

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18116 N

Thema

Qualifizierung der metastabilen β -Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr für den Einsatz als Implantatwerkstoff durch das Einstellen gradierter mechanischer Eigenschaften und partieller Oberflächenmodifikationen

Berichtszeitraum

01.04.2014 – 30.09.2017

Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Forschungsstelle(n)

Technische Universität Braunschweig, Institut für Werkstoffe, Langer Kamp 8, 38106 Braunschweig

DECHEMA-Forschungsinstitut, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Braunschweig

Carsten Siemers

Frankfurt am Main, 23.01.2018

Wolfram Fürbeth

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Zusammenfassung

Im Rahmen des AiF Projektes 18116 N wurde die Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr untersucht. Ziel war es, die Legierung hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren und durch thermomechanische Prozesse für den Einsatz als Implantatwerkstoff zu optimieren. Dabei sollten die unterschiedlichen Anforderungen an die Bereiche Implantatschaft (niedrige Steifigkeit / moderate Festigkeit, gute Korrosionsbeständigkeit) und Implantatkopf (hohe Festigkeit, hohe Verschleißbeständigkeit, gute Korrosionsbeständigkeit) mit einbezogen werden. Dies wurde durch umfangreiche thermomechanische Behandlungen, Phasenanalysen, Korrosionsexperimente, Plasmaanodisieren und mechanische Prüfungen umgesetzt.

Entgegen der Einordnung in der Literatur gehört die Legierung nicht zur Klasse der metastabilen β -Legierungen oder near- β Legierungen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass Ti 13Nb 13Zr martensitisch umwandeln kann und damit in die Gruppe der $(\alpha+\beta)$ -Legierungen einzuordnen ist. Die Phasenanalysen lassen darauf schließen, dass sich der orthorhombische α'' -Martensit bildet.

In diesem Projekt wurden zwei Strategien verfolgt, um Gefüge mit hoher Festigkeit bei niedriger Steifigkeit einzustellen. (1) Durch eine Wärmebehandlung bei 625°C mit anschließender Wasserabschreckung wurde ein maximaler Anteil an metastabiler β -Phase eingefroren - α_p/β -Gefüge. Eine Ausscheidungshärtung dieses Zustandes bei geringeren Temperaturen führte dann zu einer erhöhten Festigkeit – $(\alpha_p/\beta + \alpha_s)$ -Gefüge. Durch eine Umformung bei 650 °C mit ausreichend hoher Verformung der α -Phase lassen sich dabei globulare Gefüge einstellen. Für die anschließende Rekristallisation müssen etwa 675 °C erreicht werden. Durch eine langsame Abkühlung auf 625 °C und 8 Stunden Haltezeit mit Wasserabschreckung lassen sich dann die ausscheidungshärtbaren, globularen $(\alpha+\beta)$ -Gefüge mit metastabiler β -Phase herstellen. (2) Eine weitere Gefügevariante besteht aus globularer α_p -Phase und α'' -Martensit - α_p/α'' -Gefüge. Durch eine nachgestellte Wärmebehandlung lässt sich dann der Martensit partiell in α_s -Phase umwandeln, was zu der gewünschten Festigkeitssteigerung führt - $(\alpha_p/\alpha'' + \alpha_s)$ -Gefüge.

Zugversuche zeigen, dass sowohl die (α_p/β) - als auch die (α_p/α'') -Gefüge einen niedrigen E-Modul haben und sind daher für den Einsatz im Schaftbereich von Implantaten eignen. Beide Gefügevarianten lassen eine Festigkeitssteigerung durch die Ausscheidung von α -Phase zu, so dass dann auch eine Anwendung im Kopfbereich möglich ist. Diese Verfestigung erfolgt bei relativ niedrigen Temperaturen und kann an Luft an endkonturnahen Implantatrohlingen mittels induktiver Erwärmung durchgeführt werden, so dass die Ausscheidungshärtung auch partiell erfolgen kann. So lassen sich dann Implantate mit gradierten Eigenschaften einstellen.

Am DECHEMA-Forschungsinstitut wurden die unterschiedlichen Gefügevarianten der Basislegierung Ti 13Zr 13Nb umfangreich hinsichtlich des Korrosionsverhaltens in simulierter Körperflüssigkeit (SBF) sowie künstlichem Speichel untersucht. Im Anschluss daran wurden mittels plasmaelektrolytischer Oxidation (PEO) verdickte kristalline Oxidschichten auf der Legierung erzeugt. Der Einfluss der elektrischen Parameter (Stromdichte, akkumulierte Oberflächenladung), der chemischen Parameter (Elektrolytzusammensetzung und -konzentration), sowie der physikalischen Parameter (Badtemperatur) auf die Eigenschaften der entstehenden Anodierschichten wurde evaluiert.

Die Proben wurden unter konstanten Flächenladungsdichten von 63 Ccm^{-2} unter Variation der Stromdichte (14 mAcm^{-2} bis 700 mAcm^{-2}) galvanostatisch anodisiert. Die Proben wurden im Konstantstrommodus als auch mit einem unipolar gepulsten Modus mit einem *Duty Cycle* von 50 % und Frequenzen zwischen 1 Hz bis 50 Hz beschichtet. Die erzeugten Oberflächenschichten wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM / EDX), Röntgenbeugung (XRD) und Nanoindentation charakterisiert. Es können Titanoxidschichten mit einer Dicke von einigen Mikrometern und einer porösen Struktur erzeugt werden. Die Schichteigenschaften (Oberflächenmorphologie, Schichtdicke, Porosität, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit) zeigen starke Abhängigkeiten der elektrischen Parameter. So nimmt die Porosität mit zunehmender Frequenz und abnehmender Stromdichte ab, während die Schichtdicke mit zunehmender Stromdichte ansteigt. Die Beschichtungen bestehen aus den kristallinen Titandioxidphasen Anatas und Rutil, die Phasenzusammensetzung der Beschichtungen kann durch die PEO-Stromdichte variiert werden. Die Korrosionsbeständigkeit der Proben wird durch die Beschichtung stark verbessert. Das EIS-Datenfitting lässt auf eine zusammengesetzte Schichtstruktur aus einer äußeren porösen Schicht und einer inneren Barrierschicht schließen. Höhere Stromdichten während des PEO-Prozesses bildeten dickere Beschichtungen, was zu geringeren Korrosionsströmen führt.

Durch die Zugabe von Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln in den Elektrolyten kann die Oberflächenhärte auf einen Durchschnittswert von 12,8 GPa, (vgl. unbehandelte Probe $H=4,1 \text{ GPa}$ und PEO-Proben ohne Partikelzusatz $H=8,5 \text{ GPa}$) erhöht werden. Bei Verwendung eines Calcium- und Phosphor-haltigen Elektrolyten ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kann das bioaktive Mineral Hydroxylapatit auf der Oberfläche erzeugt werden. Während bei geringen Stromdichten ($<14 \text{ mAcm}^{-2}$) jedoch lediglich kristallines Titandioxid in Form von Anatas und Rutil gebildet wird, ist es ab 140 mAcm^{-2} möglich, in-situ formiertes Hydroxylapatit nachzuweisen. Auch hier verbessert sich die Korrosionsbeständigkeit in SBF, indem die Korrosionspotentiale hin zu positiveren Werten verlagert und die Korrosionsstromdichten signifikant gesenkt werden können.

Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

Ziele

Das Ziel des Forschungsantrags lässt sich in zwei Teilaspekte untergliedern:

1. Herleitung der Beziehung zwischen der thermomechanischen Behandlung der Legierung, der sich einstellenden Mikrostruktur und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften. Durch das tiefere Verständnis der während der thermo-mechanischen Prozesse auftretenden Veränderungen der Mikrostruktur lassen sich dann gezielt gradierte mechanische Eigenschaften für Implantate einstellen.
2. Modifikation der Implantatoberfläche und deren gezielte Funktionalisierung mit Hinblick auf erhöhter Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit sowie Biokompatibilität. Dazu ist es von Nöten, das zur Verwirklichung des Teilprojektziels zum Einsatz kommende Verfahren der Plasma-elektrolytischen Oxidation (PEO) zu verstehen und zu beherrschen. Die Entwicklung zweier getrennter Anodisierungsprozesse ermöglicht es in Bereichen hoher tribologischer Beanspruchungen wie etwa dem Implantatkopf eine verschleißresistente Titanoxid-Schicht einzustellen, bzw. im Bereich des Implantatschaftes durch die Erzeugung Calciumphosphat-haltige Schichten für eine verbesserte Osseointegration zu sorgen.

Ergebnisse

Teil I Thermomechanische Untersuchungen und Einstellung der Mikrostruktur

Zunächst wurden ausführliche Voruntersuchungen durchgeführt, um die auftretenden Phasenumwandlungen und die damit verbundenen Änderungen der mechanischen Eigenschaften zu verstehen. Dabei wurde festgestellt, dass über einen weiten Temperaturbereich der α'' -Martensit beim Abschrecken entsteht. Durch eine geeignete Wärmebehandlung lässt sich aber bei 625 °C ein relativ großer Volumenanteil der β -Phase metastabil einfrieren. Die ω -Phase wurde bei keiner Probe beobachtet.

Die Legierung lässt sich gut umformen. Höhere Temperaturen ab ungefähr 700 °C eignen sich für größere Zustellungen und für die Rekristallisation der β -Körner. Für globulare Gefüge muss bei 650 °C umgeformt werden, da ein entsprechend hoher Anteil an α -Lamellen vorhanden sein muss. Die Rekristallisation bei 700 °C für 4h mit Wasserabschreckung führt zu globularer α -Phase und α'' -Martensit. Für globulare ($\alpha+\beta$)-Gefüge muss die Legierung bei 675 °C für 6 Stunden rekristallisiert werden, dann langsam auf 625 °C abgekühlt (um eine teilmartensitische Umwandlung

zu verhindern) und hier für 8 Stunden gehalten werden. Durch eine anschließende Wasserab-schreckung wird die β -Phase metastabil eingefroren. Sowohl die Gefüge mit eingefrorener β -Phase als auch Gefüge, die α'' -Martensit enthalten, haben einen E-Modul von unter 60 GPa. Durch eine weitere Wärmebehandlung lässt sich α -Phase ausscheiden und damit die Gefüge verfestigen. Dies kann über eine induktive Erwärmung erfolgen, so dass Halbzeuge (Implantate) mit gradierten Eigenschaften entstehen. Dadurch können sowohl der Schaft als auch der Kopf eines Implantats mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden.

Teil II: Modifikation der Implantatoberfläche

Zunächst wurde der Einfluss der durch FS 1 eingestellten Mikrostruktur der Legierung insbesondere auf das Korrosionsverhalten untersucht. Zum Verständnis des elektro-chemischen Verhaltens des Werkstoffs wurden zunächst detaillierte Untersuchungen von vier verschiedenen Gefügezuständen ($\alpha+\beta$; α'' ; $\alpha+\alpha''$; $\alpha+\beta+\alpha''$) in einer simulierten Körperflüssigkeit mit Zusätzen von Wasserstoffperoxid bzw. Natriumfluorid durchgeführt. Für die unbeschichteten Proben kann unter potentiodynamischer Polarisierung in künstlichem Speichel mit Zusatz von 1000 ppm NaF gezeigt werden, dass es in einem Gefüge, welches sowohl α - als auch β -Phasen enthält, zur Ausbildung eines Lokalelementes und damit zu einer erhöhten Korrosions-rate kommt.

Im Anschluss daran wurden mittels plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) verdickte kristalline Oxidschichten auf der Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr erzeugt. Der Einfluss der elektrischen Parameter (Stromdichte, akkumulierte Oberflächenladung), der chemischen Parameter (Elektrolytzusammensetzung und -konzentration), sowie der physikalischen Parameter (Badtemperatur) auf die Eigenschaften der entstehenden Anodisierschichten wurde evaluiert.

Dazu wurden unbehandelte Proben in einem galvanostatisch kontrollierten Prozess bei konstanten Flächenladungsdichten und variierenden Stromdichten von 14 mA/cm² bis 700 mA/cm² anodisiert. Es wurde sowohl ungepulster, als auch gepulster Gleichstrom mit einem *Duty Cycle* von 50 % und Frequenzen zwischen 1 Hz und 50 Hz angelegt. Die Proben wurden in einem Elektrolyten bestehend aus 1 M H₂SO₄ + 0,1 M H₃PO₄, bzw. 0,1 M H₂SO₄ + 1 M H₃PO₄ behandelt. Dabei konnten auf allen Proben einige Mikrometer dicke, poröse und kristalline Titanoxidschichten hergestellt werden. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Schichten wurde in einer simulierten Körperflüssigkeit (SBF) mit einem Zusatz von 0,1 M H₂O₂ mittels Ruhepotentialmessungen, potentiodynamischer Polarisierung und elektrochemischer Impedanzspektroskopie analysiert. Hier zeigt sich, dass höhere Stromdichten während der PEO zu dickeren und dichteren Schichten und somit zu einem verbesserten Korrosionswiderstand im Korrosionsmedium führen. Obwohl der gepulste Prozess im niedriger konzentrierten Elektrolyten zu kleineren Korrosionsstromdichten führt, ist dieser Effekt bei höherer Elektrolytkonzentration nicht mehr auszumachen.

Werden dem Elektrolyten zusätzlich Zirkoniumoxid-Nanopartikel hinzugegeben, so erhöht sich die ermittelte durchschnittliche Härte, gegenüber 4,1 GPa im unbeschichteten Zustand und 8,5 GPa für Anodisierungsschichten ohne Partikelzugabe, auf 11,4 GPa für Schichten mit Zugaben von ZrO_2 .

Die Steigerung der Biokompatibilität der Titanoxidschichten durch die Modifikation der Oberflächenstruktur und das Einbringen von bioaktivem Hydroxylapatit (HAp) stellt eine wichtige Herausforderung für die Implantattechnologie dar. Aus diesem Grund wurde die PEO ebenfalls genutzt, um auf der Legierung Ti 13Nb 13Zr, in einem Elektrolyten bestehend aus 0,1 M $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ + 0,05 M $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, das bioaktive Mineral zu erzeugen. Bei geringen Stromdichten von 14 mAcm^{-2} kann lediglich kristallines Titandioxid in Form von Anatas und Rutil gebildet werden. Ab 140 mAcm^{-2} ist es jedoch möglich, in-situ formiertes HAp nachzuweisen. Auch hier verbessert sich die Korrosionsbeständigkeit in SBF + 0,1 M H_2O_2 , indem die Korrosionspotentiale hin zu positiveren Werten verlagert und die Korrosionsstromdichten signifikant gesenkt werden können.

