bauteilfehlern dargestellt (Abbildung 44).

Prozessfehler Bauteilfehler	Variation Abstand Düse Druckbett	Ungünstige Oberflächen- beschaffenheit der Bauplattform	Gestörter Düsenablauf	Temperatur- schwankungen der Umgebungs- temperatur	Temperatur- schwankungen im PEEK
Periodische Oberflächen- struktur					
Weniger dichte Bahnen					
Degradation von PEEK					
Unter- schiedliche Kristallisation					
Haftungs- unterschiede auf der Bauplattform					

Abbildung 44: Übersicht über mögliche Prozessfehler beim Drucken und erzeugte oberflächennahen Bauteilfehler, blau: Korrelation zwischen den Fehlern, weiß: keine Korrelation

a. Periodische Oberflächenstruktur

Die Oberflächentopographie ist wellenartig und es liegt eine Orientierung anhand der Bahnen vor. So kann es beim Übergang von einer Bahn zur nächsten zur Ausbildung einer Lücke kommen (Abbildung 45). Außerdem kann eine rillen- bzw. hügelartige Topographie zum Teil inhomogen vorhanden sein in Abhängigkeit von der Temperaturverteilung, welche sich auf der Oberfläche ausbildet (Abbildung 46).







Abbildung 46: Mittels F220 strukturierte und beschichtete FDM-PEEK-Oberfläche mit ausgeprägter Druckbahnentopographie

b. Weniger dichte Bahnen

In Abhängigkeit von unterschiedlich hohem Wärmeeintrag, aber auch unterschiedlich viel Materialförderung (wiederum abhängig von Abstand, Düsendurchmesser und Temperaturschwankungen) kann es zu einem zum Teil gravierenden Dichteverlust kommen. Dabei ist lokal wenig oder kein PEEK-Material vorhanden. Insbesondere an den Wendepunkten der Laufbahn der Düse ist dies zu beobachten. Hier kann es auch zu einer Ausbildung von PEEK-Kristallen kommen, wie sie vereinzelt in Lösung gezüchtet werden können (Waddon et al. 1987). Zentral in der Probe kommt es zu einer vergleichsweiße homogenen Materialverteilungen (Abbildung 47).



Abbildung 47: Dichteinhomogenitäten an unterschiedlichen Stellen des Bauteils

c. Degradation von PEEK

Aufgrund von nicht gleichmäßiger Materialförderung kann es zur Degradation von PEEK kommen. Wird dieses Material verdruckt, lassen sich inselförmige Verunreinigungen mit degradiertem PEEK erkennen, welche wiederum die mechanischen Eigenschaften des Bauteils herabsetzen können (Abbildung 48).



Abbildung 48: Oberfläche mit degradiertem PEEK-Material

d. Unterschiedliche Kristallisation

Aufgrund von inhomogenen Temperaturverteilungen kann es zu einer unterschiedlichen Ausbildung der PEEK-Morphologie kommen. So ist es möglich, dass der kristalline Anteil im Bauteil richtungsabhängig variiert oder auch nicht gleichmäßig ausgebildet ist (Abbildung 47).

e. Haftungsschwierigkeiten

Ein erschwertes Ablösen des Bauteils von der Bauplattform kann zum Teil zur massiven Beschädigung von beidem führen. Ist zu Beginn des Druckprozesses des Bauteils keine ausreichende Haftung vorhanden, ist wiederum die Haftung der ersten Lagen verschoben oder es kommt zu einer balligen Formgebung des Gesamtbauteils (Abbildung 49). Neben der Oberflächenenergie der Bauplattform ist auch die Topographie maßgeblich. Für die Untersuchungen in dieser Studie haben sich Aluminium-Bauplattformen als am günstigsten erwiesen, auch weil sie gut beheizbar sind. Für eine günstige Kombination aus Haftung für die ersten Drucklagen und Ablösen für das Bauteil haben sich die mittels F150 (Ra von 1,4 μ m) und mittels Glasperlen (Ra von 1,7 μ m) erzeugte Bauplattformen als am zweckmäßigstem erwiesen. Die polierten Oberflächen (Ra 0,09 μ m), aber auch die mit F220 (1,2 μ m) oder F36 (Ra 7,1 μ m) sandgestrahlten Oberflächen, hatten entweder eine zu geringe Haftung oder eine zu hohe Haftung für das anschließende Ablösen des Bauteils.

Druckkörperbeispiel				
Bauplattform	Kalknatronglas: sandgestrahlt	Borosilikatglas: sandgestrahlt	Aluminium: sandgestrahlt	
Materialbezeichnung 3D4Makers PEEK		Solvay (medical grade), KetaSpire® HC		

Abbildung 49: Unterschiedliche Druckplattenmaterialien und deren Druckbeispiele

6.2.1.2 Haftfestigkeit

Ein weiterer Kernpunkt der technischen Anforderungen an das erzeugte Schichtsystem ist die Haftung der Beschichtung auf den erzeugten PEEK-Oberflächen. Aufgrund der eventuell abweichenden Oberflächenenergien und Substratrauheiten auf Mikro- und Nanoebene kann es zu anderen Haftungseigenschaften im Vergleich zu den Spritzgussoberflächen kommen.

Mit den zum Teil deutlich größeren erzeugten Substratrauheiten im Vergleich zu den bisher erzeugten Rauheiten (Strukturierung mittels Stempel), ist eine wesentliche Störung der Schichtentwicklung möglich. Die Schichtentwicklung wurde anhand von Schliffbildern untersucht (Abbildung 50).



Abbildung 50: Schliffbilder der FDM-gedruckten und titanbesputterten PEEK-Oberflächen im Vergleich

Die Haftfestigkeit der Beschichtung wurde genauso wie bei den vorhergehenden Strukturierungsverfahren ebenfalls mittels des Nanoritztestes in Abhängigkeit der Rauheit untersucht. Als maßgeblich für ein erstes Versagen wurde wiederum das Auftreten des ersten Risses bei der Normalspannung Lc1 bestimmt. Die Normalkraft bei welcher der erste Riss auftritt, liegt zwischen 137 und 211 mN. Der niedrigste Wert wurde für F220 gemessen, die höchsten für die mit Glasperlen strukturierte sowie die polierte Oberfläche (Abbildung 51). Im Schliffbild scheinen trotz der Substratrauheitsunterschiede vergleichsweise große glatte Flächen, ähnlich zu polierten Oberflächen, auf den mittels Glasperlen strukturierten Oberflächen zu sein. Die ebenfalls vergleichsweise geringe Schichtstörung und damit höchste Eigenspannungen erklärt auch die höchsten Normalkräfte für Lc1 (Abbildung 52). Aufgrund einer höheren Substratrauheit kann es lokal zu wechselnden Spannungszuständen kommen, was einem Risswachstum mehr Energie abverlangt. Bei dem Ritztest ist es zu keinen Abplatzungen gekommen, mit Ausnahme von der Oberfläche, die mit F150 strukturiert wurde. Hier zeigten 9 von 10 Ritzspuren Abplatzungen, was für eine im Vergleich zu den anderen Oberflächen schlechtere Adhäsion spricht (Abbildung 51). Ursache könnte die hierfür im Vergleich zu den anderen Beschichtungen starke Schichtstörung in Form von nodularen Defekten sein. Diese konnte zwar auch für F220 und F36 beobachtet werden, jedoch nicht in dieser Dichte. Im Vergleich zu den mittels Spritzguss herstellten Oberflächen wurden für alle Beschichtungen, die auf FDM-PEEK aufgesputtert wurden, höhere Lc1 Werte gemessen. Mit Ausnahme von F150 konnte kein Abplatzen beobachtet werden. Damit konnte ein besseres kohäsives und adhäsives Verhalten für diese Beschichtungen im Vergleich zu den mittels Spritzguss hergestellten Oberflächen nachgewiesen werden (siehe Kapitel 6.1.1 und 6.3).



Abbildung 51: Haftfestigkeitsbeurteilung in Abhängigkeit der Rauheit mit Hilfe der Normalkraft Lc1. Alle strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen zeigen keine Abplatzungen, bis auf die mit F150 strukturierte Oberfläche

Die mittels F150 und F220 strukturierten Oberflächen liegen mit ihren finalen Rauheitswerten in der angestrebten osseointegrativen Größenordnung. Für die mit F220 hergestellte Oberfläche wurden schlechtere Kohäsion, aber bessere Adhäsionseigenschaften im Vergleich zu der mit F150 hergestellten Oberfläche gemessen. Wie schon beschrieben, zeigt das Schliffbild von F150 eine auffällig schlechte Schichtentwicklung mit einer eher porösen Struktur, auch im Vergleich von F220, was ein Grund für das Abplatzen sein kann. Zusätzlich wurde für F150 weniger Druckeigenspannung gemessen. Diese liegt bei 109 MPa.



Abbildung 52: Eigenspannungen der Beschichtung in Abhängigkeit der PEEK-Substratrauheit

6.2.2 Erweiterte Charakterisierung

6.2.2.1 Benetzungsverhalten

Eine zentrale Frage für die osseointegrative Funktionalisierung von PEEK ist die Benetzbarkeit mit Wasser. Im Zusammenhang mit der Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C konnte bereits eine Verringerung des Kontaktwinkels mit Wasser und somit eine Verbesserung der Benetzbarkeit über die Titansputterschicht erzielt werden. Neben dieser Verbesserung, welche möglichst auch für mittels FDM hergestellte Oberflächen erreicht werden soll, wird in diesem Kapitel auch untersucht, ob es möglich ist, die superhydrophilen Oberflächeneigenschaften dauerhafter als bisher mittels angepasster PVD Beschichtungsparameter erreicht zu erzeugen.

Um zu untersuchen, inwiefern die Druckrichtung der Bahnen rauheitsbedingt die Messung des Kontaktwinkels beeinflusst, wurde der Kontaktwinkel je senkrecht und parallel zur Richtung der Druckbahnen gemessen, je mit dem "sessile drop"-Verfahren und der dynamischen Messmethode zur Ermittlung des Fortschreite- und Rückzugswinkels. Zusätzlich ist es im Hinblick auf den osseointegrativen Charakter der erzeugten Oberfläche von Interesse, die Kontaktwinkelveränderung über die Titanbeschichtung zu untersuchen.

Eine polierte PEEK-Oberfläche hat einen Kontaktwinkel mit Wasser von etwa 70° (Abbildung 38). Es ist zu erwarten, dass der Kontaktwinkel für mittels FDM-Verfahren hergestellte Proben nicht nur aufgrund der Rauheit davon abweicht (Vgl. Kapitel 2.4.1). Hierbei stellt sich jedoch die Frage, ob nicht bereits ohne Funktionalisierung mittels Titan eine Verbesserung des Benetzungsverhaltens hin zu kleineren Kontaktwinkel mit Wasser erreicht werden kann.

Dafür wurden zwei verschiedene Messmethoden angewandt: Der statische und der dynamische Kontaktwinkel. Beides wurde untersucht, da es sich um topographisch und zum Teil auch chemisch heterogene Oberflächen handelt. Die Aussagekraft der statischen Messmethode ist im Hinblick auf ihre Aussagekraft zu hinterfragen und soll entsprechend durch die dynamische Messmethode überprüft werden. Des Weiteren ist für die Oberflächen eine Richtungsabhängigkeit der Messung vorzunehmen, da eventuell vorhandene druckprozessabhängige Bahnrillen zu einer Verzerrung des Tropfens führen können, welcher dann nicht repräsentativ das tatsächliche Benetzungsverhalten der Oberfläche abbildet.





Es konnten für die strukturierten FDM-PEEK-Oberflächen zunehmende Kontaktwinkel mit zunehmender Rauheit Ra gemessen werden Eine Ausnahme ist die mit Glasperlen strukturierte Oberfläche, obwohl der Kontaktwinkel kleiner als 90° bei glatten Oberflächen ist. Bei der mit Glasperlen strukturierten Oberfläche liegt der Kontaktwinkel mit 75 – 80° sogar noch unter dem Kontaktwinkel, der auf der polierten Oberfläche gemessen wurde (80 – 86°). Eine Ursache könnten hierfür die runden Oberflächenstrukturen und der im Vergleich zu den anderen nicht polierten Oberflächen große RSm-Wert sein. Der Unterschied zwischen der Messrichtung parallel oder senkrecht zu den Druckbahnen ist mit Ausnahme der mit F36 erzeugten Oberfläche weniger als 10° für den Mittelwert der Messungen. Da die Messung des Kontaktwinkels grundsätzlich diesen Schwankungen unterliegt, ist hier der Unterschied nicht aussagekräftig für die Beurteilung der Oberfläche. Die mit F36 erzeugte Oberfläche wiederum liegt mit 13° Differenz hier etwas höher (Abbildung 53). Andere hydrophobe Oberflächen zeigen ein ähnliches Verhalten, bei dem mit zunehmender Rauheit auch der Kontaktwinkel zunimmt (Fürstner et al. 2005, Roach et al. 2008,

Grundke et al. 2015). Der Unterschied der Tendenzen ist für die in paralleler Ausrichtung gemessenen Oberflächen geringer (Abbildung 53).

Trotzdem wurde im Folgenden eine Auswertung der Kontaktwinkel parallel und senkrecht zur Druckrichtung vorgenommen, um zu überprüfen, inwiefern der dynamische Kontaktwinkel variiert. Hierbei wurde jeweils der Fortschreite- und der Rückzugswinkel in Abhängigkeit von der Rauheit sowie der Druckrichtung verglichen. Die Größe der Hysterese verhält sich jeweils invers in Abhängigkeit der Druckrichtung mit Ausnahme von der polierten Oberfläche. So zeigt sich, dass für die parallele Messrichtung die Hysterese für F150 und F36 am größten ist. Im Gegensatz dazu zeigen sich hier die kleinsten Hysteresen bei der Messrichtung senkrecht zur Druckrichtung (Abbildung 54). Letztere lassen eher Rückschlüsse auf das tatsächlich untersuchte Rauheitsverhalten zu und werden im Folgenden näher betrachtet.



Abbildung 54: Dynamischer Kontaktwinkel des strukturierten, unbeschichteten FDM-PEEK, Fortschreite- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit der Rauheit und der Messrichtung

Literaturergebnisse für die Hysterese von unterschiedlich vorbehandelten Titanoberflächen zeigen, dass die größten Hysteresen auf eine Kombination aus Mikro-und Nanorauheit zurückzuführen sind. Dies hat einen größeren Einfluss als die reine Zunahme der Mikrorauheit auf die Hysteresengröße (Tabelle 2) (Rupp et al. 2006). Auch wenn Titan im Allgemeinen bessere Benetzungseigenschaften für Wasser als PEEK aufweist, so steigt hier mit der Erhöhung der Rauheit der Fortschreitekontaktwinkel über 90°. Vergleicht man die Hysteresen der auftretenden PEEK-Oberflächen so zeigen sich die kleinsten Differenzen für die mittels F150 und F36 hergestellten Oberflächen bei gleichzeitig höchstem gemessenen Kontaktwinkel im "sessile drop"-Verfahren. Für diese Oberflächen wurden im Schliffbild die größten Schichtstörungen beobachtet (Abbildung 50). Eine große Hysterese deutet dabei aufgrund der Überlagerung von Rauheiten unterschiedlicher Größenordnung auf "Pinning"-Effekte hin. Das heißt, dass es bei einer bereits benetzen Oberfläche trotz einer Volumenabnahme zum Festhalten der Flüssigkeit kommt, was einen sehr geringen Rückzugswinkel zur Folge hat. Dieser Effekt kann für die mittels Glas und F220 sowie die polierten Oberflächen auch vermutet werden (Tabelle 15).

	Verfahren, blau hinterlegt sind die Oberflächen mit osseointegrativ positiver Rauheit, senkrechte Messrichtung						
Oberflä	che	Kontaktwinkelhysterese	Differenz	Kontaktwinkel "sessile drop"			
F36		93° - 75°	18°	97°			
F150)	91° - 72°	19°	93°			
Polier	t	82° - 46°	36°	86°			
Glas		82° - 43°	39°	79°			
F220)	109° - 68°	41°	93°			

Tabelle 15: Vergleichende Darstellung der Hysterese und des Kontaktwinkels ermittelt mittels "sessile drop"-

Zentral ist nun eine Verminderung des Kontaktwinkels mit Wasser über die Funktionalisierung mittels Titan. Hierbei war das Ziel, kleine Kontaktwinkel zu erzielen, insbesondere für die mit F150 und F220 hergestellten Oberflächen, da diese die osseointegrativ relevante Rauheit haben. Diese sollten möglichst beständig sein. Dafür wurde die bestehende Beschichtung noch einmal im Hinblick auf eine lange Aktivierung der Oberfläche hin zu einem stabilen superhydrophilen Verhalten modifiziert. Hierfür wurde im Beschichtungsprozess nicht nur der Druck von 0,45 auf 0,6 Pa erhöht, sondern auch die finale Biasspannung von 50 auf 55 V erhöht. Ziel war es, mittels einer Nanostruktur die Oberfläche zu vergrößern und somit zu aktivieren. Überprüft wurde das mittels Rasterelektronenmikroskopie. Über einen Zeitraum von drei Monaten wurde der Kontaktwinkel im liegenden Tropfen gemessen. Es wurde direkt nach dem Beschichten im Stundentakt gemessen und nachschließend tageweise. Alle erzeugten Oberflächen wurden dabei an nicht Normatmosphäre gelagert. Vergleichend wurden einige Oberflächen bei 23°C und konstanter Luftfeuchte aufbewahrt und ebenfalls gemessen. Hierbei konnte kein Unterschied für den Kontaktwinkel gemessen werden.

Die beschichteten Oberflächen zeigten alle ausschließlich ein superhydrophiles Verhalten, also einen Kontaktwinkel mit Wasser von 0°, direkt nachdem diese die Argon-Sauerstoff-Atmosphäre verlassen haben, also aus der PVD-Anlage ausgebaut werden Dies war unabhängig von der Rauheit zu beobachten. Für die vorhergehenden Beschichtungsparameter, welche für die Oberflächen, die bei 240 °C strukturiert wurden verwendet wurden, konnte das superhydrophile Verhalten für weniger als drei Stunden gehalten werden. Mit Hilfe der Nanostrukturierung konnte jedoch eine deutliche Verlängerung dieser Eigenschaft auf mindestens drei Monate erreicht werden. Das hat zur Folge, dass, unabhängig von der Substratrauheit, die Benetzbarkeit optimiert werden kann. Somit ist es möglich, neben einer superhydrophilen Oberflächenaktivierung, die optimale Rauheit frei zu wählen. (Abbildung 55)



Abbildung 55: REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Beschichtungen auf PEEK: A: Startbeschichtung mit superhydrophilen Eigenschaften an Atmosphäre für 3 Stunden, B: Verbesserte Aktivierung mittels optimierter Beschichtungsparameter und superhydrophilen Eigenschaften an Atmosphäre für 3 Monate

Es ist trotzdem zu erwarten, dass der Kontaktwinkel zeitabhängig ansteigt und somit ein rauheitsabhängiges Verhalten zeigt. Diese Veränderung der Benetzbarkeit ist auf eine Verunreinigung der Oberfläche durch die Anlagerung von im Umgebungsmedium befindlichen Atomen und Molekülen zurückzuführen.

6.2.2.2 Delamination

Um zu untersuchen, wie sich der Titan-PEEK Verbund in körpernahen Flüssigkeiten verhält, wurden auch hier Auslagerungsversuche vorgenommen. In vorangegangen Untersuchungen wurde für die Beschichtung der Glas – 240 °C - Proben nach 72 Stunden Auslagerungszeit eine teilweise oder komplette Delamination festgestellt. Als Ursache dafür wurde eine Kombination aus auftretender Schichtspannung sowie herstellungsbedingter Veränderung der ausgebildeten Bindungen in der Schnittstelle zwischen PEEK-Oberfläche und Titanbeschichtung beschrieben. Hierbei ist insbesondere der Angriff über eine wasserbasierte Flüssigkeit Initiator für die Delamination.

Für alle mittels FDM-Verfahren erzeugten Oberflächen kommt es weder nach 24 Stunden, noch nach 72 Stunden zu einer Delamination (Abbildung 56). Wie bereits untersucht, kann es aufgrund einer unzureichenden Schichtanbindung in Zusammenhang mit hohen Schichteigenspannungen zu einer flüssigkeitsinduzierten Delamination oder Teilausbeulung der Beschichtung kommen (Kapitel 6.1.2.2).



Abbildung 56: Strukturierte und beschichtete FDM-PEEK-Oberflächen vor und nach der Auslagerung in 72 Stunden Flüssigkeit

Daher wurden im Folgenden auch die Schichteigenspannungen in Abhängigkeit der Rauheit untersucht. Diese sind für kleine Rauheiten (kleiner gleich 2 µm für Ra) zwischen 100 und 400 MPa groß. Für die mittels F36 hergestellten Oberflächen wurden keine Eigenspannungen gemessen (Abbildung 52). Es ist also zu vermuten, dass unabhängig von den ausgebildeten Eigenspannungen keine sphärolithabhängigen Störungen der Bindungen an der Zwischenschicht zwischen PEEK und der Titansputterschicht auftreten, da es trotz hoher Eigenspannungen insbesondere für kleinere Rauheiten zu keinem auslagerungsbedingten Schädigungsverhalten kommt.

6.2.3 Zusammenfassung strukturiertes FDM PEEK

Mit Hilfe von unterschiedlich strukturierten Bauplattformen konnten PEEK-Oberflächen mittels FDM gedruckt werden, welche Strukturen in der Größenordnung von 0,3 und 7,6 µm für Ra aufweisen. Die mittels F150 und F220 strukturierten Oberflächen haben die gewünschte osseointegrative Rauheit. Es konnte für alle erzeugten Schichtsysteme eine Verbesserung der kohäsiven und adhäsiven Eigenschaften im Vergleich zu den mittels Spritzguss hergestellten Oberflächen erreicht werden. Es ist zu vermuten, dass die erzeugten Oberflächeneigenschaften PEEK, insbesondere die Sphärolithentwicklung aufgrund des Druckprozesses hierbei eine Rolle spielt. Nach 72 Stunden Auslagerung wurde für keine der Oberflächen eine Delamination oder andere Schichtschädigung beobachtet. Die niedrigsten Druckeigenspannungen wurden für die Oberflächen, die mittels F150 und F36 hergestellt wurden, gemessen. Diese wiesen im Schliffbild auch die massivste Störung der PVD Schicht auf. Über einen optimierten PVD-Beschichtungsprozess konnte eine starke Verbesserung der Dauer der superhydrophilen Oberflächeneigenschaften von drei Stunden auf mindestens drei Monate, unabhängig von der Rauheit auf allen Oberflächen, durch eine Nanostrukturierung erreicht werden.

6.3 Vergleich der mittels Stempelverfahren und mittels FDM erzeugten Schichtsysteme

Als Sichtlinienverfahren ist das PVD-Verfahren im Allgemeinen dafür bekannt, konturtreu die Oberflächenstruktur wiederzugeben. Normalerweise wird jedoch eine möglichst glatte Oberfläche für das Substrat angestrebt, um Schichtstrukturfehler zu vermeiden. Diese können gegebenenfalls massiv die Tragfähigkeit einer Schicht, die Haftung, die Korrosionsbeständigkeit oder auch die Dichte verringern. Eine möglichst polierte oder glatte Oberfläche zu erzeugen, (Ra<0,05 μ m) ist jedoch ein weiterer Arbeitsschritt im Herstellungsprozess, welcher nicht für jede makroskopische Geometrie erfolgen kann. Des Weiteren haben Bauteile, die mittels additiver Fertigung hergestellt wurden, eine prozessbedingte Oberflächenrauheit. Ist eine Funktionalisierung dieser mittels PVD erwünscht, so wäre wiederum eine Nachbehandlung notwendig. Das wiederum würde das Spektrum der Form-Komplexität der Bauteile einschränken. In diesem Kapitel wird eine Bewertung der rauheitsabhängigen Schichtentwicklungen vorgenommen werden. Hierbei ist eine Übertragung auf andere Schichtsysteme, zum Beispiel andere polymere Substratwerkstoffe, nur eingeschränkt möglich, da der Einfluss der Morphologie sowie der Oberflächenenergie der Oberfläche nicht zu vernachlässigen ist (Kapitel 6.1.2.2, 6.1.2.3 und 6.2.2.2).