Nachfolgend werden die erzielten Ergebnisse ausführlich dargestellt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
Ziele	4
Ergebnisse	4
1 Einleitung	10
1.1 Metallurgie von Titanlegierungen	10
1.2 Titanlegierungen in der Medizintechnik	12
1.3 Die Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr	14
1.3.1 Anforderungen an die Oberflächenfunktionalität von Ti 13Nb 13Zr, Reibkorrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität	15
1.3.2 Oberflächenmodifikation und Funktionalisierung von Ti 13Nb 13Zr durch Plasma- elektrolytische Oxidation (PEO)	17
2 Experimentelle Untersuchungen	21
2.1 Umschmelzen	21
2.2 β -Transus-Temperatur	22
2.3 Wärmebehandlungen	22
2.4 Thermomechanische Behandlungen	23
2.4.1 Quasistatische Umformung - Stauchen	23
2.4.2 Dynamische Umformung - Walzen	24
2.4.3 Dynamische Umformung - Rundkneten	25
2.5 Gefügepräparation	26
2.6 Optische Analysen	27
2.7 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	28
2.7.1 Härtemessung	28
2.7.2 Zugversuche bei Raumtemperatur	29
2.7.3 Kerbschlagbiegeversuche	29
2.8 Phasenanalysen	30
2.9 Plasma-elektrolytische Oxidation	30
2.9.1 Probenherstellung und Vorbehandlung	30
2.9.2 Versuchsaufbau	31
2.9.3 Versuchspläne Plasma-elektrolytische Oxidation	33
2.10 Charakterisierung der PEO-Schichten	36
2.10.1 Elektrochemische Charakterisierung	36
2.10.2 Schichtcharakterisierung	38

3	Ergebnisse und Auswertung	39
3.1	Untersuchung der Legierung Ti 13Nb 13Zr im Gusszustand.....	40
3.2	Lösungsglühversuche	41
3.2.1	Erweiterte Lösungsglühversuche unterhalb T_{β}	45
3.2.2	Untersuchung der α "-Umwandlung	48
3.2.3	Wärmebehandlungen zur Stabilisierung der β -Phase	49
3.2.3.1	Auswirkung des Element Partitioning Effekts	52
3.2.3.2	Untersuchung des Einflusses längerer Haltezeiten	53
3.3	Ausscheidungswärmebehandlungen zur Erhöhung der Härte.....	55
3.3.1	Ausscheidungswärmebehandlung am 600 °C-Grundgefüge	56
3.3.2	Ausscheidungswärmebehandlung am 625 °C-Grundgefüge	57
3.3.3	Ausscheidungswärmebehandlung am 650 °C-Grundgefüge	58
3.3.4	Ausscheidungswärmebehandlung am 700 °C-Grundgefüge	59
3.3.5	Zusammenfassung der Ausscheidungswärmebehandlungen.....	60
3.4	Umformung – Thermomechanische Untersuchungen	61
3.4.1	Stauchen.....	61
3.4.2	Walzen.....	67
3.4.3	Rundkneten	76
3.5	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der thermomechanisch eingestellten Gefüge.....	79
3.5.1	Untersuchung der Härte ausgewählter Zustände	79
3.5.2	Zugversuche an ausgewählten Zuständen.....	83
3.5.3	Kerbschlagbiegeversuche	88
3.6	Korrosionsuntersuchungen am Basismaterial	91
3.7	Plasma-elektrolytische Oxidation	96
3.7.1	Schichtwachstum	96
3.7.2	PEO-Schichten für den Implantatkopf	107
3.7.3	PEO-Schichten für den Implantatschaft.....	110
3.7.4	Korrosionsuntersuchungen an PEO-Schichten	117
3.7.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	122
4	Zusammenfassung.....	126
5	Ausblick	128
	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU	130
	Transfer der Forschungsergebnisse	131
	Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts	134

Verwendung der Zuwendung.....	134
Förderhinweis.....	134
Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung

Titanlegierungen werden wegen ihrer hohen spezifischen Festigkeit seit etwa 50 Jahren insbesondere in der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt (1). Die gute Biokompatibilität der Titanlegierungen, die durch die dünne Titanoxidschicht begründet ist, hat zum Einsatz von Titanwerkstoffen in der Medizintechnik, unter anderem in der Osteosynthese und der Implantattechnik, geführt. Titanwerkstoffe sind nichtmagnetisch, so dass Patienten mit Marknägeln, Knochenschrauben, Drähten oder Titanimplantaten problemlos in Kernspintomographen untersucht werden können (2). Ein weiteres wichtiges Kriterium für den Einsatz von Titanwerkstoffen in der Implantattechnik ist deren Korrosionsbeständigkeit in Körperflüssigkeiten und Enzymen, da anderenfalls mit dem Auftreten toxischer Metallionen im Körper gerechnet werden müsste (3). Titanlegierungen haben inzwischen andere, gängige Werkstoffe (beispielsweise Stähle oder Kobalt-Basis-Legierungen) weitgehend aus der Implantattechnik verdrängt (1). Seit der Einführung von Titanwerkstoffen in der Implantattechnik treten Implantatbrüche nur noch sehr selten auf und sind meistens eine Folge ungünstiger Werkstoffbelastung, beispielsweise durch Kerben oder Anrisse, die beim Stürzen eines Patienten entstehen (3).

1.1 Metallurgie von Titanlegierungen

Titan kommt unter Gleichgewichtsbedingungen in zwei verschiedenen Gittermodifikationen vor. Die Hochtemperaturphase wird β -Titan genannt, ist kubisch raumzentriert (krz) und zwischen 882°C und dem Schmelzpunkt des Titans (etwa 1670°C) beständig. Die Tieftemperaturphase, das α -Titan, besitzt eine hexagonale Elementarzelle annähernd dichtester Kugelpackung (hdp) und ist unterhalb 882°C stabil (4). Diese beiden unter Gleichgewichtsbedingungen stabilen Titanelementarzellen haben unterschiedliche Eigenschaften. So hat die β -Phase im Vergleich zur α -Phase einen deutlich geringeren Elastizitätsmodul und eine geringere Festigkeit (2).

Die Umwandlung von der β - zur α -Phase kann bei entsprechend hoher Abkühlgeschwindigkeit martensitisch, das heißt diffusionslos erfolgen. Dieser thermisch induzierte Martensit hat wie die α -Phase eine hexagonale Struktur und wird als α' -Phase bezeichnet, da insbesondere im Fall von Titanlegierungen Legierungselemente zwangsgelöst bleiben können, die die Gitterkonstante im Vergleich zur α -Phase verändern [(1), (2)].

Die Umwandlungstemperatur zwischen α - und β -Phase wird β -Transus-Temperatur genannt und lässt sich durch Zugabe von Legierungselementen verschieben (1). Elemente, die die β -Transus-Temperatur zu höheren Temperaturen verschieben wie beispielsweise Aluminium oder Sauerstoff, werden α -Stabilisatoren genannt. Legierungselemente, die die β -Phase bis hin zur Raum-

temperatur stabilisieren können, werden als isomorphe β -Stabilisatoren bezeichnet. Dazu gehören Vanadium, Niob oder Molybdän¹. Werden dem Titan nur geringe Mengen dieser β -Stabilisatoren zulegiert, liegt die Legierung bei Raumtemperatur unter Gleichgewichtsbedingungen vollständig in der α -Phase vor. Bei höheren Anteilen an β -Stabilisatoren entsteht bei Raumtemperatur ein zweiphasiger Werkstoff, der in zwei Untergruppen eingeteilt wird. Die erste Untergruppe, die so genannten ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen, können bei entsprechend schneller Abkühlung von oberhalb ihrer Martensitstarttemperatur martensitisch in die α' -Phase umwandeln. Die zweite Untergruppe der unter Gleichgewichtsbedingungen zweiphasigen Titanlegierungen sind die metastabilen β -Legierungen. Werden diese Werkstoffe von oberhalb der β -Transus-Temperatur rasch (beispielsweise durch Wasserabschrecken) abgekühlt, liegt bei Raumtemperatur ein einphasiges β -Gefüge vor (metastabiler Zustand, übersättigter β -Mischkristall), das bei Temperaturerhöhung partiell in die α -Phase umwandelt (2).

Alle metastabilen β -Legierungen sind also ausscheidungshärtbar, werden in der Regel oberhalb oder knapp unterhalb der jeweiligen β -Transus-Temperatur thermo-mechanisch prozessiert und anschließend mit Wasser abgeschreckt oder an Luft abgekühlt (1). Entsprechende Legierungen liegen dann bei Raumtemperatur fast ausschließlich in der β -Phase vor und haben daher einen relativ geringen Elastizitätsmodul. Anschließend erfolgt in der Regel ein Lösungsglühen (zum Auflösen von möglicherweise vorhandenem Rest- α) mit nachgestellter Alterung (Ausscheidungswärmebehandlung). Während der Alterung bilden sich dann je nach Legierung fein verteilte, runde oder nadelförmige α -Partikel. Die β -Phase reichert sich entsprechend mit den β -stabilisierenden Elementen an. Dies verändert die Gitterkonstante der kubisch raumzentrierten Elementarzelle, die dann β' -Phase genannt wird [(1), (4)]. Bei der Ausscheidungshärtung steigen sowohl die Festigkeit als auch der Elastizitätsmodul aufgrund des höheren Anteils an α -Phase wieder an. Eine Kaltverformung von einigen lösungsgeglühten metastabilen β -Titanlegierungen kann zu einer martensitischen Umwandlung der β -Phase in die orthorhombische α'' -Phase, dem Verformungsmartensit, führen (4). Die α'' -Phase hat einen etwas höheren Elastizitätsmodul als die β -Phase (2).

Die metastabilen β -Titanlegierungen werden in die Kategorien *solute-lean* und *solute-rich* unterteilt. Eine Wärmebehandlung bei moderaten Temperaturen zwischen 200°C und 400°C führt bei *solute-lean*-Legierungen zur Bildung der metastabilen ω -Phase (hexagonale Elementarzelle nicht dichtester Kugelpackung), die durch eine partielle Entmischung des β -Mischkristalls entsteht (5).

¹ Zusätzlich gibt es die eutektoiden β -Stabilisatoren, die die β -Phase nur bis zu einer bestimmten Grenztemperatur stabilisieren. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt der β -Mischkristall in einer eutektoiden Reaktion in die α -Phase und eine intermetallische Verbindung. Zu den eutektoiden β -Stabilisatoren gehören u. A. Chrom und Eisen.

Die ω -Phase besitzt daher also einen geringeren Anteil an β -stabilisierenden Legierungselementen (4). Die ω -Phase wandelt bei entsprechend längeren Glühzeiten oder höheren Auslagerungstemperaturen in die stabile α -Phase um. In solute-rich-Legierungen wird die Bildung der ω -Phase nicht beobachtet. Die ω -Phase hat wie die β - und die α' -Phase einen relativ geringen Elastizitätsmodul (1).

Die in diesem Projekt zu untersuchende Legierung Ti 13Nb 13Zr gehört zur Gruppe der solute-lean metastabilen β -Titanlegierungen und kann daher in den fünf verschiedenen Phasen α (hohe Steifigkeit), α' , β , β' und ω (alle relativ geringe Steifigkeit) vorliegen (3).

1.2 Titanlegierungen in der Medizintechnik

Zurzeit werden neben verschiedenen Reintitansorten (CP-Ti Grade 2 und CP-Ti Grade 4) in der Knochenheilung oder als Dentalimplantate vornehmlich ($\alpha+\beta$)-Legierungen wie Ti Al6 V4, Ti Al5 Fe2,5 oder Ti Al6 Nb7 als Implantate im menschlichen Körper eingesetzt (6). Der Einsatz dieser Legierungen der ersten Generation beispielsweise als Hüft- oder Kniegelenkprothese ist jedoch wegen der vergleichsweise hohen Elastizitätsmoduln von etwa 110 GPa problematisch, da es an den Kontaktstellen zwischen Implantat und Knochenmaterial (Elastizitätsmodul zwischen 5 GPa und 40 GPa) aufgrund von *Stress Shielding* zu Knochenabbau und so zu einer Lockerung der Implantate kommen kann [(3), (7)]. Im Extremfall muss das Implantat dann ausgetauscht oder neu befestigt werden (3).

Aus diesem Grund werden seit einigen Jahren vermehrt verschiedene (metastabile) β -Titanlegierungen für ihre Eignung als medizinische Implantate untersucht, da diese einen deutlich geringeren Elastizitätsmodul (zwischen 55 GPa und 85 GPa) aufweisen und so die Gefahr des Stress Shieldings verringern (3). Letztendlich kann daher eine Ausscheidungshärtung durch α -Phase zur Festigkeitssteigerung in der Implantattechnik nur in geringem Umfang angewendet werden, da dies anderenfalls zu einer unerwünschten Steigerung des Elastizitätsmoduls führen würde (3). Entsprechend werden in der Medizintechnik Legierungen benötigt, die sich durch andere Mechanismen verfestigen lassen, wie beispielsweise durch Mischkristallverfestigung, durch Kornfeinung oder durch Ausscheidungen, die sich nicht negativ auf den Elastizitätsmodul auswirken. Mischkristallverfestigend in Titan wirken insbesondere Aluminium, Eisen, Molybdän, Sauerstoff und Vanadium (1).

Aluminiumionen sind toxisch und es besteht der Verdacht, dass Aluminium die Alzheimer-Krankheit auslösen kann (8). Daher wird der Einsatz von Aluminium-haltigen Implantatwerkstoffen immer kritischer gesehen. In Implantaten aus ($\alpha+\beta$)-Legierungen kann jedoch bisher nicht vollständig auf Aluminium verzichtet werden (3). Der Einsatz des β -Stabilisators Vanadium wird aufgrund

seiner Toxizität (sowohl reines Vanadium als auch das Oxid V_2O_5 sind toxisch) in der Implantattechnik ebenfalls zunehmend vermieden (3). Bei der häufig eingesetzten ($\alpha+\beta$)-Legierung Ti Al6 V4 konnte gezeigt werden, dass sich Vanadium, in Form von V_2O_5 , aus dem Passivfilm herauslöst und so direkt in das umgebende Gewebe wandern kann, was dort zu allergischen Reaktionen bis hin zur Abstoßung des Implantats führen kann [(9), (10)]. Die β -stabilisierende Wirkung von Molybdän (Dichte $10,2 \text{ g/cm}^3$) ist deutlich stärker als diejenige von Niob (Dichte $8,4 \text{ g/cm}^3$), daher werden maximal 25% Molybdän im Vergleich zu 40% Niob benötigt, um eine entsprechende stabile β -Legierung mit niedrigem Elastizitätsmodul herzustellen. Die Dichte entsprechender Legierungen ist dann etwa gleich (11). Molybdän und Niob können aber teilweise durch Zirkon (Dichte $4,6 \text{ g/cm}^3$) oder Tantal (Dichte $16,7 \text{ g/cm}^3$) substituiert werden, wobei Niob (geringere Gefahr der HDI-Bildung im Vergleich zu Molybdän oder Tantal²) und Zirkon (geringere Dichte als Tantal) der Vorzug gegeben wird (3). Andererseits ist die Korrosionsbeständigkeit Molybdän-haltiger Legierungen im Vergleich zu Niob-haltigen Legierungen besser, was bei einem Einsatz als Implantatwerkstoff vorteilhaft wäre (12). Entsprechend muss die Korrosionsbeständigkeit Niob-haltiger Titanlegierungen (beispielsweise gegen Körperenzyme und Blut) vor dem Einsatz als Implantatwerkstoff gesondert nachgewiesen werden (3). Durch den Einbau von Nb_2O_5 in den Passivfilm wird die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Reintitan weiter gesteigert (13).

Verschiedene binäre und ternäre Titan-Molybdän- und Titan-Niob-Legierungen werden zurzeit auf ihre Eignung als Implantatwerkstoffe untersucht und die Zulassung einiger metastabiler β -Titanlegierungen für die Medizintechnik ist bereits erfolgt (14). Hierzu gehören die Legierungen Ti Mo15 und Ti Mo12 Zr6 Fe2 [(3), (15)]. Weitere mehrkomponentige Titanlegierungen, wie zum Beispiel Ti Nb29 Ta13 Zr4,6 (TNTZ, β) oder Ti Nb35 Zr7 Ta5 (TNZT, β) werden intensiv erforscht, zeigen aber bisher bei einem geringen E-Modul (TNZT: $E \approx 55 \text{ GPa}$) noch keine ausreichende Festigkeit (TNZT: $R_p \approx 600 \text{ MPa}$) und/oder Verschleißbeständigkeit (3). Zudem lassen sich diese Legierungen aufgrund des hohen Gehalts an Legierungselementen mit hohen Schmelzpunkten (Molybdän, Niob und Tantal) schmelzmetallurgisch im VAR nur schwer herstellen (16).