Der Vergleich der Übertragungsraten für die verschiedenen Strukturierungen in Abhängigkeit der Startrauheit Ra zeigt, dass für kleine Ra-Werte (<0,8 μm) der Substrate die Übertragungsraten zwischen 0,7 und 2,3 schwanken. Die Aufrauhung für kleine Ra-Werte ist für die mittels FDM hergestellten PEEK-Oberflächen am größten. Eine sehr gute Abdeckung, also nur geringfügige Schwankungen der Übertragungsrate um 1 der Beschichtung, ist ab der Substratrauheit von 0,8 μm Ra bis zu den untersuchten 6,6 µm erzielbar. Für diese Auswertung der Ergebnisse wurde dass für die Übertragungsrate das PEEK Material angenommen, (Hersteller und Herstellungsmethode) weniger entscheidend als die Beschichtung ist. Hierbei wird auch angenommen, dass die geringfügige Veränderung der Beschichtungseigenschaften (Druck- und Biasspannungserhöhung) zur Verbesserung der superhydrophilen Eigenschaften ebenfalls keinen ausschlaggebenden Einfluss auf die Übertragungsrate hat, da hierbei das Schichtwachstum nicht massiv beeinflusst wird. (Abbildung 57)





Abbildung 57: Rauheitsübertragung in Abhängigkeit der Substratrauheit Ra für unterschiedliche Strukturierungsprozesse

Ebenfalls verglichen wurden die Rauheitsübertragungen für die Schiefe des Profils in Abhängigkeit der Substratrauheit für die unterschiedlichen Strukturierungsprozesse. Der direkte Vergleich der PEEK-Oberflächen-Schiefen Rsk für die verschiedenen Strukturierungen zeigt, dass für Strukturierung mittels Stempel bei Raumtemperatur noch vergleichsweise große Schiefen erzeugt wurden. Schon für die Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C, aber vor allem für die Strukturierung für das Drucken von FDM-PEEK konnten ausgewogenere Profile in Bezug auf ihre Materialverteilung um den Mittelwert hergestellt werden. Die Übertragungsraten der Schiefen sind für sehr große Schiefen bei nahezu eins. Für kleine Profilschiefen (Rsk um 0) wurden sehr große Übertragungsraten gemessen. Das kann aber auch damit zusammenhängen, dass aufgrund der
Ermittlung der Schiefe über die dritte Potenz des quadratischen Mittelrauheitswertes Rq (Kapitel 6.1.1) die Anfälligkeit des Rsk-Wertes für große Schwankungen zunimmt. (Abbildung 58)



• Strukturierung bei Raumtermperatur • Strukturierung bei 240 °C • FDM Strukturierung

Abbildung 58: Rauheitsübertragung in Abhängigkeit der Substratrauheit für unterschiedliche Strukturierungsprozesse für Rsk

Eine Schichtdickenabhängigkeit wurde für die Strukturübertragungen nicht untersucht. Hierbei wäre zu erwarten, dass die Übertragungsraten umso besser werden, je geringer die Schichtdicke ist.

Ebenfalls verglichen wurden die Eindringmodule der Substratwerkstoffe sowie die darauf erzeugten Beschichtungen. Die unbeschichteten PEEK-Oberflächen, die mittels Spritzguss und jeweils unterschiedlich strukturiert worden sind, sowie die mittels FDM hergestellte Oberfläche, die auf einer polierten Bauplattform gedruckt wurde, zeigen für Rauheitswerte kleiner als 0,5 µm für Ra ein Eindringmodul um etwa 5,5 GPa. Mit weiter zunehmender Rauheit kommt es zu großen Schwankungen zwischen 4 GPa für die mittels F150 strukturierte Oberfläche und etwa 6,5 GPa für die mittels Glasperlen und F220 strukturierten Oberflächen. Da die FDM-Oberflächen, welche auf einer polierten Bauplattform gedruckt wurden, nicht von den Spritzgussoberflächen abweichen, sind die größeren Schwankungen vermutlich allein auf die messbedingten Einflüsse der Rauheit zurückzuführen. (Abbildung 59)



Abbildung 59: Eindringmodul von unbeschichtetem und strukturiertem Spritzguss-PEEK und FDM-PEEK

Für die Eindringmodule der erzeugten Beschichtungen auf den unterschiedlichen PEEK-Substraten lassen sich Werte zwischen 42 und 50 GPa für die beschichteten Spritzgusssubstrate messen. Untersuchungen an Beschichtungen auf FDM-PEEK ergaben Eindringmodule zwischen 35 und 46 GPa. Für die mittels F36 strukturierten FDM-Oberflächen konnten aufgrund der großen Rauheit messtechnisch keine Ergebnisse erzielt werden. (Abbildung 60)



Abbildung 60: Eindringmodul von beschichtetem und strukturiertem Spritzguss-PEEK und FDM-PEEK

Für die gemessenen Schichtspannungen der erzeugten Beschichtungen zeigt sich, dass für alle Rauheitswerte Ra<2,2 µm starke Schwankungen der Druckspannungen auftreten. Für die mittels

F36 hergestellte FDM-PEEK-Oberfläche sind keine Schichtspannungen messbar. Die Spritzguss-PEEK-Proben weisen für die erzeugten Rauheiten Druckspannungen von 130 bis 270 MPa auf. Im Vergleich dazu schwanken die Druckspannungen der auf FDM-PEEK erzeugten Schichten zwischen 5 und 420 MPa. Aufgetragen über die Schiefe Rsk der Profile können für kleine positive Schiefen zwischen 0,1 und 0,9 die kleinsten Druckeigenspannungen gemessen werden. Eine starke Schichtstörung führt zu einer Verminderung der Druckeigenspannungen aufgrund der sich vermutlich ausbildenden feinkristallinen porösen Struktur sowie zu einem vermehrt globularen Gefüge. (Abbildung 61)





Abbildung 61: Druckeigenspannungen der Titan-Schichten auf Spritzguss und FDM-PEEK in Abhängigkeit der Rauheitswerte Ra und Rsk

Die Haftfestigkeiten der verschiedenen Herstellungs- und Strukturierungsmethoden unterscheiden sich. Dabei ist im Allgemeinen eine Zunahme der Haftfestigkeit mit der Oberflächenrauheit messbar. Besonders auffällig ist jedoch, dass die Haftfestigkeit für die Oberflächen, welche mit FDM-PEEK hergestellt wurden, durchschnittlich über der von Spritzguss-PEEK liegt. Das kann mehrere Ursachen haben. Zum einen könnte die Nanostrukturierung durch eine zusätzliche mechanische Verankerung die Adhäsion verbessern. Zum anderen könnte die schon erwähnte andere Oberflächenenergie eine Rolle spielen. Das weiteren erfolgte für die Optimierung der Superhydrophilizität eine Anpassung der Beschichtungsparameter welche ebenfalls Einfluss auf die Haftfestigkeit haben kann (Kapitel 4.3).



Abbildung 62: Vergleichende Bewertung der rauheits- und strukturierungsabhängigen Haftfestigkeit, eingekreist sind die mittels Spritzguss hergestellten PEEK-Probekörper

Der Vergleich der Haftfestigkeiten anhand der Lc1-Werte der erzeugten Schichtsysteme mit unterschiedlichen Strukturierungssystemen zeigt verschiedene Abhängigkeiten auf: Zum einen scheint sich im Allgemeinen mit erhöhter Rauheit die Normalkraft, bei der erste Risse auftreten, zu erhöhen. Zum anderen zeigen Oberflächen, welche mittels FDM-PEEK hergestellt wurden, auch für kleinere Rauheiten (poliertes FDM-PEEK) eine erhöhte Normalkraft Lc1. Dies gilt aber zum Beispiel nicht für die mittels F220 hergestellten FDM-Oberflächen. Hier liegt der Lc1-Wert in den Größenordnungen der mittels Spritzguss erzeugten rauesten Oberflächen. Die Hafteigenschaften der Schicht hängen maßgeblich von den Oberflächenzuständen der Substrate ab. Diese wiederum werden von der Oberflächenenergie, der Topographie und der chemischen Funktionalität beeinflusst (Kapitel 2.4.1).

Letzteres kann beim PVD-Beschichtungsverfahren, insbesondere über eine Verbesserung des vorgeschalteten Plasmaätzvorgangs, erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde über eine Erhöhung des Argon-Sauerstoff-Drucks für den dem Beschichtungsvorgang vorangestellten Ätzvorgang von 0,6 Pa auf 0,8 Pa eine verbesserte Haftung erreicht. Zusätzlich wurde der Gesamtdruck des Beschichtungsprozesses sowie die Biasspannung leicht erhöht (Tabelle 12). Beide Beschichtungsparameter nehmen Einfluss auf die Oberflächenrauheit der Beschichtung sowie auf die Traglast der Schicht. So konnte mit dem FDM-Substrat und angepassten Beschichtungsparametern, gegenüber den Schichtsystemen, welche mit Hilfe von Stempelverfahren hergestellt wurden, eine Verbesserung sowohl der adhäsiven als auch der kohäsiven Eigenschaften erreicht werden.

Bei der Topographie muss zwischen Mikro- und Nanotopographie unterschieden werden, um zu berücksichtigen, dass auch die polierte PEEK-Oberfläche, welche mittels FDM hergestellt wurde, zu höheren Lc1-Werten führt. Vergleichende Untersuchungen der unterschiedlich mikrostrukturierten Oberflächen mittels REM zeigen eine zusätzlichen Nanorauheit, welche sich unterstützend auf die Haftung auswirken kann (Abbildung 63). Das findet sich auch in der Literatur wieder. So können Oberflächen hydrophobe Eigenschaften haben, wenn die Struktur eine Kombination aus Mikro- und Nanotopographie aufweist (Rupp et al. 2006).





Der dritte Aspekt, der die Haftung bzw. das Adhäsionsverhalten von der PVD-Titan-Schicht auf PEEK beeinflusst, ist die Benetzbarkeit von PEEK. Untersuchungen der statischen Kontaktwinkel aller erzeugten Oberflächen im Vergleich zeigen, dass der Kontaktwinkel der mittels FDM hergestellten Oberflächen generell höher liegt, als bei den mittels Spritzguss hergestellten PEEK-Oberflächen. Auffällig ist auch, dass bei letzteren der Kontaktwinkel mit der untersuchten Rauheit abnimmt, während für höhere mittels FDM-Verfahren erzeugte Rauheiten der Kontaktwinkel zunimmt (Abbildung 64). Vermutlich ist hierbei auch eine herstellerabhängige chemische Variation von PEEK mit zu berücksichtigen, welche zu einem erhöhten dispersen Anteil in der Oberflächenenergie und damit zu höheren Kontaktwinkeln führt. Hier kann es anwendungsbezogen bei der Herstellung der PEEK-Materialien zu Unterschieden kommen, die sich auch in der Oberflächenenergie widerspiegeln können.

Es ist zu vermuten, dass alle drei genannten Aspekte, also Nanorauheit, Oberflächenenergie bzw. Benetzbarkeit sowie Aktivierung mittels Plasma eine Rolle spielen. Die geringste Rolle scheint hierbei die Oberflächenenergie zu spielen, da die Unterschiede der Kontaktwinkel vergleichsweise klein sind. Vielmehr ist die Nano- und Mikrotopographie, aber auch die Aktivierung mittels Plasmaätzen entscheidend. Das lässt vermuten, dass diese Vorteile für die Hafteigenschaften auch auf andere mittels additiver Fertigung hergestellten Polymere übertragbar sein können. Hierbei muss individuell eine Anpassung des Plasmaätzverfahrens erfolgen.



Abbildung 64: Kontaktwinkel mit Wasser der unterschiedlich hergestellten und strukturierten PEEK-Oberflächen in Abhängigkeit der Rauheit

6.4 Zusammenfassung zur osseointegrativ optimalen Oberfläche

Die Untersuchungen an den Stempelverfahren haben gezeigt, dass diese Methode nicht zu den gewünschten osseointegrativen topographischen Oberflächeneigenschaften führt, obwohl bereits sehr gute adhäsive, kohäsive und superhydrophilie Schichteigenschaften über die Beschichtung mittels CemeCon CC800/9 erzielt werden konnten. Daher wurde ein völlig anderer Ansatz gewählt. Ausgehend von PEEK-Filament, welches für den Einsatz im Körper, aber auch für die Verarbeitung mittels additiver Fertigung verwendbar ist, wurde ein Verfahren entwickelt, um osseointegrativ Oberflächenrauheiten wirkende kombiniert mit einer Titan-Sputter-Funktionalisierung herzustellen. Hierbei standen verschiedene Schwerpunkte im Vordergrund. Zum einen sollte die grundsätzliche Machbarkeit der Herstellung einer strukturierten FDM-Oberfläche überprüft werden. Zum anderen wurden die Fragen behandelt, inwiefern eine Funktionalisierung mittels PVD-Beschichtung möglich ist und ob das Gesamtsystem die Anforderungen an die Haftung und Immersionsbeständigkeit erfüllt. Zusätzlich wurde noch überprüft, ob eine Verbesserung der superhydrophilen Eigenschaften mittels der Anpassung der PVD-Beschichtungsparameter möglich ist. Letzteres kann auch auf andere Schichtsysteme übertragen werden.

Für die Oberflächen, die mittels F150 und F220 strukturiert und anschließend beschichtet wurden, konnten die gewünschten finalen Rauheitswerte für Ra zwischen 1 und 2 µm erreicht werden. Für die mittels Glasperlen hergestellten Oberflächen wurde ein Ra Wert von 2,25 µm erreicht. Hier ist anzunehmen, dass ein kleinerer Perlendurchmesser helfen kann, noch in den gewünschten osseointegrativ wirksamen Rauheitsbereich zu gelangen. Für alle drei Oberflächentypen konnte eine ausreichende Schichthaftung mittels Ritztest nachgewiesen werden. Für die mit F150 strukturierte PEEK-Oberfläche wurden jedoch bei hohen Normalkräften Abplatzungen beobachtet. Für alle anderen Oberflächen konnte ein solches Verhalten nicht beobachtet werden. Mittels einer gezielten Anpassung der Beschichtungsparameter war es möglich, eine Nanostrukturierung und damit Vergrößerung der Oberfläche vorzunehmen, was zu einer Verlängerung der superhydrophilen Oberflächeneigenschaften der Beschichtungen geführt hat. Diese ist unabhängig von der Substratrauheit. Alle Schichtsysteme unabhängig von der Rauheit zeigen keine Delamination oder Beulen nach 72 Stunden Auslagerung in körperähnlicher Flüssigkeit auf. Daher lässt sich schlussfolgern, dass das Schichtsystem, welches über die Strukturierung mittels F220 hergestellt wurde, alle Anforderungen für den dauerhaften Einsatz als Implantat erfüllt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist die osseointegrativ wirkenden Oberflächeneigenschaften welche für Volltitanimplantaten bekannt sind, auf PEEK-Implantate mittels Strukturierung und Beschichtung zu übertragen. Somit kann die Langlebigkeit von Implantaten sowie deren Einheilungsverhalten optimiert werden. Die im Vergleich zu Volltitan besseren mechanischen Eigenschaften von PEEK vermindern die Wahrscheinlichkeit für die zeitabhängige Knochendichtereduktion für das Implantat umgebende Knochengewebe ("stress shielding"). Komplementär dazu hat PEEK mit seiner inerten Oberfläche im Vergleich zu Titan nachteilige Zellentwicklungseigenschafen, was insbesondere das erste Einheilungsverhalten von PEEK-Implantaten erschweren kann. Wird PEEK mit Titan kombiniert, kann dieser Nachteil überwunden werden. Hierbei ist neben einer isotropen, moderat rauen Oberfläche eine Nanotopographie hilfreich. Zusätzlich ist ein möglichst langanhaltender, superhydrophiler Oberflächencharakter vorteilhaft. Damit ein solches Schichtsystem für den Einsatz als Implantat geeignet ist, muss jedoch die potenzielle Gefahr des Versagens der Schichtverbindung anwendungsnah geprüft werden.

In dieser Arbeit wurden daher zwei Methoden untersucht und anhand der erzeugten Rauheit sowie der Beständigkeit des erstellten Schichtsystems hin bewertet. Dabei stand die rauheitsbedingte Schichtfehlerentwicklung im Vordergrund. Alle Methoden basieren auf einer Mikrostrukturierung der PEEK-Oberfläche, welche anschießend mit einer Titanbeschichtung mittels PVD versehen wird.

In der ersten Methode wurden verschieden sandgestrahlte Stempel bei Raumtemperatur und bei 240 °C auf PEEK, welches mittels Spritzgussverfahren hergestellt wurde, gepresst. Bei der Strukturierung mittels Raumtemperatur konnte zwar eine Rauheit in gewünschter Größenordnung erreicht werden. Jedoch war diese Strukturierung nicht homogen auf der Oberfläche verteilt. Für das Stempelverfahren bei 240 °C konnte im Vergleich dazu zwar eine homogene Strukturverteilung auf allen Oberflächen unabhängig von dem verwendeten Strahlmaterial der Stempel erreicht werden. Es war jedoch nicht möglich, die notwendige Mikrorauheit von $1 - 2 \mu m$ für Ra zu erreichen.

Im Vergleich zu den Druckbelastungen, die an einem Lendenwirbelimplantat maximal zu erwarten sind, konnten alle mit den Stempelverfahren erzeugten Schichtsysteme eine bis zu zehnfache Last aushalten, bis es im Nanoritzversuch zur Rissinitiierung kommt. Mit zunehmender Rauheit konnte dabei eine Verbesserung dieses kohäsiven Verhaltens beobachtet werden. Für die mittels der Industrieanlage CemeCon erzeugten Schichtsysteme, welche auf PEEK, das bei 240 °C strukturiert wurde, beschichtet wurden, konnten tendenziell größere Lc1-Werte im Ritzversuch erreicht werden. Im Vergleich zur Anlage Alcatel SCM 601 wurde hierbei auch eine TiO₂-Zwischenschicht eingebaut. Letztere trägt vermutlich zum leicht erhöhten Eindringmodul und verbesserten

kohäsiven Verhalten bei. Einen negativen Einfluss auf das adhäsive Schichtverhalten könnte das statische Beschichtungsverfahren unter insitu Kühlung (Alcatel SCM 601) haben.

Für die bei 240 °C umgeformten PEEK-Oberflächen wurde für eines der erzeugten Schichtsysteme eine Delamination nach 72 Stunden Auslagerung unter körperähnlichen Bedingungen in Form von flächiger Enthaftung oder "telephone cord" förmigen Beulen beobachtet. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass insbesondere die Entwicklung der PVD-Schicht auf der Grenzfläche, vermutlich orientiert an der Sphärolithmorphologie von PEEK, hierbei zu einer unzureichenden Bindung unter Flüssigkeitsangriff führen kann. Für alle mittels Stempelverfahren erzeugten Oberflächen konnte eine gute Übertragung der Mikrorauheit von PEEK über die PVD-Beschichtung erzielt werden. Mit Hilfe dieser Beschichtung war es auch möglich, dass Benetzungsverhalten der Oberflächen mit Wasser stark zu verbessern. So liegt der Kontaktwinkel mit Wasser in Abhängigkeit der Rauheit bei mindestens 70°. Für die beschichteten Oberflächen konnte für bis zu drei Stunden nach der Beschichtung ein superhydrophiles Verhalten erzielt werden. Danach kam es an Atmosphäre in Abhängigkeit der Rauheit jedoch zu einer Verminderung des Kontaktwinkels auf etwa 30 - 50°. Da jedoch beide Stempelverfahren, insbesondere im Hinblick auf die Rauheit, nicht alle Anforderungen an ein Implantat (1 - 2 μ m für Ra sowie homogene Rauheitsverteilung) erfüllt haben, wurde im Folgenden eine weitere Methode untersucht.

Bei dieser Methode wurde PEEK auf einer mit unterschiedlichem Strahlgut aufgerauten Bauplattform mittels FDM gedruckt. Die auf der Kontaktfläche von PEEK und Bauplattform erzeugte Rauheit wurde bewertet und anschließend beschichtet. Mit Hilfe dieser Strukturierung war es möglich, homogen verteilte Rauheiten in der gewünschten Mikrorauheit zu erzeugen. Zusätzlich wurden diese Oberflächen mittels PVD beschichtet und im Hinblick auf die Haftung und das superhydrophile Verhalten optimiert. So konnte für alle erzeugten Rauheiten eine weitere Verbesserung des kohäsiven Verhaltens beobachtet werden. Eine weitere Optimierung konnte im Hinblick auf die Adhäsion erzielt werden. Kam es bei den vorhergehenden Stempelmethoden in etwa 55 % der Fälle zu einem Abplatzen der Schicht bei größeren Normalkräften im Ritztest, so wurde dies nur für eines der mit FDM hergestellten Ti-TiO₂-Ti-Schichtsysteme beobachtet. Dabei lässt sich vermuten, dass eine ungünstige Kombination aus substratrauheitsbedingter Schichtwachstumsstörung und Eigenspannung dieses Abplatzen gefördert hat. Im Vergleich zu den mittels Stempelverfahren erzeugten Oberflächen wurde für kleinere Oberflächenrauheiten eine größere Druckeigenspannung gemessen. Für alle erzeugten Schichtsysteme wurde keine Delamination nach 72 Stunden Auslagerung unter körperähnlichen Bedingungen in Flüssigkeit beobachtet. Mit Hilfe des angepassten Beschichtungsprozesses konnte eine Nanorauheit auf allen beschichteten Oberflächen erzeugt werden, welche zu einer Verlängerung der osseointegrativ sehr vorteilhaften superhydrophilen Eigenschaften von drei Stunden auf mindestens drei Monate geführt hat. Diese konnte ebenfalls unabhängig von der Substratrauheit erzielt werden. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die Strukturierung und anschließende Titanisierung von FDM-PEEK

eine sehr vielversprechende Methode ist, um osseointegrativ wirksame Oberflächen auf PEEK zu erzeugen. Dadurch können nicht nur die positiven Materialeigenschaften von PEEK, sondern auch die sehr guten Eigenschaften von Titan mit den zusätzlich knochenwachstumsfördernden Oberflächeneigenschaften Mikrorauheit und Superhydrophilizität verknüpft werden. Somit ist es möglich, nicht nur das Einheilungsverhalten von knochenanbindenden Implantaten zu verbessern, sondern auch deren Langlebigkeit zu gewährleisten.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Mikrorauheit des Substrates nicht zwangsläufig eine risswachstumsstörungsbedingte Verminderung von Haft- und Rissentwicklungseigenschaften zur Folge hat. Vielmehr konnten die gewünschten Zieleigenschaften, zum Beispiel Beständigkeit in körperähnlichen Flüssigkeiten oder sehr gute kohäsive und adhäsive Schichteigenschaften, entweder unabhängig von der Rauheit oder zunehmend mit der Rauheit beobachtet werden. Auch zeigt sich, dass die Ausbildung von sehr hohen Druckeigenspannungen weniger ausschlaggebend für das adhäsive und kohäsive Verhalten der Schichten ist als vielmehr der wahrscheinlich lokal sehr unterschiedliche Spannungszustand in Kombination mit der Ausbildung der Grenzfläche zwischen Titan und PEEK.

7.2 Ausblick

In dieser Arbeit konnte das Potenzial der gezielten Funktionalisierung von PEEK-Oberflächen mit einer Mikrostrukturierung, einer Titanisierung und der damit einhergehenden superhydrophilen Nanostrukturierung aufgezeigt werden. Die ersten grundlegenden Charakterisierungen zeigen, dass dieses Schichtsystem für die Anwendung im Körper geeignet ist. Es ergeben sich aus den erzielten Ergebnissen jedoch noch weitere Forschungsfragen. Weitere Fragen beziehen sich zum einen auf das Weiterentwicklungspotenzial der hier verwendeten Methoden, wie zum Beispiel die Vielfältigkeit der PVD-Technologie, aber auch auf die neuen Spielräume, die sich mit der additiven Fertigung ergeben. Zum anderen sind Forschungsfragen hinsichtlich der biologischen Wirksamkeit der hergestellten Oberflächen zu klären.

Die Untersuchungen der sphärolithabhängigen Ausbildung der ersten Titaninseln auf PEEK geben Hinweise darauf, dass weniger der kristalline Anteil als die Anordnung desselben ausschlaggebend ist für die Entwicklung der Grenzflächeneigenschaften. So kann insbesondere der flüssigkeitsinduzierte Angriff der Bindungen zwischen Titan und PEEK nach 72 Stunden zu einer Delamination führen. Ungeklärt bleibt hierbei, ob sich bedingt durch die Flüssigkeitsdiffusion ein anderer Druckzustand lokal ausbildet, welcher aufgrund eines veränderten Schichtwachstums variieren kann, oder ob es vielmehr zu der Ausbildung anderer Bindungsarten bzw. -intensitäten kommt. Letzteres kann über eine grenzflächennahe Analyse der Bindungszustände mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht werden.

Ergebnisse der Eigenspannungsmessungen der erzeugten PVD-Schichten auf den Spritzgussoberflächen und auf FDM-PEEK zeigen, dass weniger der gesamte Eigenspannungszustand als vielmehr der lokal auftretende Spannungszustand, welcher aufgrund der Substratrauheit alternierend sein kann, Einfluss auf die Haftfestigkeit der erzeugten Schicht hat. So ist das unterschiedliche kohäsive und adhäsive Verhalten der PVD-Schicht auf den mittels F150 und F220 strukturierten FDM-PEEK-Oberflächen wahrscheinlich auf diesen Effekt zurückzuführen. Ob dieser Spannungszustand primär von der Sphärolithmorphologie auf der Oberfläche oder der Substratrauheit abhängt, konnte in dieser Arbeit nicht gezeigt werden. Untersuchungen der ersten Titaninselbildung auf FDM-PEEK sowie Ätzversuche an den gleichen Oberflächen gaben keinen Hinweis auf ein vergleichbares Verhalten der FDM-Oberflächen, wie es für die mittels Spritzguss hergestellten Oberflächen beobachtet werden konnte.