² High Density Inclusions (HDIs) entstehen, wenn eine große Schmelzpunktdifferenz zwischen Titan und dem jeweiligen Legierungselement besteht. In diesem Fall können unaufgelöste Legierungselemente, in der Regel Elemente hoher Dichte, in der Legierung vorhanden sein, die die Ermüdungsbeständigkeit deutlich herabsetzen.

1.3 Die Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr

Die Legierung Ti 13Nb 13Zr (genormt in ASTM F1713³ und zugelassen für medizintechnische Anwendungen) soll zur Klasse der *solute-lean metastabilen β -Legierungen* gehören. Ti 13Nb 13Zr kommt ohne die toxischen Elemente Aluminium und Vanadium aus.

Im Vergleich zu den Implantatlegierungen der ersten Generation besitzt Ti 13Nb 13Zr einen höheren Anteil an β -stabilisierenden Elementen und soll daher nach rascher Abkühlung aus dem β -Phasengebiet vollständig in der β -Phase vorliegen. Die Martensit-Starttemperatur liegt unterhalb der Raumtemperatur (15). Im metastabilen Zustand (einphasig β) hätte Ti 13Nb 13Zr eine relativ niedrige Steifigkeit von etwa 79 GPa, die Festigkeit ist jedoch für einen Einsatz als Implantatwerkstoff zu gering ($R_{p0,2} \approx 750$ MPa). Im ausscheidungsgehärteten Zustand steigt der Elastizitätsmodul auf über 90 GPa an⁴, $R_{p0,2}$ liegt dann bei etwa 1000 MPa (3).

Kurzzeit-Wärmebehandlungen (im Bereich von 300°C) dieser Legierung führen zur Ausbildung der metastabilen ω -Phase, die bereits in geringen Mengen von weniger als 3% zu einer starken Verfestigung mit einer deutlichen Verringerung der Duktilität führt, den Elastizitätsmodul jedoch nur geringfügig erhöht (17). Die Dauerfestigkeit von Ti 13Nb 13Zr ist bei zu hohen Gehalten an ω -Phase aufgrund der Versprödung jedoch relativ gering (18). Die ω -Phase wandelt bei einer Wärmebehandlung (in der Regel oberhalb 450°C oder bei längeren Haltezeiten auch im Temperaturbereich zwischen 300°C und 450°C) in die stabile α -Phase um (fein verteilte α -Nadeln) (19).

Bei allen hier beschriebenen Wärmebehandlungen kommt es zu der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Entmischung des β -Mischkristalls: Das Niob konzentriert sich in der verbleibenden β -Phase auf⁵, entsprechend ist die α -Phase an Niob verarmt. Das Zirkonium bleibt als neutrales Element gleichmäßig in den beteiligten Phasen verteilt (18). Diese Entmischung könnte zu einem veränderten Korrosionsverhalten (Ausbildung von Lokalelementen) oder zu einer Veränderung der Biokompatibilität führen. Entsprechende Untersuchungen wurden bisher jedoch nicht durchgeführt.

Zusätzlich kann die Legierung Ti 13Nb 13Zr bei entsprechender Kaltverformung des lösungsgeglühten Zustandes martensitisch in die spannungsinduzierte α'' -Phase umwandeln, die eine entsprechende Verfestigung zur Folge hat. Ausscheidungsgehärtetes Ti 13Nb 13Zr lässt sich einerseits aufgrund der hohen Festigkeit nicht kaltverformen, andererseits bildet sich dann ohnehin keine α'' -Phase (20). Die Bildung von α'' -Phase führt nicht zu einer signifikanten Erhöhung der

³ *Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications*, ASTM F1713 - 08 (2008), aufgenommen in das Unified Numbering System: UNS R58130.

⁴ Die Gesamtsteifigkeit der Legierung ergibt sich nach der Mischungsregel aus den E-Moduln aus β - und α -Phase multipliziert mit ihren jeweiligen Anteilen. Die Festigkeit steigt mit dem Anteil an α -Teilchen im Nanometerbereich, was gleichzeitig zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls führt.

⁵ Da die β -Phase dann aufgrund des höheren Niob-Gehalts eine veränderte Gitterkonstante besitzt, wird sie häufig als β' -Phase bezeichnet.

Steifigkeit, eine starke Versprödung wie durch die ω -Phase wird ebenfalls nicht beobachtet, auch wenn die Duktilität etwas abnimmt [(17), (18)].

Die Legierung Ti 13Nb 13Zr lässt sich mit Hydroxylapatit beschichten, was zu einem verbesserten Anwachsverhalten im Knochen führt. Dies macht die Legierung für einen Einsatz als Implantatwerkstoff besonders interessant [(18), (21)]. Zudem weist die Legierung Ti 13Nb 13Zr im Vergleich zu anderen Titanlegierungen eine besonders hohe Biokompatibilität und eine niedrige Zelltoxizität auf [(22), (23)].

Bisher wird die Legierung Ti 13Nb 13Zr noch nicht als Implantatwerkstoff eingesetzt, obwohl sie bereits Ende der 90iger Jahre des vergangenen Jahrhunderts entwickelt wurde und eine medizintechnische Zulassung hat [(20), (18)]. Dies liegt vor allem in dem hier beschriebenen, ungünstigen Festigkeits-zu-Steifigkeits-Verhältnis (niedrige Steifigkeit gekoppelt an niedrige Festigkeit oder umgekehrt) begründet [(24), (25), (26)].

Dieses Verhältnis ließe sich verbessern, indem eine gezielte Aushärtung des ganzen Implantats durch geringe Mengen an α -Phase (moderate Steigerung der Festigkeit ohne die Steifigkeit zu erhöhen und eine massive Versprödung zu riskieren) durchgeführt würde. Andererseits wäre die Entwicklung eines Implantats mit gradierten mechanischen Eigenschaften durch eine partielle Ausscheidungswärmebehandlung (ω - oder α -Phase) des Implantat Kopfes denkbar, während der Implantatschaft im lösungsgeglühten Zustand oder falls möglich im Gusszustand belassen wird. Auch wäre eine Kaltverformung des Implantatkopfes denkbar, um dort spannungsinduzierte α -Phase zu erzeugen. Beide Ansätze werden bisher nicht verfolgt und sollen daher in dem hier beantragten Forschungsprojekt gezielt untersucht werden.

1.3.1 Anforderungen an die Oberflächenfunktionalität von Ti 13Nb 13Zr, Reibkorrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität

Abbildung 1 zeigt schematisch ein vollständiges Hüftimplantat. Der Einsatz des Werkstoffs Ti 13Nb 13Zr liegt im Ersatz des oberen Oberschenkelknochens (Femor). Der an den Femor aufgesetzte Kopf besteht in der Regel aus Zirkonoxid oder Aluminiumoxid und wird über eine konische Passung auf den oberen Teil des Femors aufgesetzt (27). Es gibt zwei Ausführungen des Femorimplantats. Eine Ausführung besteht aus einem kompletten Bauteil, welches mit dem Kopf verbunden wird, während neuere, modularisierte Varianten eine separate Variante des Femornackens besitzen, der auf einer Seite mit dem Femor und auf der anderen Seite mit dem Kopf verbunden ist (28). Diese Variante soll es ermöglichen, einen operativen Eingriff durch die Möglichkeit eines separaten Austauschs von Teilen weniger invasiv zu machen. Diese Bauform ist in

Abbildung 2 gezeigt. Des Weiteren ist in der Abbildung auch aufgeführt, welche Anforderungen an die Oberfläche gestellt werden.

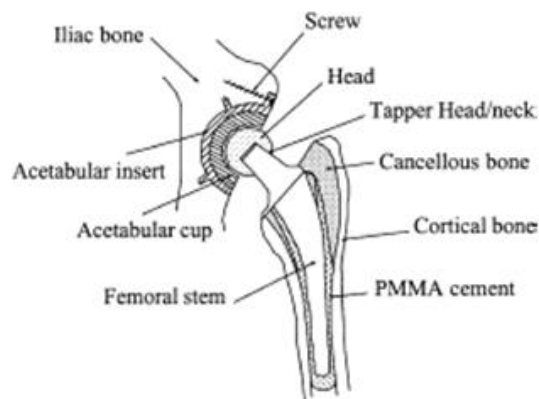


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines vollständigen Hüftimplantats (27).

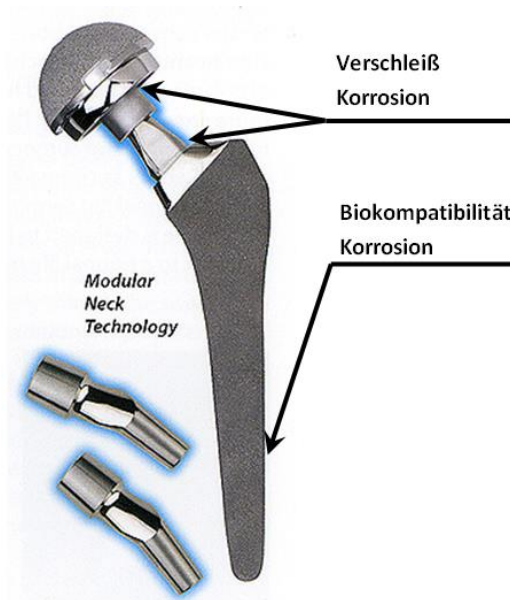


Abbildung 2: Modularisierter Femor eines Hüftgelenkimplantats mit separatem Nackenteil. Die Grafik zeigt, welche separaten Anforderungen ein Implantat erfüllen muss (29).

Im oberen Teil des Implantats tritt das Phänomen der Reibkorrosion (fretting corrosion) auf, da die Kontaktstellen der Körperflüssigkeit ausgesetzt sind und die Teile Kopf und Femornacken sich zyklisch um wenige μm gegeneinander verschieben (30). Falls die Variante mit abnehmbarem Nackenteil verwendet wird, so kann ebenfalls Reibkorrosion am Bereich Femorimplantat/Nackenteil auftreten. In beiden Fällen besteht die Gefahr, dass durch Reibkorrosion oder durch Verschleiß herausgelöstes Material oxidiert und dann seinerseits zu noch weiterem Verschleiß führt, dem so genannten *third body particle wear* (31). Zusätzlich erhöht sich so auch das Risiko, dass Verschleißpartikel aus dem Legierungselement in das umgebende Gewebe wandern und dort zu

allergischen Reaktionen führen. Daher muss das Femorimplantat an der Kontaktstelle eine stabile, äußerst verschleißbeständige Oberfläche mit hoher Korrosionsbeständigkeit besitzen.

Der untere Teil des Femorimplantats, der im Knochen sitzt, muss eine hohe Biokompatibilität besitzen, da dort möglichst schnell der Knochen anwachsen soll. Typischerweise zeigt ein Patient nach Einsetzen eines Implantats eine Entzündungsreaktion, bei der umliegende Zellen Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bilden (32). Zwar begünstigt die Reaktion von Titanoberflächen mit Wasserstoffperoxid die Porosität der Oxidschicht, jedoch wird auch klar, dass insbesondere während der Zeit direkt nach Einsetzen des Implantats eine hohe chemische Belastung auf dieses wirkt. Daher sind die wesentlichen Anforderungen an den unteren Implantatbereich einmal eine hohe Biokompatibilität sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit.

1.3.2 Oberflächenmodifikation und Funktionalisierung von Ti 13Nb 13Zr durch Plasma-elektrolytische Oxidation (PEO)

Die plasma-elektrolytische Oxidation (*Plasma electrolytic oxidation, PEO*) oder Lichtbogen-Oxidation (*Micro-arc oxidation, MAO*) ist ein elektrochemisches Verfahren, mit dem es möglich ist, dicke, keramische Schichten auf der Oberfläche von Leichtmetallen zu erzeugen (33), (34), (35). Die Schichten zeigen im Vergleich zu konventionell anodisierten Proben erhöhte Korrosionsbeständigkeiten (36), (37) und verbesserte mechanische Eigenschaften (38), (39). Es kommen DC (40), AC (41) und gepulste elektrische Verfahren (42) unter hohen anodischen Potentialen (bis zu mehrere 100 V) zum Einsatz, wodurch Lichtbogenentladungen an der Oberfläche erzeugt werden. Die dabei ablaufenden Prozesse werden im Folgenden näher erläutert.

Wird Titan elektrochemisch oxidiert, d.h. anodisiert, kann die natürliche Passivschicht verdickt werden. Hierbei wird eine elektrische Spannung so angelegt, dass das Werkstück als Anode (+) dient, während an der Kathode (-) Wasserstoffentwicklung einsetzt. An der Grenzfläche des Werkstücks zum Elektrolyt bildet sich in Folge des Erreichens der Siedetemperatur bzw. durch Wasserelektrolyse eine Gashülle aus (43). Die Gashülle wird normalerweise an der Elektrode ausgebildet, an der die Bedingungen zum Sieden des Elektrolyten optimal sind, d.h. an der Elektrode mit der kleineren Fläche (44). Die dabei entstehenden O^{2-} und OH^- -Ionen reagieren direkt mit den Ti-Ionen des Substrats oder diffundieren aufgrund der starken elektrischen Felder durch das Oxid zum Metall. Innerhalb des Oxids selbst findet keine chemische Reaktion statt. An der Metall/Oxid-Grenzfläche wird metallisches Titan erst zu Ti^{2+} bzw. zu Ti^{4+} -Kationen oxidiert, welche dann mit den O^{2-} - bzw. OH^- -Ionen reagieren:



Die an der Reaktion beteiligten Protonen werden mit den frei werdenden Elektronen an der Kathode zu Wasserstoff umgesetzt. Ein Nachteil des konventionellen Anodisierens ist, dass die erzeugten amorphen Oxidschichten relativ dünn (wenige Mikrometer) sowie porös sind. Eine Methode zur Herstellung kristalliner und dicker Passivschichten bietet das Plasmaanodisieren (engl. *Plasma Electrolytic Oxidation, PEO* oder *Micro-arc oxidation, MAO*). Das Verfahren ist prinzipiell für alle passivierbaren Metalle einsetzbar und bereits für zahlreiche industrielle Anwendungen etabliert, siehe z.B. [(45); (46)].

Im Gegensatz zum Anodisieren wird beim PEO mit deutlich höheren Strömen und Spannungen gearbeitet. Nach Überschreiten der sog. Durchbruchfeldstärke (typisch $> 8 \text{ V}/\mu\text{m}$) kommt es zur Ausbildung von Lichtbögen. Dabei läuft eine Plasmareaktion im Entladungskanal der Oxidschicht ab, was zu einem lokalen Aufschmelzen des Materials führt. Die hierbei herrschenden Energiedichten sind vergleichbar mit denen einer Blitzentladung während eines Gewitters. Es können Temperaturen bis zu 10^4 K (bei Entladungsdauern von einigen 10-100 μs) erreicht werden (47), (48). Die hohen elektrischen Feldstärken bedingen den elektrophoretischen Transport anionischer Komponenten des Elektrolyten wie z.B. O^{2-} , OH^- oder PO_3^{4-} entlang der Entladungskanäle ins Innere des Materials und den Einbau dieser Ionen in das Material. Bei der raschen Erstarrung bildet sich ein kristallines Oxid [(33), (34), (49)] aus.