Eine weitere Forschungsfrage ergibt sich aus dem deutlich besseren Haftverhalten der PVD-Schicht auf FDM-PEEK. So konnte für alle Oberflächen unabhängig von der Rauheit ein durchschnittlich besseres Adhäsions- und Kohäsionsverhalten gemessen werden. Dabei ist noch nicht geklärt, ob dieser Effekt allein auf dem angepassten PVD-Prozess beruht oder vielmehr auf die Kombination aus Beschichtungsparametern und Substrateigenschaften zurückzuführen ist. So wurden hier die meisten Untersuchungen, mit Ausnahme der Immersionstests, an einem PEEK-Filamentmaterial getestet. Eine Übertragung auf andere Beschichtungsprozesse, Beschichtungsparameter sowie Substratmaterialien könnte Aufschluss über die hier ausschlaggebenden Mechanismen geben.

Hinsichtlich der PVD-Technologie liegen weitere Optimierungen nahe. So ist bereits in ersten Ansätzen untersucht worden, wie eine zusätzliche Nanofunktionalisierung durch das Aufsputtern von Zinkioneninseln möglich ist. Hierbei wird nach der eigentlichen Titanbeschichtung für wenige Sekunden eine Zinkschicht aufgebracht, welche inselartig aufwächst. Erste Untersuchungen der Freisetzung dieser Ionen in körperähnlichen Flüssigkeiten zeigen, dass es möglich ist, die erste Zellentwicklung sowie das Entzündungsverhalten im Körper mittels gezielter Ionenabgabe zu fördern. Dabei steht es noch aus, weitere Ionenarten zu testen sowie intensiv zu untersuchen, welche Kombinationen aus Ionen, Beschichtungsparametern und Oberflächenabdeckung der Metallinseln zu welchem Zellverhalten führen kann (König 2019). Des Weiteren zeigen neuere Untersuchungen, dass die genauere chemische Zusammensetzung sowie die detaillierte Beschreibung der Nanostruktur notwendig sind, um die Zusammenhänge von Implantatoberfläche und Wirkung vollständig zu beschreiben (Albrektsson & Wennerberg 2019).

Abhängig von dem Einsatz des Implantats im Körper kann es notwendig sein, die mechanischen Eigenschaften von PEEK anzupassen. Dies ist über das Einbringen von Kohlefasern oder Titanpartikeln in PEEK möglich (Brown et al. 1990, Toth et al. 2006). Hierbei ist eine Weiterentwicklung des Druckprozesses notwendig. Für eine Beschichtung dieser PEEK-Materialien ist ein eventueller direkter Kontakt mit dem Verstärkungsmaterial zu vermeiden, um ein und tribologische oder eine Herausbrechen Belastung massive, partikelinduzierte Fehlstellenentwicklung vermeiden die notwendigen zu und Verbundeigenschaften aufrechtzuerhalten.

Eine Übertragung des hier erzeugten Schichtsystems auf geometrisch komplexe Bauteile ist über deren Rotation in der PVD-Kammer möglich. Dabei muss jedoch überprüft werden inwieweit die Haftung auch an den Kanten gewährleistet werden kann. Schliffbilder deuten darauf hin, dass, obwohl es zu Schichtdickenschwankungen aufgrund der Substratrauheit kommen kann, damit keine Verschlechterung des Haftungszustandes einhergeht.

Nachdem ein umfassendes technisches Verständnis über die hier gezeigten Implantatbauteile aufgebaut werden konnte, stehen insbesondere erste in vitro Untersuchungen an, um das Zellverhalten auf den Oberflächen zu beobachten und zu bewerten. Erste Vorversuche von Zytotoxizitätsuntersuchungen auf den Oberflächen zeigen, dass die verwendeten Werkstoffe und Verfahren keinen negativen Einfluss auf die Zellentwicklung haben.

Bildverzeichnis

Abbildung 1:	Skizze von Sphärolithen mit lamellaren Anteilen getrennt von amorphen
	Anteilen Die Lamellen bestehen aus kristallinen Anteilen mit der Dicke von I_{c} und
	amorphen Anteilen mit der Dicke von I_a (Olley et al. 1986, Sauer & Hsiao 1995) 7
Abbildung 2:	Gerichtet Ausbildung von Sphärolithe in Abhängigkeit von einem
	Temperaturgradienten und Grenzflächenbildung (Bonnet 2009)8
Abbildung 3:	Temperaturabhängige Kristallisationsrate (Bonnet 2009)8
Abbildung 4:	Kontaktwinkel von Wasser $ heta$ mit einer Oberfläche im Verfahren des
	liegenden Tropfens 15
Abbildung 5:	Tatsächlicher Kontaktwinkel mit Wasser für a) Ti6Al4V und b) PMMA bei
	zunehmender Rauheit Ra (Kubiak et al. 2011)17
Abbildung 6:	Kontaktwinkel mit Wasser für unterschiedlich elektroerodierte
	Titanoberflächen nach verschiedenen Reinigungsschritten (Giljean et al. 2011) 18
Abbildung 7:	Vergleich von Einheilungsverhalten, Knochenneubildung und
	Gefahrenzeiten für unterschiedliche Oberflächenmodifizierungen von
	Dentalimplantaten aus Titan angelehnt an (Roehling et al. 2015)
Abbildung 8:	Sandgestrahlte (c) und anodisierte (d) Oberflächen für Dentalimplantate
	(Elias et al. 2008)
Abbildung 9:	REM Aufnahmen von modifizerten, sandgestrahlten und säuregeätzten
	Dentalimplantaten aus Titan mit unterschiedlichen Vergrößerungen (Le
	Guehennec et al. 2007)
Abbildung 10): Langzeituntersuchung von 17000 Dentalimplantaten:
	Überlebensraten über 10 Jahre Beobachtungszeit für verschiedene
	Oberflächenbehandlungen (Karl & Albrektsson 2017) 26
Abbildung 12	1: Arbeitsablauf zur Methodenentwicklung, farbig markierte Teile markieren
	eine Erfüllung der jeweiligen Anforderungen der Strukturierungen, für die 1.
	Strukturierung wurden dabei nur die Anforderungen bis zur homogenen
	Strukturverteilung untersucht
Abbildung 13	3: Schematische Darstellung des Stempelverfahrens bei
	Raumtemperatur. Die Herstellung eines Metallstempels mittels verschiedenen
	Sandstrahlguts, die Strukturierung von PEEK mittel des erzeugten Stempels und
	die anschließende Beschichtung mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung
	mit Titan 35
Abbildung 14	I: Schematische Darstellung des Stempelverfahrens bei 240°C. Die
	Herstellung eines Metallstempels mittels verschiedenen Sandstrahlguts, die
	Strukturierung von PEEK mittel des erzeugten Stempels und die anschließende
	Beschichtung mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung mit Titan

Abbildung 14: Schematischer Aufbau für das FDM Drucken von PEEK auf eir	er זפר
Abbildung 15: Vorgleich des arithmatischen Mittalwortes Pa der strukturiorten u	bd
Abbildung 15. Vergielen des antimetischen Mittelwertes kalder strukturierten d	nu
beschichteten PEEK-Obernachen zwischen Struktunerung mitt	eis
sandgesträmtem Stemper bei Raumtemperatur und bei 240°C mit der poliert	en 40
Abbildung 1C	49
Abbildung 16: Obertragungsrate der Strukturierung mittels Stempel auf Spritzguss PE	EK
(\circ) und der Beschichtung (\Box) für die Strukturierung bei Raumtemperatur und I	bei
von eins Einebnung	ter 50
Abbildung 17: Schiefe des Profils für die Stempel und strukturierten PEEK-Oberfläch	ien
für den Stempelvorgang bei 240 °C und bei Raumtemperatur (RT) u	nd
Übertragungsrate t für die Schiefe des Profils Rsk für den Strukturierungsproze	ess
bei Raumtemperatur (RT. ○)und bei 240 °C (□), grau der Bereich o	der
Verminderung der Schiefe	51
Abbildung 18: Hellfeldbilder der bei Raumtemperatur (RT) und bei 240 °C strukturiert	en
PEEK-Oberflächen	52
Abbildung 19: Hellfeldbilder F12 – Cu – RT Stempel und strukturierte PEEK-Oberfläch	ien
mit nichtstrukturierten Oberflächenanteilen	53
Abbildung 20: Normalkraft Lc1 im Nanoritztest über arithmetischem Mittelwert Ra	für
die verschiedenen Strukturierungen mit Beispielbeanspruchung für den Wirl	bel
L3/4 mit 13 mN, Schichtdicke 7 μm	54
Abbildung 21: Eindringmodul und Eindringhärte der strukturierten und beschichteten PER	EK-
Oberflächen	54
Abbildung 22: REM Aufnahmen von Ritzspuren auf F12 - RT mit a: erste Rissentwicklu	ng,
b: Hertzsche Zugspannungsrisse und c: Einbrechen des Indenters bis zu	um
Grundwerkstoff	56
Abbildung 23: Vergleich der Ritztests für die Stempelverfahren bei Raumtemperatur u	nd
bei 240 °C sowie für die Beschichtung mittels Alcatel SCM 601 und CemeC	on
CC800/9 ML	57
Abbildung 24: Schiefe des Profils Rsk für beschichtete PEEK-Oberflächen	für
unterschiedliche Strukturierungen und Beschichtungen	59
Abbildung 25: REM-Bild Mikro- und Nanostrukturierung der mittels CemeCon CC800)/9
ML und Alcatel SCM 601 beschichteten und strukturierten Oberflächen r	nit
Übersicht und Detailaufnahmen für poliert - 240 °C, F100 – 240 °C und F12 –	Cu
 – RT, a: Übersichtsaufnahme mit strukturierten und unstrukturierten Bereiche 	en,
b: unstrukturierte Oberfläche mit Nanostruktur und c: Blumenkohlstruktur a	auf
strukturierter Oberfläche, ebenfalls mit Nanostruktur	60

Abbildung 26:	Schliffbilder der rauheitsabhängigen Schichtentwicklung nach
ZL	unehmender Rauheit Ra geordnet in zwei Vergrößerungen für die
St	rukturierung bei 240 °C 61
Abbildung 27:	Normalkraft Lc1 im Nanoritztest, bei der sich in der Beschichtung erste
Ri	isse bilden in Abhängigkeit der Rauheit und der Auslagerungszeit in
Ze	ellkulturmedium
Abbildung 28:	Repräsentative Ritzspuren für die mit F220 (a und b) und Glasperlen (c
u	nd d) strukturierten und mit Titan beschichteten PEEK-Oberflächen, sowie
Ü	berblicksaufnahmen der Probenoberfläche je nach 72 Stunden
In	nmersionsversuchen in Zellkulturmedium63
Abbildung 29:	Widerstandsfähigkeit des Schichtsystems gegenüber der
Ri	itzbeanspruchung in Abhängigkeit der Rauheit und der Immersionszeit 64
Abbildung 30:	Sogenannte ",telephone cord"-Delamination nach Hutchinson auf mit
G	lasperlen strukturierten PEEK-Oberflächen mit Titanbeschichtung nach
A	uslagerung in 72 Stunden körperähnlicher Flüssigkeit (Zellkulturmedium) 65
Abbildung 31:	Dreidimensionale Profile der strukturierten und beschichteten PEEK-
0	berflächen von links nach rechts mit zunehmender Rauheit Ra
Abbildung 32:	PEEK strukturiert mit Glasperlen unbeschichtet (links) und beschichtet
(r	echts)
Abbildung 33:	Statischer Kontaktwinkel mit Wasser für unterschiedlich strukturierte
PI	EEK-Oberflächen
Abbildung 34:	Schichteigenspannung und Eindringmodul in Abhängigkeit der Rauheit für
di	e strukturierten und beschichteten Oberflächen
Abbildung 35:	Schemata für den Stempelprozess mit Temperaturunterstützung 68
Abbildung 36:	Erste Schichtentwicklung der PVD-Titanschicht auf unterschiedlich
st	rukturierten PEEK-Oberflächen69
Abbildung 37:	Unterschiedlich strukturierte PEEK-Oberflächen nach 50 Minuten ätzen in
Pe	ermangantlösung
Abbildung 38:	Statischer Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser auf unterschiedlich
he	ergestelltem und vorbehandeltem PEEK sowie titanbeschichtetem PEEK nach
de	er Sättigung mit der Umgebungsatmosphäre in Abhängigkeit von Ra sowie der
Ko	ontaktwinkel direkt nach der Beschichtung73
Abbildung 39:	Rauheitswerte der strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen,
ge	emessen parallel zur Druckrichtung
Abbildung 40:	Rauheitsübertragung von Bauplattform auf strukturiertes PEEK in
A	bhängigkeit der Startrauheit und der Messrichtung der Druckbahnen

Abbildung 41:	Rauheitsübertragung der strukturierten PEEK-Probekörper über die
Tita	anbeschichtung in Abhängigkeit der Druckbahnenrichtung und der
Sta	rtrauheit
Abbildung 42:	Hellfeldbilder mit Übersichts- und Detailaufnahmen der strukturierten
und	beschichteten FDM PEEK-Oberflächen
Abbildung 43:	Oberflächentopographien von titanbeschichtetem FDM-PEEK, von links
nac	h rechts, a: 3D Topographie, b: Hellfeldbild, c: 150facher Vergrößerung der
Τομ	ographie
Abbildung 44:	Übersicht über mögliche Prozessfehler beim Drucken und erzeugte
obe	erflächennahen Bauteilfehler, blau: Korrelation zwischen den Fehlern, weiß:
kei	ne Korrelation
Abbildung 45:	FDM-PEEK-Oberfläche strukturiert über eine mittels F220 aufgeraute
Bau	ıplattform, 45 μm tiefe Lücke zwischen zwei Bahnen
Abbildung 46:	Mittels F220 strukturierte und beschichtete FDM-PEEK-Oberfläche mit
aus	geprägter Druckbahnentopographie 82
Abbildung 47:	Dichteinhomogenitäten an unterschiedlichen Stellen des Bauteils 83
Abbildung 48:	Oberfläche mit degradiertem PEEK-Material
Abbildung 49:	Unterschiedliche Druckplattenmaterialien und deren Druckbeispiele
	85
Abbildung 50:	Schliffbilder der FDM-gedruckten und titanbesputterten PEEK-
Ob	erflächen im Vergleich
Abbildung 51:	Haftfestigkeitsbeurteilung in Abhängigkeit der Rauheit mit Hilfe der
No	malkraft Lc1. Alle strukturierten und beschichteten PEEK-Oberflächen zeigen
kei	ne Abplatzungen, bis auf die mit F150 strukturierte Oberfläche
Abbildung 52:	Eigenspannungen der Beschichtung in Abhängigkeit der PEEK-
Sub	stratrauheit
Abbildung 53:	Statischer Kontaktwinkel der strukturierten PEEK-Oberflächen mit Wasser
in .	Abhängigkeit der Rauheit für parallele und senkrechte Messrichtung des
Kor	ntaktwinkels im Verhältnis zur Druckbahnrichtung
Abbildung 54:	Dynamischer Kontaktwinkel des strukturierten, unbeschichteten FDM-
PEE	K, Fortschreite- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit der Rauheit und der
Me	ssrichtung
Abbildung 55:	REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Beschichtungen auf PEEK: A:
Sta	rtbeschichtung mit superhydrophilen Eigenschaften an Atmosphäre für 3
Stu	nden, B: Verbesserte Aktivierung mittels optimierter
Bes	chichtungsparameter und superhydrophilen Eigenschaften an Atmosphäre
für	3 Monate

Abbildung 56:	Strukturierte und beschichtete FDM-PEEK-Oberflächen vor und nach der
Auslag	gerung in 72 Stunden Flüssigkeit
Abbildung 57:	Rauheitsübertragung in Abhängigkeit der Substratrauheit Ra für
unters	chiedliche Strukturierungsprozesse
Abbildung 58:	Rauheitsübertragung in Abhängigkeit der Substratrauheit für
unters	chiedliche Strukturierungsprozesse für Rsk
Abbildung 59:	Eindringmodul von unbeschichtetem und strukturiertem Spritzguss-PEEK
und Fl	DM-PEEK
Abbildung 60:	Eindringmodul von beschichtetem und strukturiertem Spritzguss-PEEK
und FI	DM-PEEK
Abbildung 61:	Druckeigenspannungen der Titan-Schichten auf Spritzguss und FDM-PEEK
in Abh	ängigkeit der Rauheitswerte Ra und Rsk
Abbildung 62:	Vergleichende Bewertung der rauheits- und
strukt	urierungsabhängigen Haftfestigkeit, eingekreist sind die mittels Spritzguss
herge	stellten PEEK-Probekörper
Abbildung 63:	REM-Aufnahmen der verschieden strukturierten FDM-PEEK-Oberflächen
	98
Abbildung 64:	Kontaktwinkel mit Wasser der unterschiedlich hergestellten und

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften von PEEK9
Tabelle 2:	Ergebnisse dynamischer Kontaktwinkel von Wasser mit unterschiedlich
	vorbehandelten Titanoberflächen in Abhängigkeit von Rauheit und chemischer
	Oberflächenbehandlung (Rupp et al. 2006)19
Tabelle 3:	Polierparameter von mittels Spritzguss hergestelltem PEEK
Tabelle 4:	Reinigungsschritte der PEEK Proben im Ultraschallbad
Tabelle 5:	Polierschritte für Kupferstempel
Tabelle 6:	Polierschritte für Stahlstempel
Tabelle 7:	Überblick über verschiedene Stempelwerkstoffe, Strahlwerkstoffe, zugehörige
	Korngrößen und gemessene Rauheiten Ra und Rz gemessen mit
	Konfokalmikroskopie. Die grau markierten Kombinationen wurden für den
	weiteren Prozess ausgewählt
Tabelle 8:	Stempeltypen erzeugt durch Polieren oder unterschiedliches Strahlgutmaterial
	für die
Tabelle 9:	Probenbezeichnung definiert durch das für die Bearbeitung der Oberflächen
	genutzte Strahlgut für FDM PEEK 39
Tabelle 10:	Beschichtungsprozess zur Herstellung von Ti Schichten auf PEEK mit der Alcatel
	SCM 601 (Strukturierung mittels Stempel bei Raumtemperatur)
Tabelle 11:	Beschichtungsprozess zur Herstellung von Ti-TiO $_2$ -Ti Schichten auf PEEK mit der
	CemeCon 800/9 (Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C) 40
Tabelle 12:	Angepasster Beschichtungsprozess zur veränderten Aktivierung der Oberfläche
	in Bezug auf die Benetzbarkeit an der CemeCon CC 800/9 für FDM PEEK, fett
	markiert ist die Änderung des Beschichtungsprozesses zur Modifikation der
	Haftung sowie Nanostruktur (Strukturierung über FDM Verfahren)
Tabelle 13:	Schliffpräparationsparameter zur Herstellung von Schliffen von eingebetteten
	titanbeschichteten, strukturierten PEEK Probekörpern
Tabelle 14:	Vergleich des Versagens im Ritztest von den unterschiedlich beschichteten und
	strukturierten Schichtsystemen 57
Tabelle 15:	Vergleichende Darstellung der Hysterese und des Kontaktwinkels ermittelt
	mittels "sessile drop"-Verfahren, blau hinterlegt sind die Oberflächen mit
	osseointegrativ positiver Rauheit, senkrechte Messrichtung

Literaturverzeichnis

- Abdallah, A.A., Bouten, P.C.P., den Toonder, J.M.J., With, G. de: The effect of moisture on buckle delamination of thin inorganic layers on a polymer substrate. Thin Solid Films **516**(6), 1063–1073 (2008). doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.157
- Abu Bakar, M.S., Cheng, M.H.W., Tang, S.M., Yu, S.C., Liao, K., Tan, C.T., Khor, K.A., Cheang, P.: Tensile properties, tension–tension fatigue and biological response of polyetheretherketone– hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. Biomaterials **24**(13), 2245– 2250 (2003). doi: 10.1016/S0142-9612(03)00028-0
- Adell, R., Lekholm, U., Rockler, B., Brånemark, P.I.: A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. International journal of oral surgery **10**(6), 387–416 (1981)
- Albrektsson, T., Johansson, C.: Osteoinduction, osteoconduction and osseoinegration. Eur Spine Journal, 96–101 (2001)
- Albrektsson, T., Wennerberg, A.: Oral Implant Surfaces: Part 1 Review Focusing on Topographic and Chemical Properties of different Surfaces and in vivo resoposes to them. The international Journal of Prosthodontics **17**(5), 536–543 (2004)
- Albrektsson, T., Wennerberg, A.: On osseointegration in relation to implant surfaces. Clinical implant dentistry and related research **21**, 4–7 (2019). doi: 10.1111/cid.12742
- Al-Kindi, G.A., Shirinzadeh, B.: An evaluation of surface roughness parameters measurement using vision-based data. International Journal of Machine Tools and Manufacture 47(3-4), 697–708 (2007). doi: 10.1016/j.ijmachtools.2006.04.013
- Andreeta, M. (Hrsg.): Crystallization Science and Technology: Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. 36 S. (2012)
- Barna, P.B., Adamik, M.: Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. Thin Solid Films **317**(1-2), 27–33 (1998). doi: 10.1016/S0040-6090(97)00503-8
- Bonnet, M.: Kunststoffe in der Ingenieuranwendung: Verstehen und zuverlässig auswählen. 292 S.,1. Aufl.; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden (2009)
- Borovanský, J., Riley, P.: Cytotoxicity of zinc in vitro. Chemisch Biologische Interactions, 279–291 (1989)

- Bose, S., Robertson, S.F., Bandyopadhyay, A.: Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing. Acta biomaterialia **66**, 6–22 (2018). doi: 10.1016/j.actbio.2017.11.003
- Brantigan, J., McAfee, P., Cunningham, B., Wang, H., Orbedgoso, C.: Interbody Lumbar Fusion Using a Carbon Fiber Cage Implant. Spine **19**(13), 1436–1444 (1994)
- Brantigan, J.W., Neidre, A., Toohey, J.S.: The Lumbar I/F Cage for posterior lumbar interbody fusion with the variable screw placement system: 10-year results of a Food and Drug Administration clinical trial. The spine journal **4**(6), 681–688 (2004). doi: 10.1016/j.spinee.2004.05.253
- Brett, M.J., Tait, R.N., Dew, S.K., Kamasz, S., Labun, A.H.: Nodular defect growth in thin films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics(3), 64–70 (1992)
- Brown, S.A., Hastings, R.S., Mason, J.J., Moet, A.: Characterization of short-fibre reinforced thermoplastics for fracture fixation devices. Biomaterials **11**(8), 541–547 (1990). doi: 10.1016/0142-9612(90)90075-2
- Bruyn, H., Christiaens, V., Doornewaard, R., Jacobsson, M., Cosyn, J., Jacquet, W., Vervaeke, S.:
 Implant surface roughness and patient factors on long-term peri-implant bone loss.
 Periodontology 2000(73), 218–227 (2017)
- Burnett, P.J., Rickerby, D.S.: The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis. Thin Solid Films **157**, 233–254 (1988)
- Buser, D., Schenk, R.K., Steinemann, S., Fiorellini, J.P., Fox, C.H., Stich, H.: Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. Journal of biomedical materials research 25(7), 889–902 (1991). doi: 10.1002/jbm.820250708
- Cansizoglu, H., Yurukcu, M., Cansizoglu, M.F., Karabacak, T.: Investigation of physical vapor deposition techniques of conformal shell coating for core/shell structures by Monte Carlo simulations. Thin Solid Films **583**, 122–128 (2015). doi: 10.1016/j.tsf.2015.03.071
- Chen, S.H., Ho, S.C., Chang, C.H., Chen, C.C., Say, W.C.: Influence of roughness on in-vivo properties of titanium implant surface and their electrochemical behavior. Surface and Coatings Technology **302**, 215–226 (2016). doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.007
- Chou, W.-K., Chien, A., Wang, J.-L.: Biomechanical analysis between PEEK and titanium screw-rods spinal construct subjected to fatigue loading. Journal of spinal disorders & techniques **28**(3), E121-5 (2015). doi: 10.1097/BSD.0000000000000176