Vorteile des PEO-Prozesses liegen in der Herstellung von dicken und kristallinen Schichten. Die Oxidschichten besitzen bessere mechanische Kennwerte sowie verbesserte Barrierewirkungen gegenüber konventionell anodisierten Schichten. Insbesondere die nicht-kolumnare Struktur der Schichten bietet einen verbesserten Widerstand gegenüber Korrosion und Verschleiß. Weiterhin können mit dieser Technik auch komplexe Geometrien uniform beschichtet werden und Kantenefekte sind weniger stark ausgeprägt. Tabelle 1 liefert eine Gegenüberstellung der beiden Verfahren.

Tabelle 1: Vergleich herkömmliches Anodisieren vs. Plasma-elektrolytische Oxidation

Eigenschaft	Anodisieren	PEO
Zellspannung	20-80 V	120-800 V
Stromstärke	$<10 \text{ A}/\text{dm}^2$	$10\text{-}30 \text{ A}/\text{dm}^2$
Substrat-Vorbehandlung	Kritisch (Entfetten + chem. Reinigung)	Weniger kritisch (nur Entfetten)
Typ. Elektrolyte	Sauer (Schwefel-, Chrom-, Phosphorsäure)	Sauer – Neutral – Alkalisch
Typ. pH	<3	3-12
Oxidschichtdicke	$<10 \mu\text{m}$	$<200 \mu\text{m}$

Schichtbildungsrate	<1 µm/min	1-4 µm/min
Schicht	amorph	amorph + (nano)kristallin
Härte	mittel (HV 100-500)	relativ hoch (HV 300-2000)
Adhäsion zum Substrat	mittel	Sehr gut
Temperaturkontrolle	kritisch	unkritisch

Die Oxidschicht von Ti 13Nb 13Zr besteht im Wesentlichen aus TiO_2 , Ti_2O_3 , Nb_2O_5 sowie ZrO_2 (50). Je nach Anforderung des Bauteils kann durch bestimmte Anodisierprozesse die Oberflächenfunktionalität auf die entsprechenden Anforderungen angepasst werden. Für den oberen Teil im Bereich Nacken/Kopf oder bei modularisierter Variante Femor/Nacken und Nacken/Kopf, wird eine hohe Verschleißbeständigkeit bei hoher Korrosionsbeständigkeit gefordert. Prinzipiell stellt dies ein Problem auf Titanwerkstoffen dar, da durch die geringe Scherfestigkeit von Titan sehr leicht Abriebpartikel entstehen können. Auf Titanwerkstoffen lassen sich aber durch Anodisieren verdickte Passivschichten erzeugen. Hierbei bietet das sogenannte Funken- oder Plasmaanodisieren die Möglichkeit, keramische Schichten wachsen zu lassen, was auch bereits auf Ti 13Nb 13Zr durchgeführt wurde [(51), (52)]. Ab Erreichen einer Durchbruchsspannung entstehen kleine, lokale Lichtbögen zwischen Werkstück und Gegenelektrode. Bei Titanwerkstoffen entstehen diese Lichtbögen meist bei Spannungen ab ca. 80 V (53). Dabei entstehen Temperaturen zwischen 3000 und 4000°C. Dies führt zum lokalen Aufschmelzen der Oberfläche wodurch sich keramische Schichten bilden können. Diese feinkristallinen Schichten besitzen eine hohe Abriebfestigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit. Insbesondere bei dem Werkstoff Ti 13Nb 13Zr wäre es hierbei wünschenswert, durch Plasmabehandlung den Oberflächenabrieb durch Bildung von Zirkonoxid zu vermindern. In Kombination mit den guten Schmiereigenschaften von Nb_2O_5 ließe sich so eine besonders verschleißbeständige Oberfläche erzeugen (54).

Für den unteren Teil des Implantats wird in erster Linie eine hohe Biokompatibilität gefordert. Hierbei gibt es verschiedene Ansätze, wie dies erreicht werden kann. Im Allgemeinen wird dabei eine poröse Oberfläche gefordert. In der Regel lassen sich großporige Oberflächen nur durch Plasmaanodisieren oder aber durch Anodisation in fluoridhaltigen Elektrolyten herstellen [(55), (56), (57)]. Dabei hat sich gezeigt, dass erst bei Erreichen einer Durchbruchsspannung die Bildung von Rutil erfolgt, auf dem ein sehr gutes Wachstum von Hydroxylapatit zu beobachten ist [(58), (59)]. Bei Anodisation in fluoridhaltigen Medien wird auch Fluorid in die Oxidschicht eingebaut, was bei niedrigen Konzentration zu einer Verbesserung des Knochenwachstums führen, bei zu hoher Konzentration aber zu toxischen Reaktionen mit dem Gewebe führen kann (60). Das Ziel vieler Untersuchungen ist das Aufwachsen von Hydroxylapatit auf medizinischen Implantaten, da so das Anwachsen von Knochen verbessert werden soll (21). Da Ca^{2+} und PO_4^{3-} , die

Hauptbestandteile von Hydroxylapatit, während einer Anodisation nicht gleichzeitig auf das Werkstück aufgebracht werden können, kann nur eine Plasmaanodisation im Vorhandensein dieser Ionen durchgeführt werden (52) oder aber das Aufwachsen von Hydroxylapatit als separater Schritt erfolgen (61).

2 Experimentelle Untersuchungen

Die Legierung Ti 13Nb 13Zr wurde aus Projektmitteln von der Gesellschaft für Elektrometallurgie GmbH (GfE) in Nürnberg gekauft. Da während des Projektes eine thermomechanische Prozessroute entwickelt werden sollte, wurde die Legierung nur erschmolzen. Eine Umformung seitens der GfE fand nicht statt, so dass das Material im Gusszustand vorlag. Der Gussblock hatte einen Durchmesser von 126 mm und ein Gewicht von 55,7 kg. Von dem Gussblock wurde ein Teil in der Zentralwerkstatt der TU Braunschweig abgesägt und in kleinere Stücke geteilt, die zu kleinen Stangen umgeschmolzen wurden. Der Rest des Gussblockes wurde bei der Firma ARCONIC Power and Propulsion TITAL GmbH in Bestwig umgeschmolzen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden verschiedenste Untersuchungen durchgeführt, um die Legierung Ti 13Nb 13Zr zu charakterisieren. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

2.1 Umschmelzen

Das Umschmelzen fand, wie bereits erwähnt, in zwei unterschiedlichen Prozessen statt. Für die Voruntersuchungen wurde die Legierung im PB-CHM des IfW zu kleinen Stangen (Durchmesser 13,2 mm, Länge ungefähr 80 mm) umgeschmolzen. Dazu wurde eine Menge von ungefähr 400 g der Legierung vorbereitet und in die Vakuumkammer gelegt. Dann wurde die Kammer evakuiert (ungefähr $5 \cdot 10^{-5}$ mbar), mit Argon gespült und anschließend mit dem Argon ein Arbeitsdruck von 600 mbar eingestellt. Da eine fertige Legierung verwendet wurde, wurde das Material nur einmal aufgeschmolzen und gewendet, bevor das finale Aufschmelzen und der Abguss erfolgten. Das Abgießen fand in eine vierteilige Kupferform statt, die auf einer wassergekühlten Metallplatte stand und für eine schnelle Abkühlung nach dem Gießen sorgt.

Der größere Teil der Legierung wurde bei der Firma ARCONIC Power and Propulsion TITAL GmbH im Feingussverfahren in Stangen mit den Durchmessern 15 mm und 18 mm umgeschmolzen. Dazu wurde die Legierung mit einem Lichtbogenofen unter Vakuum aufgeschmolzen und in Formen vergossen. Die Formen wurden im Wachsausschmelzverfahren mit einem Keramikschlicker hergestellt. Der Abguss, also die Gusstraube mit den Zuläufen und Stangen, kühlte unter Argonatmosphäre ab. Anschließend wurde die Gusstraube sandgestrahlt und danach wurden die Stangen mit einem Wasserstrahlschneidgerät von den Zuläufen abgetrennt. Die Zuläufe hatten eine rechteckige Geometrie und wurden für die Walzversuche in dieser Arbeit verwendet.

2.2 β -Transus-Temperatur

Eine Bestimmung der β -Transus-Temperatur (T_β) mittels DSC-Messung war nicht möglich, daher wurde auf Literaturwerte und Simulationen mit der Software ThermoCalc® zurückgegriffen. In der Literatur ist für T_β der Bereich 735 °C (62) bis 740 °C (63) zu finden.

Für die Simulation von Titanlegierungen steht die Datenbank TTTi3 zur Verfügung. Zur Bestimmung von T_β der Legierung Ti 13Nb 13Zr wurden unterschiedliche Legierungs-zusammensetzungen verwendet, von denen drei in der Tabelle 2 dargestellt sind, um den Einfluss der unterschiedlichen Legierungselemente aufzuzeigen.

Tabelle 2: Simulation von T_β mittels ThermoCalc

Zusammensetzung (in Gew.-%)	T_β [°C]
Ti 13Nb 13Zr (ohne Sauerstoff)	708
Ti 13Nb 13Zr 0,1O	763
Ti 13,2Nb 12,4Zr 0,13O	780

Die Simulationen schwanken in einem relativ großen Temperaturbereich um die Literaturwerte was hauptsächlich auf den Einfluss des α -Stabilisators Sauerstoff zurückzuführen ist. In der letzten Zeile der Tabelle 1 wurden die Anteile entsprechend der gemessenen Zusammensetzung der Legierung verwendet (siehe Kapitel 3). Allerdings konnten nicht alle Legierungselemente in die Simulation mit einbezogen werden (z.B. Stickstoff), da für die Datenbank nicht vermerkt ist, in welchen Grenzen die einzelnen Legierungselemente simuliert werden können. Der Anteil der β -Stabilisatoren ist bereits hoch und kann unter Umständen zu falschen Simulationsergebnissen führen. Dies war für Stickstoff der Fall, wo bereits sehr geringe Anteile bei der Simulation zu einem Anstieg der Umwandlungstemperatur von mehr als 100°C führt haben.

Ausgehend von den Daten wurde für die Entwicklung der Wärmebehandlungen zunächst davon ausgegangen, dass bei Temperaturen oberhalb von 800 °C die Legierung einphasig in der β -Phase vorliegt und dass sich die Legierung unterhalb von 725 °C sicher im Zweiphasengebiet ($\alpha+\beta$)-Gebiet befindet. Mittels verschiedener Gefügeuntersuchungen wurde dieses Gebiet weiter eingegrenzt.

2.3 Wärmebehandlungen

Die Wärmebehandlungen an Luft wurden in Kammeröfen des Instituts für Werkstoffe durchgeführt. Dazu wurden die Proben in die vorgeheizten Öfen gelegt, um eine möglichst schnelle Aufheizung auf die entsprechende Temperatur zu gewährleisten. Nach der Wärmebehandlung wurden die Proben in Wasser abgeschreckt (WQ), an Luft (AC) oder im Ofen abgekühlt (FC). Bei der

Ofenabkühlung wurden die Heizelemente ausgeschaltet und die Proben kühlten bei geschlossener Kammer über mehrere Stunden ab. Bei einigen Wärmebehandlungen wurden feste Abkühlgeschwindigkeiten eingestellt. Diese sind an den entsprechenden Stellen besonders gekennzeichnet.

Zwischen 600 °C und 900 °C wurden Wärmebehandlungen durchgeführt, um die entstehenden Phasen beim Abkühlen zu untersuchen und um durch eine Rekristallisation das „Grundgefüge“ einzustellen. Zwischen 300 °C und 600 °C wurden Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Ausscheidungsverfestigung durchgeführt. Die verwendeten Haltezeiten lagen zwischen 30 Minuten und 48 Stunden. Gerade bei den hohen Temperaturen nimmt die Legierung im Randbereich Sauerstoff auf und es kommt zur Oxidation der Oberfläche und zur Ausbildung von α -case. Bei den weiteren Untersuchungen musste daher besonders darauf geachtet werden, dass diese Bereiche entfernt werden.

2.4 Thermomechanische Behandlungen

Die Legierung Ti 13Nb 13Zr wurde thermomechanisch bearbeitet, um die Umformbarkeit zu untersuchen und um Gefüge einzustellen. Umgeformt wurde die Legierung mittels Stauchen, Walzen und Rundkneten.

2.4.1 Quasistatische Umformung - Stauchen

Das Stauchen gehört zum Freiformen. Die Versuche wurden bei erhöhten Temperaturen an einem Hydraulikpulser der Firma Schenck (100 kN) mit Instron-Steuerung und Bluehill Software durchgeführt. Die Maschine war dazu mit einem Kammerofen (drei Heizzonen) der Firma Thermal Technology GmbH ausgestattet.

Für den Versuch wurden Zylinderproben mit einem Durchmesser von 11 mm und einer Höhe von 18 mm gefertigt. Diese wurden an den Zylinderflächen mit einer metallfreien Hochtemperatur-Keramikpaste von CRC bestrichen, die Reibungseffekte vermindern sollte, so dass der Spannungszustand quasi-einachsig bleibt. Die Proben wurden anschließend zwischen zwei Keramikplatten gestellt, die die Druckstempel schützen sollten und gleichzeitig den schnellen Wärmeabtrag in die gekühlten Stempel verhindern sollten.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche wurden die einzelnen Heizzonen überprüft und eine entsprechende Kalibrierung durchgeführt, damit die Stauchproben gleichmäßig auf die geforderte Temperatur gebracht werden konnten. Nach Erreichen der Temperatur wurden die Proben für 10 Minuten bei der Temperatur gehalten, um sicher zu stellen, dass die Probe auch im Inneren die gewünschte Temperatur erreicht hat.

Anschließend wurden die Stempel mittels Drucküberwachung auf Kontakt zusammengefahren und die eigentliche Messung gestartet. Die Proben wurden dann mit einer Geschwindigkeit von 1,8 mm/s auf eine Endhöhe von 7 mm gestaucht. Die Höhenänderung betrug somit 11 mm, was einen logarithmischen Umformgrad von etwa 0,9 ergibt.

Die Stauchversuche wurden bei 650 °C, 675 °C, 700 °C, 725 °C, 750 °C, 775 °C und 800 °C durchgeführt. Pro Temperaturstufe wurden mindestens drei Proben getestet. Der experimentelle Aufbau ermöglichte keine Verwendung festgelegter Abkühlraten. Da das Öffnen des Kammerofens bei erhöhten Temperaturen nicht möglich ist, musste grundsätzlich mit Ofenabkühlung gearbeitet werden.

Die Gefüge der gestauchten Proben wurden direkt nach der Umformung untersucht. Außerdem wurden Wärmebehandlungen zur Rekristallisation durchgeführt (600 °C, 625 °C, 675 °C und 700 °C – Haltezeit 8 Stunden, Wasserabschreckung) und hier ebenfalls die Gefüge untersucht.

2.4.2 Dynamische Umformung - Walzen

Das Walzen gehört zu den dynamischen Umformverfahren. Die Walzversuche wurden mit einer Walze der Carl Wezel KG Mühlacker durchgeführt (Walzendurchmesser je 250 mm, Walzgeschwindigkeit 25 m/min). Die Umformung der Legierung Ti 13Nb 13Zr fand bei Raumtemperatur, sowie bei erhöhten Temperaturen unterhalb und oberhalb von T_{β} statt. Für das Aufheizen der Walzproben wurden externe Kammeröfen verwendet. Da die Proben in der Zeit von der Entnahme aus dem Ofen („Temperatur Ofen“) bis zum Walzen („Temperatur Walzen“) abkühlen, mussten die Ofentemperaturen entsprechend angepasst werden. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 3:

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Temperaturen beim Walzen

Temperatur Ofen	Temperatur Walzen
800 °C	740 °C ± 10
730 °C	700 °C ± 10
680 °C	650 °C ± 10

Neben der Temperatur wurden die Zustellungen, Zwischenglühzeiten und Abkühlbedingungen variiert und der Einfluss dieser Parameter auf die Gefüge untersucht. Die Gefügeschliffe wurden hauptsächlich in Querrichtung angefertigt. An dem gewalzten Material wurden im Anschluss verschiedene Wärmebehandlungen durchgeführt, um unter anderem das Gefüge zu rekristallisieren. Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt, wurden für das Walzen die Zuläufe der Gusstraube verwendet. Diese hatten eine rechteckige Form mit einer Probenbreite zwischen 17 mm und 19 mm und einer

Höhe zwischen 11 mm und 13 mm. Die Länge der Proben wurde an die geplanten Versuche angepasst. Sollten nur Gefügeuntersuchungen durchgeführt werden, wurden kurze Stücke mit einer Länge von ungefähr 50 mm verwendet, sollten Zugproben gefertigt werden, wurden bis zu 150 mm lange Proben verwendet.

Da die verwendeten Parameter eng mit den beobachteten Gefügeausprägungen zusammenhängen, wird auf diese im Kapitel 3.4.2 näher eingegangen.

2.4.3 Dynamische Umformung - Rundkneten

Das Rundkneten der umgeschmolzenen Ti 13Nb 13Zr Stangen wurde an einer Rundknetanlage der Firma HCH.Müller Pforzheim durchgeführt. Dazu wurden die gegossenen Stangen auf etwa 70 mm gekürzt (Durchmesser: 13,2 mm), auf einer Seite mit einer Fase versehen und auf der anderen Seite wurde ein M8 Innengewinde gefertigt. Mit dem Gewinde wurden die Stangen an Stahlstangen für Hochtemperaturanwendungen befestigt. Um ein Verschweißen der Stangen mit den Knetbacken zu verhindern, wurde eine Zirkonoxidschicht aufgetragen. Dazu wurde reines Zirkonoxidpulver mit PEG 400 und Ethanol vermischt und auf die mit Ethanol gereinigten Stangen aufgetragen. Anschließend musste diese Paste für ungefähr 24 Stunden antrocknen.

Die Proben wurden in einem Röhrenofen für 22 Minuten erwärmt. Für das bestehende System aus dem Röhrenofen und der Rundknetanlage wurden bereits in früheren Arbeiten ausführliche Untersuchungen zum Umformen von ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen durchgeführt. Auf diese Untersuchungen wurde zurückgegriffen bei der Auswahl der Temperaturen, Haltezeiten und Abkühlkurven [(64), (65), (66)].

Die Umformung erfolgt normalerweise in drei Schritten auf einen Enddurchmesser von 10 mm mit einem Gesamtumformgrad von 0,26. Dabei wird bei jedem Schritt der Querschnitt um einen Millimeter reduziert (von 13 mm auf 12 mm auf 11 mm und schließlich auf 10 mm). Zwischen den Schritten müssen die Umformwerkzeuge (die Knetbacken) gewechselt werden und die Proben werden für 5 Minuten im Röhrenofen Zwischengeglüht. Dabei wird bereits ein Teil der eingebrachten Verformung herausgeglüht, so dass nach dem letzten Schritt weniger Energie für eine Rekristallisation enthalten ist. In dieser Arbeit sollte daher untersucht werden, ob sich ein oder zwei Schritte überspringen lassen, um dadurch pro Schritt einen größeren Umformgrad zu bekommen.

Für die verwendeten Temperaturen und Umformschritte sei an dieser Stelle auf Kapitel 3.4.3 verwiesen.

2.5 Gefügepräparation

Die Präparation der Legierung Ti 13Nb 13Zr erwies sich als schwierig, so dass zunächst eine Präparationsstrategie erarbeitet werden musste (65). Die Ergebnisse sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

Im ersten Schritt wurden die Proben auf zwei gegenüberliegenden Seiten von der Oxidschicht, möglichem α -case und Graten vom Trennen der Proben befreit, so dass zwei annähernd planare Oberflächen vorlagen. Anschließend wurden die Proben in Kunstharz eingebettet. Dazu wurden SimpliMet Einbettpressen der Firma Bühler verwendet. Als Einbettmittel wurden Epomet, das direkt um die Probe verteilt wird und eine gute Spaltfüllung gewährleistet, und Bakelit zum Auffüllen verwendet. Die eingebetteten Proben wurden dann bis einschließlich 2500er Schleifpapier im Automaten geschliffen und anschließend poliert. Die in Tabelle 4 angegebenen Parameter führten zu guten Präparationsergebnissen.

Tabelle 4: Schleif- und Polierparameter für die Legierung Ti 13Nb 13Zr

Schleifstufe	Geschwindigkeit	Laufrichtung	Zeit [s]	Anpressdruck [N]
Schleifen				
(180	150	gleich	60	5)
240	150	gleich	90	5
320	150	gleich	90	5
600	150	gleich	2 x 120	5
1200	150	gleich	90	5
2500	150	gleich	90-120	5
Polieren				
9 μ m	150	gegen	300	5
9 μ m	150	gleich	120	5
Gründliche Reinigung mit warmen Seifenwasser im Ultraschallbad				
6 μ m	150	gegen	300	5
6 μ m	150	gleich	120	5
Gründliche Reinigung mit warmen Seifenwasser im Ultraschallbad				
3 μ m	150	gegen	300	5
3 μ m	150	gleich	120	5
Gründliche Reinigung mit warmen Seifenwasser im Ultraschallbad				
1. OPS	200	gleich	900	5
Gründliche Reinigung mit Ethanol im Ultraschallbad; (Zwischen-)Ätzung zum Entfernen von Schmier- schichten mit „30 ml H ₂ O, 60 ml H ₂ O ₂ und 10 ml HF“				
2. OPS	200	gleich	480	5

Das Schleifen wurde ausschließlich im Gleichlauf bei geringem Anpressdruck unter der Verwendung von fließendem Wasser zur Kühlung und Entfernung des Abriebs durchgeführt. Das Polieren fand auf weichen Tüchern mit Diamantsuspensionen von Kulzer statt. Als besonders kritischer Schritt wurde die OPS Politur erkannt. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass bei dieser Legierung eine längere Polierzeit nötig ist. Für die OPS-Politur wurde eine basische Suspension verwendet (ungefähr 0,7 g KOH in 10 ml H₂O aufgelöst mit 25 ml OPS). Zum Ätzen wurde bei dieser Legierung eine Mischung aus 30 ml H₂O, 60 ml H₂O₂ und 10 ml HF verwendet (67). Die Ätzeit betrug bei allen Proben ungefähr 8 Sekunden. Der in der Tabelle angegebene zweite OPS Schritt wurde nur verwendet, wenn beim ersten Durchgang noch keine zufriedenstellende Präparation erreicht wurde. In Abbildung 3 ist der Unterschied bei der Präparation gegenübergestellt.

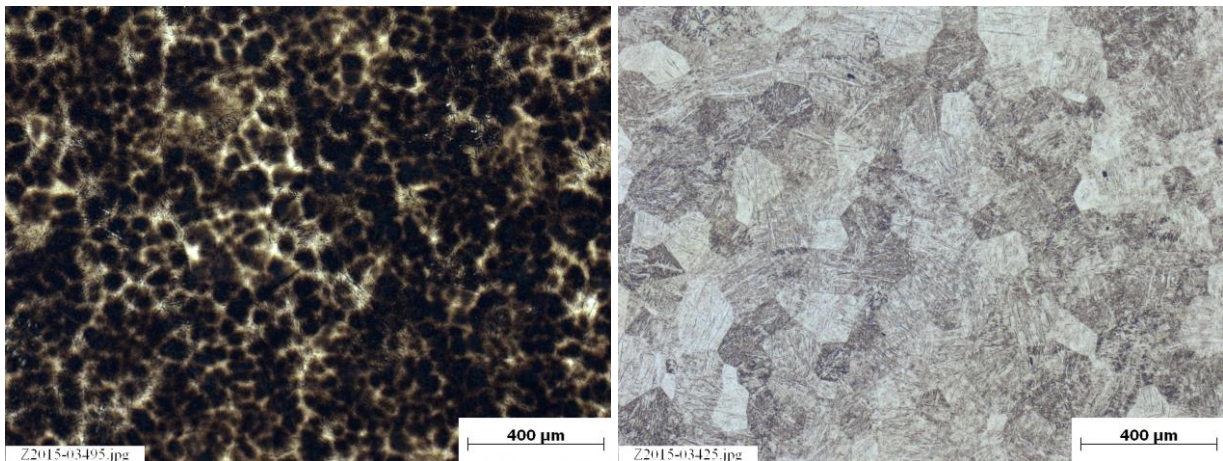


Abbildung 3: Gegenüberstellung einer schlechten (links) und einer gut gelungenen (rechts) Präparation. Im linken Bild wird das Gefüge durch eine Schmierschicht verdeckt, die in Form von dunklen Flecken erscheint. Durch eine angepasste Präparationsstrategie konnte eine gute Gefügepräparation erreicht werden (rechtes Bild).

2.6 Optische Analysen

Die eingestellten Gefüge wurden mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Für die Lichtmikroskopie wurde ein Mikroskop der Firma Zeiss verwendet. Das Zeiss Axio Imager.M2m ermöglicht Aufnahmen im Hellfeld, im Dunkelfeld und mittels C-DIC Filter, mit dem geringe Höhenunterschiede besser kontrastiert werden können. Der Filter eignet sich dabei insbesondere für Gefüge, bei denen einzelne Gefügebestandteile wie Korngrenzen nur schwach ausgeprägt sind.

Die Gefügebildungen wurden mit der Software AxioVision Rel. 4.8 erstellt. Diese ermöglicht es, den Probenstisch automatisch in der z-Achse zu verfahren, um mehrlagige Bilder aufzunehmen.

Dadurch ist es möglich, den Rand der Proben genauer zu untersuchen, da dieser im Normalfall leicht zum Einbettmittel hin abfällt. Außerdem sind in der Software verschiedene Messmethoden integriert, mit denen einzelne Bestandteile ausgewertet werden können.

Die Korngrenzen der einzelnen Gefüge wurden manuell vermessen. Dabei wurden an mindestens drei unterschiedlichen Stellen repräsentative Bilder aufgenommen. In diesen wurden die Körner vermessen, indem jeweils die längste Diagonale innerhalb des Kornes bestimmt wurde. Danach wurde eine zweite Linie senkrecht zu der ersten gelegt, die wieder maximal war, so dass jedes Korn in zwei Richtungen gemessen wurde. Insgesamt wurden pro eingestelltem Gefüge mindestens 50 Körner vermessen, aus denen dann ein Mittelwert berechnet wurde.

Für die Elektronenmikroskopie standen zwei unterschiedliche Geräte zur Auswahl. Das Hitachi Desktop REM TM 3000 wurde für eine erste Kontrolle der präparierten Proben verwendet, da hier die Proben im eingebetteten Zustand untersucht werden können, sowie für die Untersuchung feiner Ausscheidungen. Außerdem wurden an diesem Gerät EDX-Untersuchungen durchgeführt. Die weiteren Untersuchungen bei hohen Vergrößerungen wurden an einem Zeiss Leo 1550 durchgeführt, ebenso die Untersuchungen der Bruchflächen nach den Zugversuchen und Kerbversuchen. Dazu wurden alle Proben mit einer dünnen Goldschicht bedampft, da die Titanoxidschicht, die sich immer spontan ausbildet, bei höheren Vergrößerungen Schwierigkeiten machen kann.

2.7 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit auf drei Arten bestimmt. Eine Härtemessung wurde bei allen präparierten Proben durchgeführt, um eine grobe Einschätzung zu bekommen, ob eine Wärmebehandlung den gewünschten Erfolg (z.B. Ausscheidungsverfestigung) gebracht hat. An einigen ausgewählten Zuständen wurden zusätzlich Zugversuche und Kerbversuche durchgeführt.

2.7.1 Härtemessung

Eine schnelle Möglichkeit, einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften eines eingestellten Gefüges zu erstellen, ist die Härteprüfung. Diese wurde mit dem automatischen Prüfgerät Leco Vickers Hardness Tester LV100_{AT} durchgeführt. Dazu wurden bei den wärmebehandelten Proben mindestens 5 Eindrücke mit HV10 quer über die Oberfläche gesetzt, ausgemessen und eine mittlere Härte berechnet.

2.7.2 Zugversuche bei Raumtemperatur

Die Zugversuche wurden nach DIN EN ISO 6892-1:2009 (Verfahren B) an einer spindelgetriebenen Universalprüfmaschine der Firma Zwick (200kN) durchgeführt. Der Versuch wurde mit der Software testXpert II gesteuert. Die Proben aus dem rundgekneteten Material wurden mit Gewinde nach DIN 50125-B 5 x 25 gefertigt. Der größere Anteil an Zugversuchen wurde aber an gewalztem Material durchgeführt, daher musste auf eine Flachzuggeometrie zurückgegriffen werden. Auf Grund der geringen Dicke des gewalzten Materials (ungefähr 5 mm mit Walzhaut und Oxidschicht, die entfernt werden mussten) wurden zusätzlich zu den Angaben in der aktuellen DIN auch die Skizzen und Angaben aus der veralteten DIN 50114 herangezogen, um eine passende Geometrie für die Flachzugproben zu zeichnen. Die verwendete Geometrie ist in Abbildung 4 skizziert. Eingespannt wurden die Flachzugproben mit Beißbacken in einem Keilspannzeug.

Für die Zugversuche wurde eine Vorspannung von 3 N/mm² aufgebracht und anschließend zur Bestimmung des E-Moduls eine Feindehnungsmessung durchgeführt, bei der eine Spannungsgeschwindigkeit von 8 N/mm²s verwendet wurde. Die Dehngeschwindigkeit im plastischen Bereich betrug 0,008 1/s.

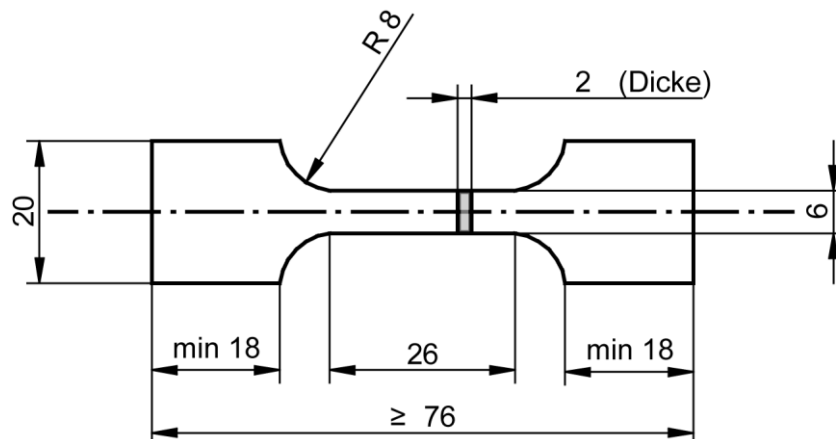


Abbildung 4: Geometrie der verwendeten Flachzugprobe (alle Angaben in Millimetern).