- Chouirfa, H., Bouloussa, H., Migonney, V., Falentin-Daudré, C.: Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. Acta biomaterialia **83**, 37– 54 (2019). doi: 10.1016/j.actbio.2018.10.036
- Chu, J.-N., Schultz, J.M.: The influence of microstructure on the failure behaviour of PEEK. Journal of Materials Science, 3746–3752 (1990)
- Cook, S.D., Rust-Dawicki, A.M.: Preliminary evaluation of titanium-coated PEEK dental implants. The Journal of oral implantology **21**(3), 176–181 (1995)
- D'Ercole, S., Cellini, L., Pilato, S., Di Lodovico, S., Iezzi, G., Piattelli, A., Petrini, M.: Material characterization and Streptococcus oralis adhesion on Polyetheretherketone (PEEK) and titanium surfaces used in implantology. Journal of materials science. Materials in medicine **31**(10), 84 (2020). doi: 10.1007/s10856-020-06408-3
- Devine, D.M., Hahn, J., Richards, R.G., Gruner, H., Wieling, R., Pearce, S.G.: Coating of carbon fiberreinforced polyetheretherketone implants with titanium to improve bone apposition. Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials **101**(4), 591–598 (2013). doi: 10.1002/jbm.b.32861
- Elias, C.N., Oshida, Y., Lima, J.H.C., Muller, C.A.: Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials **1**(3), 234–242 (2008). doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.12.002
- Ensinger, W.: Low energy ion assist during deposition an effective tool for controlling thin film microstructure. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **127-128**, 796–808 (1997). doi: 10.1016/S0168-583X(97)00010-4
- Eyerer, P., Hirth, T., Elsner, P.: Polymer Engineering: Technologien und Praxis. 687 S.; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008)
- Faou, J.-Y., Parry, G., Grachev, S., Barthel, E.: How does adhesion induce the formation of telephone cord buckles? Physical review letters **108**(11), 116102 (2012). doi: 10.1103/PhysRevLett.108.116102
- Forst, H.M.: Wolff's law and bone structural adaptions. The Angle Orthodontist, 175–188 (1993)
- Frost, H.M.: A 2003 update of bone physiology and wolff's law for clinicians. Angle Orthodontist (2004)

- Fürstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C., Walzel, P.: Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids 21(3), 956–961 (2005). doi: 10.1021/la0401011
- Giljean, S., Bigerelle, M., Anselme, K., Haidara, H.: New insights on contact angle/roughness dependence on high surface energy materials. Applied Surface Science **257**(22), 9631–9638 (2011). doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.088
- Gotfesdsen, K., Wennerberg, A., Johansson, C., Skovgaard, L.T., Hjorting-Hansen Erik: Anchorage of TiO2-blasted, HA-coated, and machined implants: An experimental study with rabbits. Journal of biomedical materials research(Vol. 29), 1223–1231 (1995)
- Grössner-Schreiber, B., Herzog, M., Hedderich, J., Dück, A., Hannig, M., Griepentrog, M.: Focal adhesion contact formation by fibroblasts cultured on surface-modified dental implants: an in vitro study. Clinical Oral Implants research **17**(6), 736–745 (2006). doi: 10.1111/j.1600-0501.2006.01277.x
- Grundke, K., Pöschel, K., Synytska, A., Frenzel, R., Drechsler, A., Nitschke, M., Cordeiro, A.L., Uhlmann, P., Welzel, P.B.: Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces – Toward the understanding and control of wettability for different applications. Advances in colloid and interface science **222**, 350–376 (2015). doi: 10.1016/j.cis.2014.10.012
- Gselman, P., Boncina, T., Zupanic, F., Panjan, P., Kek Merl, D., Cekada, M.: Characterization of defects in PVD TiAlN hard coatings. Materials and technology **46**(4), 351–354 (2012)
- Guenther, K.H.: The influence of the substrate surface on the performance of optical coatings. Thin Solid Films **77**, 239–251 (1981)
- Guenther, K.H.: Microstructure of vapor-deposited optical coatings. Appl. Opt. **23**(21), 3806 (1984). doi: 10.1364/AO.23.003806
- Ha, S.-W., Kirch, M., Birchler, F., Eckert, K.-L., Mayer, J., Wintermantel, E., Sittig, C., Pfund-Klingenfuss, I., Textor, M., Spencer, N.D., Guecheva, M., Vonmont, H.: Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation. Journal of materials science: materials in Medicine 8, 683–690 (1997)
- Han, C.-M., Lee, E.-J., Kim, H.-E., Koh, Y.-H., Kim, K.N., Ha, Y., Kuh, S.-U.: The electron beam deposition of titanium on polyetheretherketone (PEEK) and the resulting enhanced biological properties. Biomaterials **31**(13), 3465–3470 (2010). doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.12.030

- Hansson, S., Norton, M.: The relation between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model. Journal of Biomechanics **32**(8), 829–836 (1999). doi: 10.1016/S0021-9290(99)00058-5
- Hansson, T.H., Keller, T.S., Spengler, D.M.: Mechanical Behavior of the human lumbar spine. II Fatigue strength during dynamic compressive loading. Journal of Orthopedic Research (1987)
- Honigmann, P., Sharma, N., Okolo, B., Popp, U., Msallem, B., Thieringer, F.M.: Patient-Specific
 Surgical Implants Made of 3D Printed PEEK: Material, Technology, and Scope of Surgical
 Application. BioMed research international **2018**, 4520636 (2018). doi: 10.1155/2018/4520636
- Hutchinson, J.W., Suo, Z.: Mixd mode cracking in layered materials. 130 S. (1992)
- Ingle, A.P., Duran, N., Rai, M.: Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. Applied microbiology and biotechnology **98**(3), 1001–1009 (2014). doi: 10.1007/s00253-013-5422-8
- Jeng, C.-C., Chen, M.: Flexural failure mechanisms in injection-moulded carbon fibre/PEEK composites. Composites Science and Technology, 1863–1872 (2020)
- Jiang, J., Arnell, R.D.: The effect of substrate roughness on the war of DLC coatings. Wear **239**, 1–9 (2000)
- Jungner, M., Lundqvist, P., Lundgren, S.: Oxidized titanium implants (Nobel Biocare TiUnite) compared with turned titanium implants (Nobel Biocare mark III) with respect to implant failure in a group of consecutive patients treated with early functional loading and two-stage protocol. Clinical Oral Implants research **16**(3), 308–312 (2005). doi: 10.1111/j.1600-0501.2005.01101.x
- Kaiser, N.: Review of the fundamentals of thin-film growth. Appl. Opt. **41**(16), 3053 (2002). doi: 10.1364/AO.41.003053
- Karabacak, T., Lu, T.-M.: Enhanced step coverage by oblique angle physical vapor deposition. Journal of Applied Physics **97**(12), 124504 (2005). doi: 10.1063/1.1937476
- Karl, M., Albrektsson, T.: Clinical Performance of Dental Implants with a Moderately Rough (TiUnite) Surface: A Meta-Analysis of Prospective Clinical Studies. The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants 32(4), 717–734 (2017). doi: 10.11607/jomi.5699
- Kieswetter, K., Schwartz, Z., Dean, D.D., Boyan, B.D.: The Role of Implant Surface Characteristics in the Healing of Bone. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine 7(4), 329–345 (1996). doi: 10.1177/10454411960070040301

- König, M.: Entwicklung einer osseointegrativen Oberfläche für Kunststoffimplantate. Ph.D. Thesis, TU Darmstadt (2019)
- Kotsias, A., Mularski, S., Kühn, B., Hanna, M., Suess, O.: Does partial coating with titanium improve the radiographic fusion rate of empty PEEK cages in cervical spine surgery? A comparative analysis of clinical data. Patient safety in surgery **11**, 13 (2017). doi: 10.1186/s13037-017-0127z
- Kubiak, K.J., Wilson, M.C.T., Mathia, T.G., Carval, P.: Wettability versus roughness of engineering surfaces. Wear **271**(3-4), 523–528 (2011). doi: 10.1016/j.wear.2010.03.029
- Kurtz, S.M. (Hrsg.): PEEK biomaterials handbook. 298 S. Plastics design library; William Andrew; [Elsevier Science [distributor], Norwich, N.Y, Oxford (2012a)
- Kurtz, S.M.: Synthesis and Processing of PEEK for Surgical Implants. In: Kurtz, S.M. (Hrsg.) PEEK biomaterials handbook. Plastics design library, S. 9–22. William Andrew; [Elsevier Science [distributor], Norwich, N.Y, Oxford (2012b)
- Kurtz, S.M., Devine, J.N.: PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. Biomaterials **28**(32), 4845–4869 (2007). doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.013
- Lackner, J., Waldhauser, W., Alamanou, A., Teichert, C., Schmied, F., Major, L., Major, B.: Mechanisms for self-assembling topography formation in low-temperature vacuum deposition of inorganic coatings on polymer surfaces. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences 58(2), 969 (2010). doi: 10.2478/v10175-010-0026-2
- Lang, N., Jepsen, S.: Implant surfaces and design (Working Group 4). Clinical Oral Implants research **20**(20), 228–231 (2009). doi: 10.1111/j.1600-0501.2009.01771.x
- Le Guehennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., Amouriq, Y.: Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials **23**(7), 844–854 (2007). doi: 10.1016/j.dental.2006.06.025
- Li, H.M., Fouracre, R.A., Given, M.J., Banford, H.M., Wysocki, S., Karolczak S.: The effects on polyetheretherketone and polyethersulfone of electron and gamma irradiation. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **6**(3), 295–303 (1999)
- Li, Q., Zhang, Y., Wang, D., Wang, H., He, G.: Porous polyether ether ketone: A candidate for hard tissue implant materials. Materials & Design **116**, 171–175 (2017). doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.012

- Li, Z.-J., Wang, Y., Xu, G.-J., Tian, P.: Is PEEK cage better than titanium cage in anterior cervical discectomy and fusion surgery? A meta-analysis. BMC musculoskeletal disorders **17**, 379 (2016). doi: 10.1186/s12891-016-1234-1
- Lim, H.J., Ghim, H.D., Choi, J.H., Chung, H.Y., Lim, J.O.: Controlled release of BMP-2 from alginate nanohydrogels enhanced osteogenic differentiation of human bone marrow stromal cells. Macromol. Res. 18(8), 787–792 (2010). doi: 10.1007/s13233-010-0804-6
- Liu, W., Liu, S., Wang, L.: Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications. Coatings 9(4), 249 (2019). doi: 10.3390/coatings9040249
- Liu, Y., Rath, B., Tingart, M., Eschweiler, J.: Role of implants surface modification in osseointegration: A systematic review. Journal of biomedical materials research. Part A 108(3), 470–484 (2020). doi: 10.1002/jbm.a.36829
- Lundin, D., Sarakinos, K.: An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering. J. Mater. Res. **27**(05), 780–792 (2012). doi: 10.1557/jmr.2012.8
- Lustiger, A., Uralil, F.S., Newaz, G.M.: Processing and structural optimization of PEEK composites. Polymer Composites, 65–75 (1990)
- Ma, R., Tang, T.: Current strategies to improve the bioactivity of PEEK. International journal of molecular sciences **15**(4), 5426–5445 (2014). doi: 10.3390/ijms15045426
- Manor, Y., Oubaid, S., Nissan, J., Mardinger, O., Chaushu, G.: Characteristics of Early Versus Late Implant Failure: A Retrospective Study, 2649–2652 (2009)
- Martin, A.: Generating ideal surface structure of PEEK implants and applying titanium to improve osteoconductitity, TU Darmstadt (2015)
- Martin, A., König, M., Scheerer, H., Andersohn, G., Oechsner, M.: Creation and description of sand blasted stamp created micro roughness on polyetheretherketone with subsequent physical vapor deposition coating for promotion of osseointegration. Materialwiss. Werkstofftech.
 49(11), 1301–1313 (2018). doi: 10.1002/mawe.201700181
- Mattox, D.M.: Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. 771 S., 2. Aufl. (2010)
- Mayor, A.: Artefakte in der Computertomografie. Radiopraxis **8**(03), 145–160 (2015). doi: 10.1055/s-0041-102575
- Mendonca, G., Mendonca, D.B.S., Aragao, F.J.L., Cooper, L.F.: Advancing dental implant surface technology--from micron- to nanotopography. Biomaterials **29**(28), 3822–3835 (2008). doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.05.012

- Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.: Menges Werkstoffkunde Kunststoffe. 478 S., 1. Aufl.; Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l. (2014)
- Mishra, S., Chowdhary, R.: PEEK materials as an alternative to titanium in dental implants: A systematic review. Clinical implant dentistry and related research **21**(1), 208–222 (2019). doi: 10.1111/cid.12706
- Mullender, M.G., Huiskes, R.: Proposal for the regulatory mechanism of Wolff's law. Journal of Orthopaedic research, 503–512 (1995)
- Najeeb, S., Khurshid, Z., Matinlinna, J.P., Siddiqui, F., Nassani, M.Z., Baroudi, K.: Nanomodified Peek Dental Implants: Bioactive Composites and Surface Modification-A Review. International journal of dentistry, 381759 (2015). doi: 10.1155/2015/381759
- Nicolas-Silvente, A.I., Velasco-Ortega, E., Ortiz-Garcia, I., Monsalve-Guil, L., Gil, J., Jimenez-Guerra, A.: Influence of the Titanium Implant Surface Treatment on the Surface Roughness and Chemical Composition. Materials (Basel, Switzerland) **13**(2) (2020). doi: 10.3390/ma13020314
- Oh, S.-L., Shiau, H.J., Reynolds, M.A.: Survival of dental implants at sites after implant failure: A systematic review. The Journal of prosthetic dentistry **123**(1), 54–60 (2020). doi: 10.1016/j.prosdent.2018.11.007
- Olley, R.H., Bassett, D.C., Blundell, D.J.: Permanganic etching of PEEK. Polymer, 344–348 (1986)
- Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M., Kek-Merl, D.: Growth defects in PVD hard coatings. Vacuum **84**(1), 209–214 (2009). doi: 10.1016/j.vacuum.2009.05.018
- Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M., Kek-Merl, D., Zupanič, F., Čurković, L., Paskvale, S.: Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering. Vacuum 86(6), 794–798 (2012). doi: 10.1016/j.vacuum.2011.07.013
- Panjan, P., Gselman, P., Kek-Merl, D., Čekada, M., Panjan, M., Dražić, G., Bončina, T., Zupanič, F.:
 Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques.
 Surface and Coatings Technology 237, 349–356 (2013). doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.020
- Pauksch, L., Hartmann, S., Rohnke, M., Szalay, G., Alt, V., Schnettler, R., Lips, K.S.: Biocompatibility of silver nanoparticles and silver ions in primary human mesenchymal stem cells and osteoblasts. Acta biomaterialia **10**(1), 439–449 (2014). doi: 10.1016/j.actbio.2013.09.037
- Peivandi, M.T., Yusof-Sani, S.M.R., Amel-Farzad, H.: AIM Print 3 No.8.pdf. Archives of Iranian Medicine, 478–482 (2013)
- Peters, M. (Hrsg.): Titan und Titanlegierungen. 528 S., 3. Aufl.; Wiley-VCH, Weinheim (2010)

- Ridzwan, M.I.Z., Shuib, S., Hassan, A.Y., Shokri, A.A. and Mohamad Ibrahim, M.N.: Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs: A Review. Journal of Medical Sciences, 460–467 (2007)
- Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton, M.I.: Progess in superhydrophobic surface development. Soft Matter **4**(2), 224–240 (2008). doi: 10.1039/B712575P
- Roehling, S.K., Meng, B., Cochran, D.L.: Sandblasted and Acid-Etched Implant Surfaces With or
 Without High Surface Free Energy: Experimental and Clinical Background. In: Wennerberg, A.,
 Albrektsson, T., Jimbo, R. (Hrsg.) Implant Surfaces and their Biological and Clinical Impact, S.
 93–136. Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg (2015)
- Rupp, F., Scheideler, L., Olshanska, N., Wild, M. de, Wieland, M., Geis-Gerstorfer, J.: Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. Journal of biomedical materials research. Part A 76(2), 323–334 (2006). doi: 10.1002/jbm.a.30518
- Sagomonyants, K.B., Jarman-Smith, M.L., Devine, J.N., Aronow, M.S., Gronowicz, G.A.: The in vitro response of human osteoblasts to polyetheretherketone (PEEK) substrates compared to commercially pure titanium. Biomaterials **29**(11), 1563–1572 (2008). doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.12.001
- Sauer, B.B., Hsiao, B.S.: Effect of the heterogeneous distribution of lamellar stacks on amorphous relaxations in semicrystalline polymers. Polymer **36**(13), 2553–2558 (1995). doi: 10.1016/0032-3861(95)91200-Q
- Scarano, A., Tari Rexhep, S., Leo, L., Lorusso, F.: Wettability of implant surfaces: Blood vs autologous platelet liquid (APL). Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 104773 (2021). doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.104773
- Schliemann, B., Seifert, R., Theisen, C., Gehweiler, D., Wähnert, D., Schulze, M., Raschke, M.J., Weimann, A.: PEEK versus titanium locking plates for proximal humerus fracture fixation: a comparative biomechanical study in two- and three-part fractures. Archives of orthopaedic and trauma surgery **137**(1), 63–71 (2017). doi: 10.1007/s00402-016-2620-8
- Sedlaček, M., Podgornik, B., Vižintin, J.: Correlation between standard roughness parameters skewness and kurtosis and tribological behaviour of contact surfaces. Tribology International 48, 102–112 (2012). doi: 10.1016/j.triboint.2011.11.008
- Singh, J., Wolfe, D.E.: Nano and macro-structured component fabricationby electron beamphysical vapor (EB-PVD) deposition. Journal of Materials Science **40**, 1–26 (2005)

Spalvins, T., Brainard, W.A.: Nodular growth in thick-sputtered metallic coatings. Journal of Vacuum Science and Technology **11**(6), 1186–1192 (1974). doi: 10.1116/1.1318706

Strub, J.R.: Curriculum Prothetik, 1. Aufl.; Quintessenz-Verl., Berlin (1994)

- Subramanian, C., Strafford, K.N., Wilks, T.P., Ward, L.P., McMillan, W.: Influence of substrate roughnes on the scratch adhesion of titanium nitride coatings. Surface and Coatings Technology **62**, 529–535 (1993)
- Sun, Y.-S., Chang, J.-H., Huang, H.-H.: Enhancing the biological response of titanium surface through the immobilization of bone morphogenetic protein-2 using the natural cross-linker genipin. Surface and Coatings Technology **303**, 289–297 (2016). doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.051
- Sutter, R., Dietrich, T.: Reduktion von Metallartefakten in der muskuloskelettalen Bildgebung. Radiologie up2date **16**(02), 127–144 (2016). doi: 10.1055/s-0042-105421
- Takadoum, J., Houmid Bennani, H.: Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films. Surface and Coatings Technology **96**, 272–282 (1997)
- Tan, K.H., Chua, C.K., Leong, K.F., Cheah, C.M., Cheang, P., Abu Bakar, M.S., Cha, S.W.: Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone–hydroxyapatite biocomposite blends. Biomaterials 24(18), 3115–3123 (2003). doi: 10.1016/S0142-9612(03)00131-5
- Torstrick, F.B., Lin, A.S.P., Safranski, D.L., Potter, D., Sulchek, T., Lee, C.S.D., Gall, K., Guldberg, R.E.: Effects of Surface Topography and Chemistry on Polyether-Ether-Ketone (PEEK) and Titanium Osseointegration. Spine **45**(8), E417-E424 (2020). doi: 10.1097/BRS.00000000003303
- Toth, J.M., Wang, M., Estes, B.T., Scifert, J.L., Seim, H.B.3., Turner, A.S.: Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. Biomaterials 27(3), 324–334 (2006). doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.011
- Uhthoff, H.K., Poitras, P., Backman, D.S.: Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments. Journal of orthopaedic science : official journal of the Japanese Orthopaedic Association **11**(2), 118–126 (2006). doi: 10.1007/s00776-005-0984-7
- Vaezi, M., Yang, S.: Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications. Virtual and Physical Prototyping **10**(3), 123–135 (2015). doi: 10.1080/17452759.2015.1097053
- Vetter, J., Stüber, M., Ulrich, S.: Growth effects in carbon coatings deposited by magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology **168**(2-3), 169–178 (2003). doi: 10.1016/S0257-8972(03)00010-0

- Volk, R. (Hrsg.): Rauheitsmessung: Theorie und Praxis. 190 S., 3. Aufl. Beuth Praxis; Beuth Verlag GmbH, Berlin, Wien, Zürich (2018)
- Waddon, A.J., Hill, M.J., Keller, A., Blundell, D.J.: On the crystal texture of linear polyaryls (PEEK, PEK and PPS). Journal of Material Science, 1773–1784 (1987)
- Wang, Y., Müller, W.-D., Rumjahn, A., Schwitalla, A.: Parameters Influencing the Outcome of Additive Manufacturing of Tiny Medical Devices Based on PEEK. Materials (Basel, Switzerland)
 13(2) (2020). doi: 10.3390/ma13020466
- Wennerberg, A., Albrektsson, T.: Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. Clinical Oral Implants research **20**, 172–184 (2009). doi: 10.1111/j.1600-0501.2009.01775.x
- Wennerberg, A., Albrektsson, T.: On Implant Surfaces: A Review of Current Knowledge and Opinions. The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants **25**, 63–74 (2010)
- Wennerberg, A., Albrektsson, T., Andersson, B., Krol, J.J.: A histomorghometric study of screwshaped and removal torque titanium implants with three different surface topographies. Clinical Oral Implants research **6**, 24–30 (1995)
- Wennerberg, A., Albrektsson, T., Jimbo, R. (Hrsg.): Implant Surfaces and their Biological and Clinical Impact. 32 S.; Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg (2015)
- Wennerberg, A., Galli, S., Albrektsson, T.: Current knowledge about the hydrophilic and nanostructured SLActive surface. Clinical, cosmetic and investigational dentistry **3**, 59–67 (2011). doi: 10.2147/CCIDEN.S15949
- Wenzel, R.N.: Resistance of solid surfaces to wetting by water. Industrial and engineering chemistry, 988–994 (1936)
- Williams, D.F., McNamara, A., Turner, R.M.: Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbonfibre-reinforced PEEK in medical applications. Journal of Material Science Letters **6**, 188–190 (1987)
- Wintermantel, E., Ha, S.-W. (Hrsg.): Medizintechnik: Life Science Engineering ; Interdisziplinarität,
 Biokompatibilität, Technologien, Implantate, Diagnostik, Werkstoffe, Zertifizierung, Business.
 2570 S., 5. Aufl.; Springer, Berlin (2009)
- Wintermantel, E., Mayer, J., Ruffieux, K., Bruinink, A., Eckert, K.-L.: Biomaterialien humane Toleranz und Integration. Der Chirurg, 847–857 (1999)

- Yang, C., Tian, X., Li, D., Cao, Y., Zhao, F., Shi, C.: Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material. Journal of Materials Processing Technology **248**, 1–7 (2017). doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.04.027
- Yao, C., Storey, D., Webster, T.J.: Nanostructured metal coatings on polymers increase osteoblast attachment. International journal of nanomedicine, 487–492 (2007a)
- Yao, C., Storey, D., Webster, T.J.: Nanostructured metal coatings on polymers increase osteoblast attachment. International journal of nanomedicine **2**(3), 487–492 (2007b)
- Yao, C., Storey, D., Webster, T.J.: Nnaostructured metal coatings on polymers increase osteoblast attachment. International journal of nanomedicine, 487–492 (2007c)
- Yu, S., Hariram, K.P., Kumar, R., Cheang, P., Aik, K.K.: In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites. Biomaterials 26(15), 2343–2352 (2005). doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.07.028
- Zhai, Y., Lados, D.A., LaGoy, J.L.: Additive Manufacturing: Making Imagination the Major Limitation. JOM **66**(5), 808–816 (2014). doi: 10.1007/s11837-014-0886-2
- Zhang, S., Awaja, F., James, N., McKenzie, D.R., Ruys, A.J.: A comparison of the strength of autohesion of plasma treated amorphous and semi-crystalline PEEK films. Polym. Adv. Technol. 22(12), 2496–2502 (2011). doi: 10.1002/pat.1791
- Zhang, Z., Zeng, H.: Investigation on the spherulitic morphology of poly(ether-ether-ketone). Makromol. Chem. **193**(7), 1745–1752 (1992). doi: 10.1002/macp.1992.021930718
- Zhao, M., An, M., Wang, Q., Liu, X., Lai, W., Zhao, X., Wei, S., Ji, J.: Quantitative proteomic analysis of human osteoblast-like MG-63 cells in response to bioinert implant material titanium and polyetheretherketone. Journal of proteomics **75**(12), 3560–3573 (2012). doi: 10.1016/j.jprot.2012.03.033
- Zhou, S.H., McCarthy, I.D., McGregor, A.H., Coombs, R.R.H., Hughes, S.P.F.: Geometrical dimensions of the lower lumber vertebrae analysis of data from digitised CT images. Eur Spine Journal (2000)







Vergleich von verschiedenen Rauheitswerten der beschichteten, unterschiedlich strukturierten oder polierten PEEK Oberflächen für die Strukturierung mittels Stempel bei Raumtemperatur



arithmetischer Mittelwert Ra der Stempel, strukturierten PEEK und strukturierten und beschichteten PEEK Oberflächen für die Strukturierung bei Raumtemperatur



Anhang B Rauheitswerte für Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C

Vergleich von verschiedenen Rauheitswerten der beschichteten, unterschiedlich strukturierten oder polierten PEEK Oberflächen für die Strukturierung mittels Stempel bei 240 °C



arithmetischer Mittelwert Ra der Stempel, strukturierten PEEK und strukturierten und beschichteten PEEK Oberflächen für die Strukturierung bei 240 °C