2.7.3 Kerbschlagbiegeversuche

An ausgewählten Gefügeständen wurden Kerbversuche nach Charpy durchgeführt. Die Ausführung erfolgte nach der DIN EN 10045-1:1991-04 mit 150 kg·cm. Das Pendelwerk besaß einen Pendelhammer der Masse $m = 1,9829$ kg, eine Pendellänge von $l = 39$ cm und eine Fallhöhe $h_0 = 75,648$ cm. Damit betrug die Energie beim Auftreffen 14,71 J. Aus den Versuchen wurde die verbrauchte Schlagarbeit bzw. Schlagenergie berechnet.

Als Probengeometrie wurde die DVMK-Probe nach DIN 50115:1991-04 verwendet. Die Durchführung erfolgte bei Raumtemperatur und bei etwa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die niedrigen Temperaturen wurden die Proben für mindestens 10 Minuten in Ethanol ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelegt und abgekühlt. Da die Norm keinen Vergleich mit anderen Probengeometrien vorsieht und keine Vergleichswerte zu DVMK-Proben gefunden wurden, wurden eigene Vergleichsmessungen durchgeführt.

2.8 Phasenanalysen

Die Phasenanalysen wurden mit Synchrotronstrahlung am DESY durchgeführt. Die Messungen fanden am Speicherring PETRA III an der Beamline P07 statt. Für die Messungen wurde die voreingestellte Energie von 98,5 keV verwendet, so dass die Wellenlänge $\lambda = 0,012587\text{ nm}$ betrug.

Die Proben wurden im Debeye-Scherrer Verfahren durchstrahlt, so dass der Einfluss der Probenoberfläche im Vergleich zum durchstrahlten Volumen vernachlässigbar ist. Der Messbereich wurde auf $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt und bei jeder Probe wurden 5 Messstellen angefahren. An jeder Messposition wurden für jeweils 0,5 Sekunden 15 Messungen durchgeführt und die einzelnen Beugungsbilder zu einem gesamten Beugungsbild gemittelt. Die Messung erfolgte mit einem Perkin Elmer XRD 1621 Flat Panel Detektor [(68), (69)]. Die Entfernung zwischen dem Detektor und den Proben betrug ungefähr 1800 mm und wurde über eine Kalibriermessung mit LaB_6 berechnet (70).

Für die Auswertung der Beugungsbilder wurden diese zunächst mit der Software Fit2D in lineare 2θ -Beugungsspektren umgewandelt (71). Diese wurden anschließend mit der Software Powder Cell (72) oder CMPR ausgewertet (73). Für die Peakpositionen der einzelnen Phasen wurde auf die PDF-2 Datenbank und die Literatur zurückgegriffen (74). Für die α'' -Phase lag kein Eintrag vor, daher wurden die Peakpositionen mit Daten aus verschiedenen Veröffentlichungen und Powder Cell berechnet und an die eigenen Messungen angepasst [(75), (76), (77), (78), (79)].

2.9 Plasma-elektrolytische Oxidation

2.9.1 Probenherstellung und Vorbehandlung

Das Ausgangsmaterial wurde in Stangenform mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Länge von 150 mm durch das Institut für Werkstoffe (FS 1) bereitgestellt. Aus diesen Stangen wurden wie in Abbildung 5 gezeigt Proben gesägt, welche über eine M3-Gewindebohrung zur elektrischen Kontaktierung verfügen.

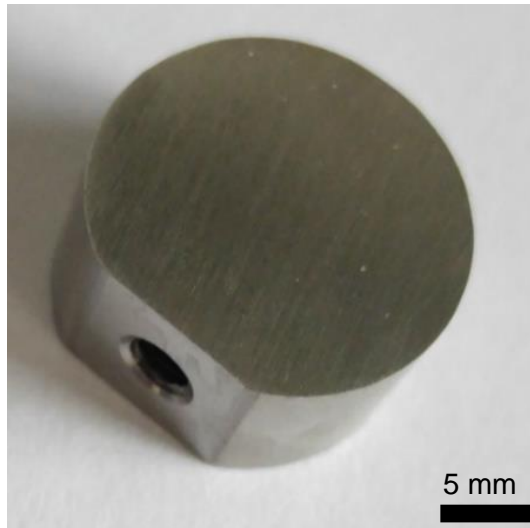


Abbildung 5: Geschliffene Probe im Ausgangszustand.

Vor Beginn der plasmaelektrolytischen Oxidation wurden die Oberflächen der Proben mit SiC-Schleifpapier verschiedener Körnung (P240, P500, P1000) geschliffen und anschließend im Ultraschallbad mit Ethanol für 5 min gereinigt.

2.9.2 Versuchsaufbau

Für die Plasma-elektrolytische Oxidation der Proben wurde eine DC-Versorgungseinheit *Sorensen SGI 800/6* mit einer maximalen Ausgangsleistung von 5 kW verwendet. Das Gerät liefert eine Höchstspannung von 880 V und einen maximalen Strom von 6 A am Ausgang. Mit diesem Gerät ist es außerdem möglich unipolare Rechteckpulse im niedrigen Frequenzbereich (bis 50 Hz) zu erzeugen. Die Stromversorgungs-Einheit ist über ein D-Sub-Kabel mit dem PC verbunden, um zeitabhängige Strom- und Spannungskennwerte aufzunehmen.

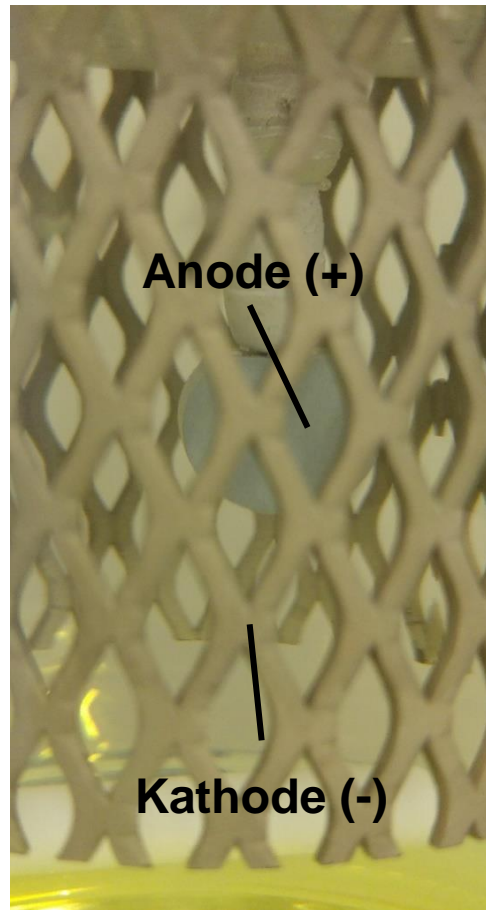
Zur Kühlung des in einer Doppelmantelzelle gefüllten Elektrolyten wurde ein Umwälzthermostat *LAUDA ECO RE 420* eingesetzt. Als Kathode diente ein zylindrisches platinisiertes Drahtgitter mit einem Durchmesser von 10 cm. In der Mitte dieses Netzes befindet sich die als Anode geschaltete, zu beschichtende Probe. Der elektrische Kontakt zur Probe wird dabei über einen Stahl-Gewindestab hergestellt, welcher auf einer Seite mit der Probe verschraubt ist und auf der anderen Seite aus dem Elektrolyt ragt. Der Gewindestab ist zur Isolation mit Teflonband umwickelt, um eine Korrosion des Stabes sowie eine mögliche elektrochemische Interaktion mit dem Probenmaterial zu vermeiden. Zum Gewährleisten einer gleichmäßigen Wärme- und Konzentrationsverteilung im Elektrolyten wurde dieser während der Versuche gerührt. Der Elektrolyt wurde nach jedem Versuch ausgetauscht und die Zelle gereinigt, wodurch konstante Bedingungen für jeden Prozessdurchgang gewährleistet sind. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6 und Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 6: Aufbau und Equipment zur Herstellung der Beschichtungen mittels PEO: (1): Stromversorgung, (2): PC zur Messwertaufzeichnung, (3) Zelle, (4) Thermostat.



a)



b)

Abbildung 7: Aufnahme des a) Elektrodenaufbaus mit b) Detaildarstellung der Probe im Elektrolyt.

2.9.3 Versuchspläne Plasma-elektrolytische Oxidation

Der erste Teil der Untersuchungen beinhaltet die Korrosionsuntersuchungen an der Basislegierung Ti 13Nb 13Zr um ein grundlegendes Verständnis über vorliegende Korrosionsvorgänge zu erarbeiten.

Die dazu am Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig hergestellten Ti 13Nb 13Zr Proben lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen thermomechanischen Behandlung und der daraus resultierenden Gefügestände in vier Gruppen unterteilen (siehe auch Kapitel 3.2). Eine übersichtliche Zusammenstellung findet sich in Tabelle 5. Alle Proben wurden im ersten Schritt der Wärmebehandlung auf 800 °C geglüht. Bei der ersten Probengruppe wurde die Temperatur für 60 min gehalten, um partiell α -Phase auszubilden und danach im Ofen abgekühlt (Gruppe 1). In Gruppe 2 wurden die Proben dagegen nach einer Haltezeit von 30 min in Wasser abgeschreckt, wodurch das Gefüge vollständig martensitisch in die orthorhombische α'' -Phase umwandelt. Erfolgt ein nochmaliges Anlassen für 8h bei 400°C und danach Abkühlung an Luft, findet eine teilweise Umwandlung in die hexagonale α -Phase statt (Gruppe 3). Folgt auf das Glühen eine Abkühlung im Ofen auf 650 °C mit einer Haltezeit von 6 h, wird nach der Abschreckung ein $\alpha+\beta+\alpha''$ -Gefüge erhalten, da die β -Phase bei 650 °C nicht mehr vollständig martensitisch umwandelt (Gruppe 4).

Tabelle 5: Verwendete Ti-13Nb-13Zr Proben und deren thermische Historie, Abkürzungen: FC: im Ofen abgekühlt, AC: an Luft abgekühlt, WQ: in Wasser abgeschreckt.

Probengruppe	1	2	3	4
Wärmebehandlung	800°C - 60 min – FC	800°C - 30 min - WQ	800°C - 30 min – WQ + 400°C - 8h - AC	800°C - 30 min + 650°C - 8h - WQ
Gefügestand	$\alpha+\beta$	α''	$\alpha+\alpha''$	$\alpha+\beta+\alpha''$

Zur Erzeugung der Plasma-elektrolytischen Anodisierschichten wurden verschiedene Elektrolyte verwendet, deren Zusammensetzung in Tabelle 6 aufgeführt ist. Es wurde die Abhängigkeit der elektrischen Parameter und der Schichteigenschaften vom jeweiligen Elektrolyten analysiert.

Tabelle 6: Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte.

Elektrolyt-Bezeichnung	Zusammensetzung
[A]	1 M H ₂ SO ₄ 0.1 M H ₃ PO ₄
[B]	0.1 M H ₂ SO ₄ 0.01 M H ₃ PO ₄

[C]	1 M H ₂ SO ₄ 0.1 M H ₃ PO ₄ 0.03 M ZrO ₂ 0.06 g/L Dolapix CE 64
[D]	0.1 M Ca(CH ₃ COO) ₂ • H ₂ O 0.05 M NaH ₂ PO ₄ • H ₂ O
[E]	1 M KOH 0.1 M Na ₂ CO ₃
[F]	0.1 M KOH 0.1 M Na ₂ CO ₃
[G]	0.1M KOH 0.1M KH ₂ PO ₄

Da Galvis et al. (80) bereits gute Ergebnisse mit einem Elektrolyten aus Schwefelsäure und Phosphorsäure erzielt hatten, wurde in dieser Arbeit darauf aufgebaut. Die Elektrolyten [A] und [B] sind in einem Mischungsverhältnis von 10:1 zusammengesetzt und unterscheiden sich lediglich in ihrer Konzentration. Durch die Zugabe von monoklinem nanokristallinem Zirkoniumdioxid in [C] soll die Oberfläche zusätzlich an Härte gewinnen und der Verschleiß reduziert werden.

Auch der Elektrolyt [D] aus Calciumacetat und Natriumdihydrogenphosphat zur Erzeugung der biokompatiblen Hydroxylapatit-haltigen Schichten orientiert sich an zuvor veröffentlichten Erkenntnissen (81), (82).

Zur PEO von Titan in alkalischen Medien findet sich in der Literatur im Vergleich allerdings sehr wenig (36). Daher sind die Elektrolyte [E], [F] und [G] auch von Arbeiten abgeleitet, welche sich mit der PEO von Aluminium befassen (83).

Die Einflussnahme der verschiedenen chemischen und elektrischen Parameter auf die bei der PEO entstehenden keramischen Schichten für das System Ti 13Nb 13Zr wurde systematisch untersucht. Dabei wurde sich an dem übergeordneten Ziel der Entwicklung zweier unterschiedlicher Schichtsysteme orientiert, siehe Tabelle 7. Zum einen sollten Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten aus verstärktem Titanoxid und zum anderen biokompatible Hydroxylapatit-haltige Schichten entwickelt werden. Das experimentelle Vorgehen ist für beide Fälle weitestgehend gleich. Die galvanostatische Verfahrensweise wurde für alle Proben eingesetzt, da hiermit in Vorversuchen gegenüber der potentiostatischen Variante die besseren Schichteigenschaften generiert werden konnten. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde eine zu akkumulierende Ziel-Flächenladungsdichte definiert. Dadurch sollte gewährleistet sein, dass die erzeugten Schichten ähnliche Dicken haben. Die Stromdichte wurde hingegen in einem großen Bereich mit kleinen Abstufungen variiert. Um den schädlichen *arcing*-Bereich bei zu hohen Spannungen zu umgehen, wurde die maximale Spannung auf 400 V bzw. 550 V begrenzt. Die Schichten wurden im DC-

Modus, sowie in einem unipolar gepulsten Modus bei Frequenzen zwischen 1 Hz bis 50 Hz hergestellt.

Der größte Unterschied liegt in den verwendeten Elektrolyten. Durch diese lässt sich die Funktion der Schicht festlegen. Bei der Erzeugung der Titanoxidschichten wurde mit mehreren Elektrolyten gearbeitet, die sich anhand ihres pH-Wertes in eine saure und eine alkalische Gruppe aufteilen lassen. Außerdem wurde in einer parallelen Versuchsreihe Zirkoniumoxid in Form von Nanopartikeln hinzugegeben. Im Vergleich dazu fanden alle Hydroxylapatit-Versuche in nur einem Elektrolyten statt. Hierbei wurde jedoch zusätzlich der Einfluss der Temperatur auf die Hydroxylapatit-Abscheidung analysiert.

Für jeden eingestellten Gefügestand (siehe Tabelle 5) wurde ein Versuch bei den gleichen chemischen und elektrischen Parametern durchgeführt, um mögliche Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Schichtbildung erkennbar zu machen.

Aus den im Anhang befindlichen Versuchsplänen kann man die Beschichtungsbedingungen und durchgeführten Charakterisierungen für jede Probe einzeln entnehmen.

Tabelle 7: Übersicht der durchgeführten Versuche und der zugrundeliegenden Bedingungen (27).

		Schichtsysteme	
		Verschleiß- und Korrosionsschutz	Biokompatibilität
		TiO₂-Schichten	Hydroxylapatit-Schichten
untersuchte Parameter	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verfahrensweise: <ul style="list-style-type: none"> ▪ galvanostatisch 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verfahrensweise: <ul style="list-style-type: none"> ▪ galvanostatisch 	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elektrolyte: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 1 M H₂SO₄ + 0.1 M H₃PO₄ (+ZrO₂) ▪ 0.1 M H₂SO₄ + 0.01 M H₃PO₄ ▪ 1 M KOH + 0.1 M Na₂CO₃ ▪ 0.1 M KOH + 0.1 M Na₂CO₃ ▪ 0.1 M KOH + 0.1 M KH₂PO₄ ▪ 0.1M NaOH + 0.03 M ZrO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elektrolyte: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 0.1 M Ca(CH₃COO)₂ • H₂O + • 0.05 M NaH₂PO₄ • H₂O 	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stromdichte: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 14 – 833 mA/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stromdichte: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 14 – 420 mA/cm² 	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Spannungslimit: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 400 V 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Spannungslimit: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 400 V 	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Frequenz: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 0 – 50 Hz 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Frequenz: <ul style="list-style-type: none"> ▪ 0 – 50 Hz 	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flächenladungsdichte <ul style="list-style-type: none"> ▪ 12.5 u. 62.5 C/cm² <ul style="list-style-type: none"> • (saurer Elektrolyt) ▪ 20 u. 98 C/cm² <ul style="list-style-type: none"> • (alkalischer Elektrolyt) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flächenladungsdichte <ul style="list-style-type: none"> ▪ 50 u. 100 C/cm² 	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatur <ul style="list-style-type: none"> ▪ konstant: 20 °C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatur <ul style="list-style-type: none"> ▪ 0 – 40 °C 		

	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Partikel ▪ ZrO₂-Nanopartikel 		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Partikel ▪ keine
--	--	--	---

2.10 Charakterisierung der PEO-Schichten

2.10.1 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit des Basismaterials und der hergestellten Beschichtungen wurden von ausgewählten Proben zeitabhängige Ruhepotentialmessungen, Stromdichte-Potential-Verläufe sowie elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen. Dazu wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung verwendet, bei der neben der Arbeitselektrode (AE) und der Bezugs- oder Referenzelektrode (RE) eine Gegenelektrode (GE) vorhanden ist. Der verwendete Zellaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt.

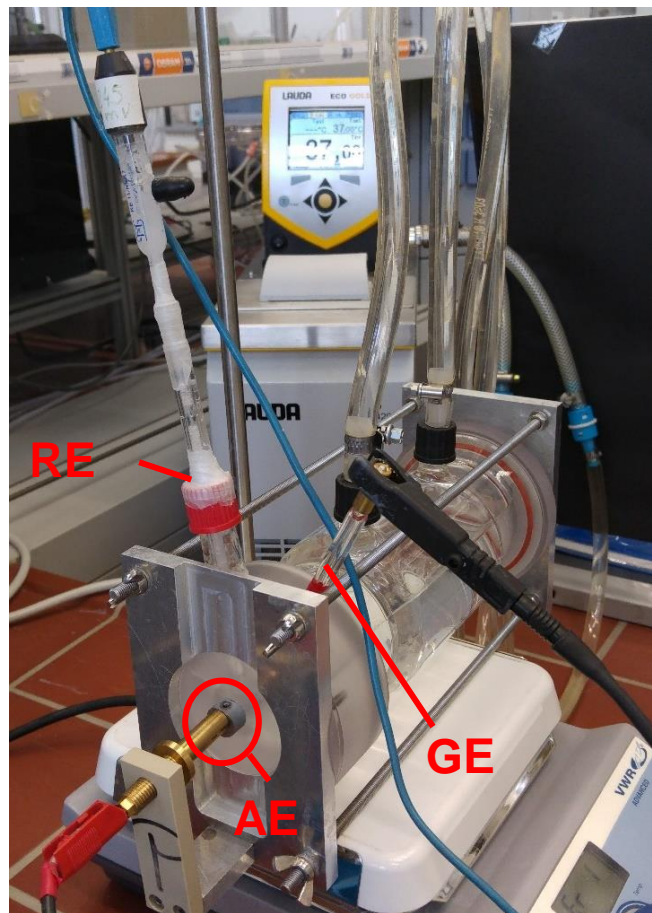


Abbildung 8: Aufbau der Messzelle zur Korrosionsuntersuchung.

Es handelt sich um eine temperierbare Glaszelle mit Doppelmantel und zwei Deckeln aus Polycarbonat. Im linken Deckel befindet sich eine 10 mm Bohrung mit eingelegter Dichtung, auf die die Probe geklemmt und kontaktiert wurde. Eine Platin-Gegenelektrode und eine Kalomel-Referenzelektrode (+242 mV vs. NHE) sind in den Deckel eingelassen. Um einen realitätsnahen Korrosionsvorgang an einem eingesetzten Implantat nachzubilden wird als Medium eine simulierte

Körperflüssigkeit (*simulated body fluid*; SBF) versetzt mit Wasserstoffperoxid (84) sowie künstlicher Speichel mit Zusatz von Natriumfluorid bei 37 °C verwendet (85). Im Falle des H₂O₂ soll eine Entzündungsreaktion simuliert werden, wie sie beim Einbringen eines Fremdkörpers in den menschlichen Körper stattfindet. Die Zugabe des NaF bildet eine zusätzliche Belastung der Legierung im Dentalbereich („Zahnpastasimulation“) ab. Es wurden jeweils 0,1 M H₂O₂ sowie 2,2 g/L NaF (entspricht 1000 ppm Fluorid) zugesetzt.

Die Versuche mit Zusätzen von NaF wurden in Teflonbechern um sicher zu stellen, dass die Fluoridhaltige Lösung die Becherwände nicht angreift und sich die Fluoridionen bereits an der Glaswand abreagieren können und damit die wahre Konzentration an Fluorid erniedrigt wird.

Die Polarisation erfolgte mittels eines Potentiostaten Voltalab PST050 (Radiometer Analytical). Zu Beginn wurde jeweils das Ruhepotential (open-circuit-potential, OCP) für einen Zeitraum von 20 h gemessen. Danach wurde, ausgehend vom OCP, -100 mV in kathodische und anschließend bis max. +8 V in anodische Richtung polarisiert. Die Polarisationsgeschwindigkeit war hierbei 0,5 mV/s.

Zur Evaluierung der Barriereigenschaften der gebildeten Schichten wurde zusätzlich an ausgewählten Proben elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Bei dieser Methode wird dem System eine sinusförmige Wechselspannung oder ein Wechselstrom mit einer kleinen Amplitude (typisch 5-10 mV) aufgeprägt und als Antwort die Zellspannung bzw. der Polarisationsstrom und die Phasenverschiebung gemessen. Die Frequenz der Stromstärke oder Spannung wird dabei um mehrere Größenordnungen variiert und das Amplitudenverhältnis und die Verschiebung des Phasenwinkels sowie die Impedanz aufgetragen. Das daraus resultierende Impedanzspektrum kann in einem Bode-Diagramm mit den frequenzabhängigen Verläufen der Impedanz und der Phase dargestellt werden. Eine alternative Betrachtung liefert das Nyquist-Diagramm, worin der Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz aufgetragen ist.

Beeinflusst wird die Impedanz durch das Gesamtsystem aus Elektrode und Elektrolyt, welches als Modell in einem Ersatzschaltbild mit realen Bauteilen (z.B. Widerstände und Kondensatoren) beschrieben werden kann. Mit Hilfe solcher Modelle lässt sich der Einfluss der Schichteigenschaften, wie unterschiedliche Porosität und Schichtdicken, auf die Korrosion untersuchen (86).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Frequenzganganalysen wurde das Gerät Zennium der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & CoKG verwendet. Es wurden sinusförmige Wechselspannungen mit Amplituden von 10 mV in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 MHz an das System angelegt.

2.10.2 Schichtcharakterisierung

Sowohl die Oberfläche als auch Querschliffe der erzeugten Schichten wurden an einem Elektronenmikroskop XL 40 der Fa. Phillips analysiert. Um eine Aufladung der Proben während der Messung zu vermeiden, wurden diese vorab mit Gold besputtert und mittels eines an der Unterseite befestigten Kohlenstoffpads auf den Probenteller geklebt.

Die Kristallinität und Phasenzusammensetzung der Schichten wurde anhand Röntgendiffraktometrie evaluiert. Gemessen wurde an einem Diffraktometer (D8 ADVANCE, Bruker). Verwendet wurde eine θ - θ -Geometrie, bei der Probe und Röntgenröhre feststehen und der Detektor sich mit der Winkelgeschwindigkeit ω um die Probe bewegt. Da die PEO-Schichten sehr dünn sind ($d \sim \mu\text{m}$), wurden sie mit Hilfe eines Göbel-Spiegels unter streifendem Einfall mit feststehender Röhre unter einem Winkel $\theta=7^\circ$ gemessen. Dadurch kann der Beitrag des Substrats reduziert werden. Um die abgeschwächte Signalintensität zu kompensieren, wurde die Messdauer pro Intervall erhöht.

Weiterhin wurden die mechanischen Eigenschaften der Schichten, wie Härte und Elastizitätsmodul bestimmt. Um die lediglich wenige Mikrometer dünne Schicht ohne das darunterliegende Substrat vermessen zu können, wurde die sogenannte Nanoindentierung eingesetzt. Bei dieser Art der Härteprüfung, wird eine geringe Last im Millinewtonbereich auf die Probe aufgebracht und parallel dazu die Eindringtiefe gemessen. Zur Auswertung der Daten wurde das Modell nach Oliver & Pharr verwendet (87).

Für alle Messungen wurde das Gerät vorab kalibriert. Es wurde ein Berkovich-Indenter der Fa. Anton Paar mit entsprechender Software zur Aufnahme der Daten genutzt. Es wurden 36 Indentierungen der Oberfläche in einer 6x6 Matrix durchgeführt. Die maximal applizierte Kraft betrug in allen Fällen 25 mN.

3 Ergebnisse und Auswertung

Die chemische Zusammensetzung der Legierung wurde von der GfE gemessen und in einem Abnahmeprüfzeugnis zusammengefasst. Die gemessenen Anteile wurden mit der Norm ASTM F 1713-08 verglichen (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Gemessene chemische Zusammensetzung der Legierung Ti 13Nb 13Zr mit den zugehörigen Grenzwerten und Toleranzen aus der ASTM F1713-08 (alle Angaben in Gewichtsprozent)

Element	Messung	Toleranzen
Titan (Ti)	Rest	Rest
Niob (Nb)	13,2	12,5-14,0 ± 0,30
Zirkonium (Zr)	12,4	12,5-14,0 ± 0,40
Eisen (Fe)	0,020	max. 0,25 + 0,10
Kohlenstoff (C)	0,019	max. 0,08 + 0,02
Wasserstoff (H)	0,005	max. 0,012 + 0,0020
Stickstoff (N)	0,004	max. 0,05 + 0,02
Sauerstoff (O)	0,13	max. 0,15 + 0,02

Die gemessene Zusammensetzung der Legierung erfüllt die ASTM Norm. Anzumerken ist allerdings, dass sich zwei der Legierungselemente an den Grenzwerten bewegen: Der Zirkoniumgehalt bewegt sich an der unteren Grenze. In Verbindung mit Niob wirkt das Zirkonium leicht β -stabilisierend und wird als leichter Mischkristallverfestiger in der Legierung eingesetzt. Der Sauerstoffgehalt bewegt sich an der oberen Grenze. Da Sauerstoff stark α -stabilisierend wirkt, dürfte der Einfluss auf T_{β} und auf das entstehende Phasenverhältnis deutlich größer sein (vergleiche dazu Kapitel 2.2) als beim Zirkonium.

Wie bereits erwähnt, wurde die Legierung für die Untersuchungen in kleinere Halbzeuge umgeschmolzen. Untersucht wurde zunächst der Gusszustand und anschließend wurden verschiedene wärmebehandelte Zustände eingestellt, um den Einfluss von Temperatur und Zeit auf das Gefüge bzw. die entstandenen Phasen zu untersuchen, bevor thermomechanische Umformungen durchgeführt wurden. Auf die einzelnen Ergebnisse der Untersuchungen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

3.1 Untersuchung der Legierung Ti 13Nb 13Zr im Gusszustand

Der Gusszustand diente als Ausgangsgefüge für die durchgeführten Wärmebehandlungen. Daher wurden die Gussstangen zunächst eingehend untersucht, um spätere Veränderungen durch die Wärmebehandlungen feststellen zu können. Insgesamt wurden bei zwei Gussstangen jeweils Proben vom oberen und unteren Ende entnommen.

Zwischen den Proben gibt es keine größeren Unterschiede. Das Gussgefüge besteht aus gleichmäßig verteilten großen und kleinen Körnern. Durch die Präparation sind die ehemaligen β -Korngrenzen hervorgerufen worden. Die mittlere Korngröße beträgt $125\ \mu\text{m}$, das kleinste Korn hat einen Durchmesser von $21\ \mu\text{m}$ und das größte gemessene Korn $380\ \mu\text{m}$. Die mittlere Härte liegt bei ungefähr $270\ \text{HV}_{10}$.

Im Lichtmikroskop erkennt man bereits eine Einfärbung der Körner (s. Abbildung 9, links), die durch feine Strukturen innerhalb der Körner hervorgerufen wird. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen ein fein-nadeliges Gefüge (s. Abbildung 9, rechts), das den martensitischen α' -Gefügen ähnelt, aber die typischen, parallelen Strukturen der Martensitplatten sind nicht zu erkennen. Da die Abkühlung nach dem Abguss relativ schnell geschieht, wird bei metastabilen β -Legierungen normalerweise die β -Phase eingefroren. Für eine diffusionsgesteuerte Bildung von feinen α -Nadeln in der β -Phase reicht die Abkühlzeit eigentlich nicht aus. Dies spricht ebenfalls dafür, dass ein martensitisches Gefüge entstanden ist.

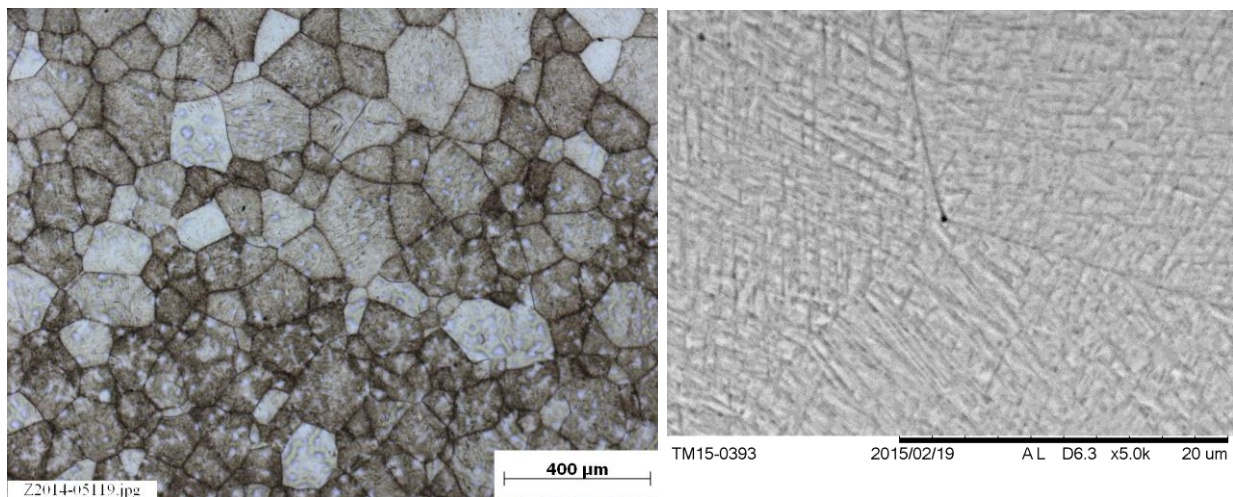


Abbildung 9: Gussgefüge der Legierung. Lichtmikroskopische Aufnahme (links) und elektronenmikroskopische (rechts) zeigen eine Einfärbung bzw. feine Strukturen innerhalb der Körner. Außerdem sind noch Rückstände der Schmier-schicht zu erkennen (helle Flecken, links).

Die durchgeführten Phasenanalysen zeigen an den Peakpositionen der α -Phase sehr breite Peaks, sowie unter einigen Winkeln zusätzliche Schultern an den Peakflanken. Breite Peaks kön-

nen grundsätzlich mit starken Gitterverzerrungen erklärt werden, wie sie durch eine martensitische Umwandlung entstehen können. Eine Erklärung für die zusätzlichen Schultern sind sie jedoch nicht. Die weiteren Untersuchungen, die in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführt werden, deuten darauf hin, dass es sich um orthorhombischen α'' -Martensit handelt, der sowohl durch Abschrecken als auch spannungsinduziert entstehen kann.

3.2 Lösungsglühversuche

Durch eine geeignete Lösungsglühbehandlung sollte bei der Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr ein metastabiles β -Gefüge eingestellt werden. Die β -Transus-Temperatur wurde auf den Bereich zwischen 700 °C und 760 °C eingegrenzt (vergleiche Kapitel 2.2) und die Wärmebehandlungen entsprechend zwischen 700 °C und 900 °C durchgeführt. Als Haltezeit wurden 30 und 60 Minuten verwendet. Die Abkühlung erfolgte in Wasser. Der Vollständigkeit halber wurden zusätzlich Abkühlungen an Luft und im Ofen durchgeführt.

Die Wasserabschreckung erreicht eine höhere Abkühlgeschwindigkeit als der Abguss, dennoch kommt es auch hier zu den im Gusszustand beobachteten Strukturen. Demnach muss beim Abkühlen eine martensitische Umwandlung stattgefunden haben.

Bei der Luftabkühlung haben sich feine α -Nadeln (oder sehr feine Lamellen) in den β -Körnern gebildet (siehe dazu die Phasenanalysen in diesem Kapitel). Lamellenpakete, wie sie bei klassischen fein-lamellaren Titangefügen auftreten, treten nur selten auf. Bei einer Ofenabkühlung bildeten sich Lamellenpakete mit relativ breiten α - und β -Lamellen. Innerhalb der β -Lamellen kam es bei niedrigeren Temperaturen zur Ausscheidung sekundärer α_s -Nadeln. Zum Vergleich sind die Gefüge bei 750 °C und 30 Minuten Haltezeit und verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten in Abbildung 10 gegenübergestellt.

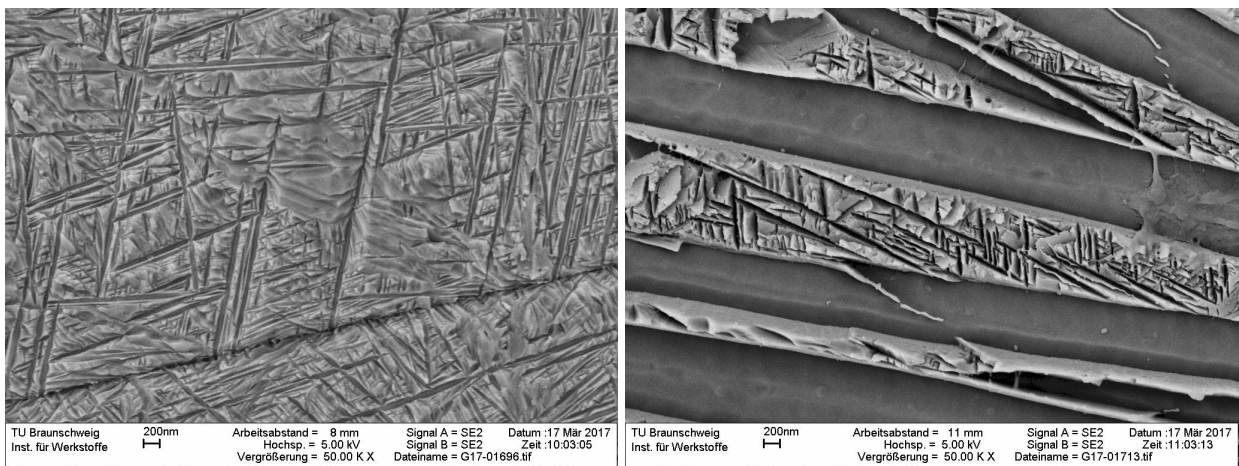
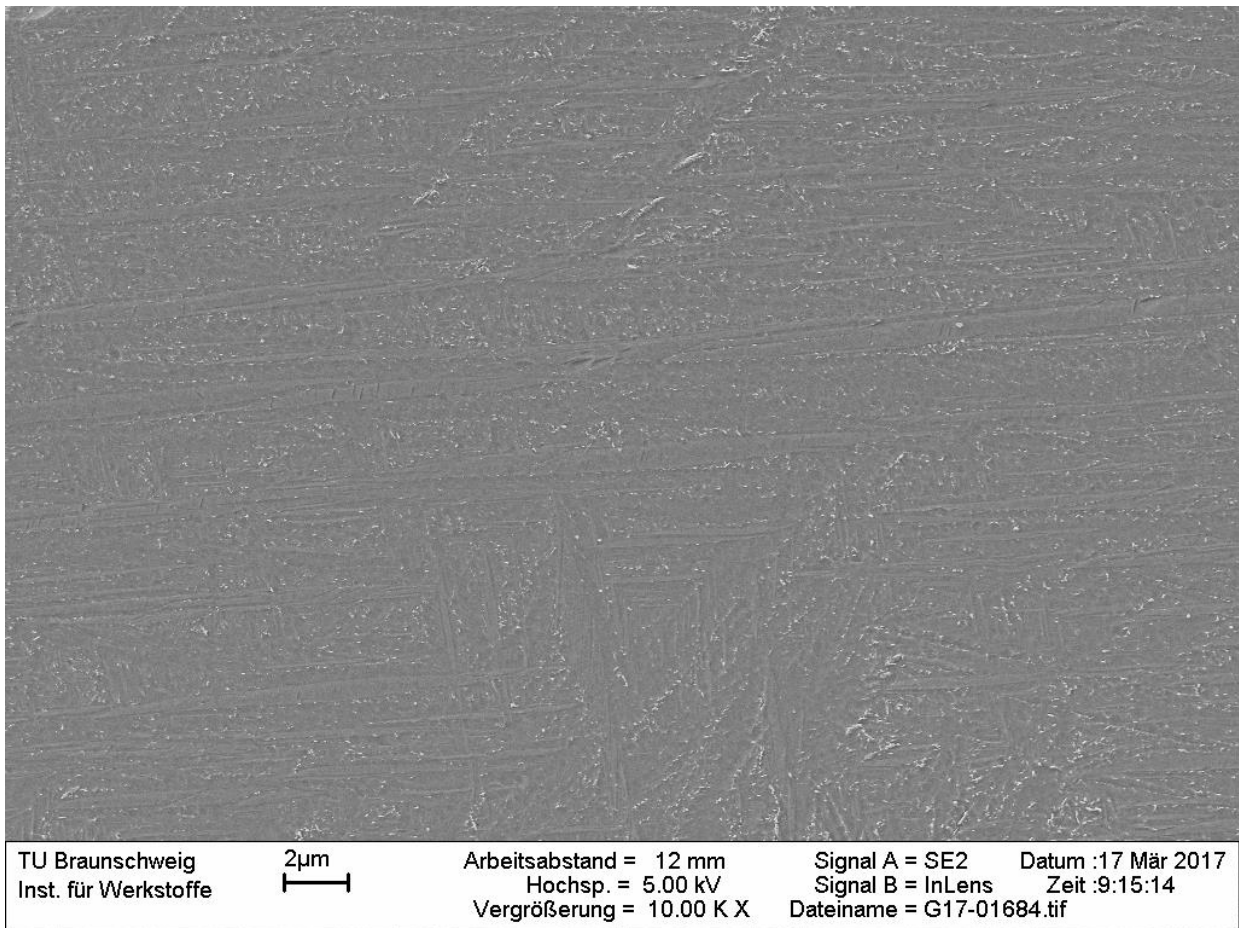


Abbildung 10: REM-Bilder – 750 °C-30min: oben WQ (martensitisch), unten links AC (feine Nadeln) und unten rechts FC (grob-lamellar mit sekundären α-Ausscheidungen).

Die mittleren Härtewerte der durchgeführten Wärmebehandlungen sind in Abbildung 11, nach Haltezeit und abnehmender Härte geordnet, zusammengefasst. Die höchsten Härten wurden mit ungefähr 290 ± 10 HV10 bei den an Luft abgekühlten Proben gemessen. Bei der Ofenabkühlung kommt es auf Grund der längeren Abkühlzeit zu einer leichten Vergrößerung des Gefüges und so zu einer Abnahme der Härte. Die Härte dieser grob-lamellaren Gefüge liegt bei ungefähr 260 ± 10 HV10. Durch die Wasserabschreckung kam es zu einer martensitischen Umwandlung.

Die martensitischen Gefüge besitzen eine feine Struktur und haben normalerweise auf Grund der hohen Grenzflächendichte auch eine hohe Härte. Dies ist bei der Legierung Ti 13Nb 13Zr nicht der Fall. Die martensitischen Gefüge haben mit 240 ± 10 HV10 die niedrigste Härte dieser Untersuchungsreihe.

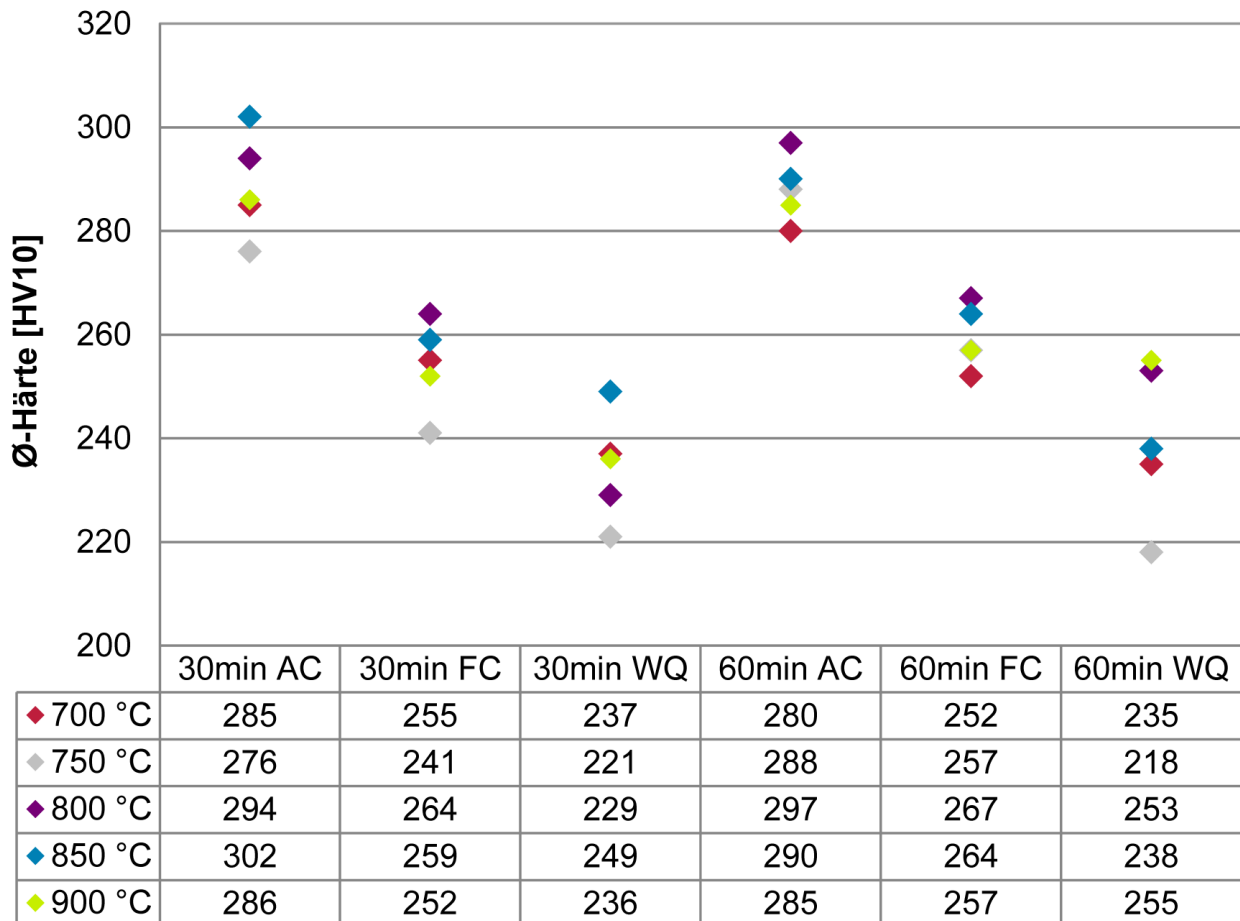


Abbildung 11: Mittlere Härtewerte in Abhängigkeit von Temperatur, Haltezeit und Abkühlgeschwindigkeit. Die wasserabgeschreckten Proben zeigen die niedrigsten Härtewerte.

Die Phasenanalysen zeigen bei allen Temperaturen und Haltezeiten vergleichbare Ergebnisse. Aus diesem Grund werden diese, wie schon bei den Gefügebildern, an der 750 °C-Serie mit 30 Minuten Haltezeit diskutiert (siehe Abbildung 12). Die Ofenabkühlung und auch die Luftabkühlung lassen der Legierung ausreichend Zeit für eine diffusionsgesteuerte Bildung der α -Phase in den β -Körnern, so dass bei Raumtemperatur ein großer Anteil α -Phase vorliegt. Die Peaks können entsprechend eindeutig der α - und / oder β -Phase zugeordnet werden. Für die β -Phase wurde eine Gitterkonstante von $a = 0,33065$ nm bestimmt, die Gitterkonstanten der α -Phase liegen bei $a = 0,298$ nm und $c = 0,474$ nm.

Die Zuordnung der Peaks bei den WQ-Proben ist nicht eindeutig. Peaks der β -Phase treten nicht auf (theoretische Positionen mit roten Pfeilen in Abbildung 12 gekennzeichnet), die Legierung ist

demnach vollständig martensitisch umgewandelt. Die detektierten Peaks treten zwar unter denselben Winkeln auf, wie die zuvor beschriebenen α -Peaks (bei AC und FC), sind allerdings teilweise etwas breiter, haben weniger stark ausgeprägte Peakspitzen und zusätzliche Peakschultern (schwarze Pfeile). Zusätzlich sind weitere schwache Peaks sichtbar (z.B. bei ungefähr $5,1^\circ$), die nicht der α -Phase zugeordnet werden können. Durch eine intensive Untersuchung der Beugungsspektren konnten Belichtungsrückstände ausgeschlossen werden (Kontrolle der aufgezeichneten Dark Images) sowie die ω -Phase oder elementares Niob, Zirconium oder Eisen (Absorbermaterial bei der Messung – kann zu Interferenzmustern führen).

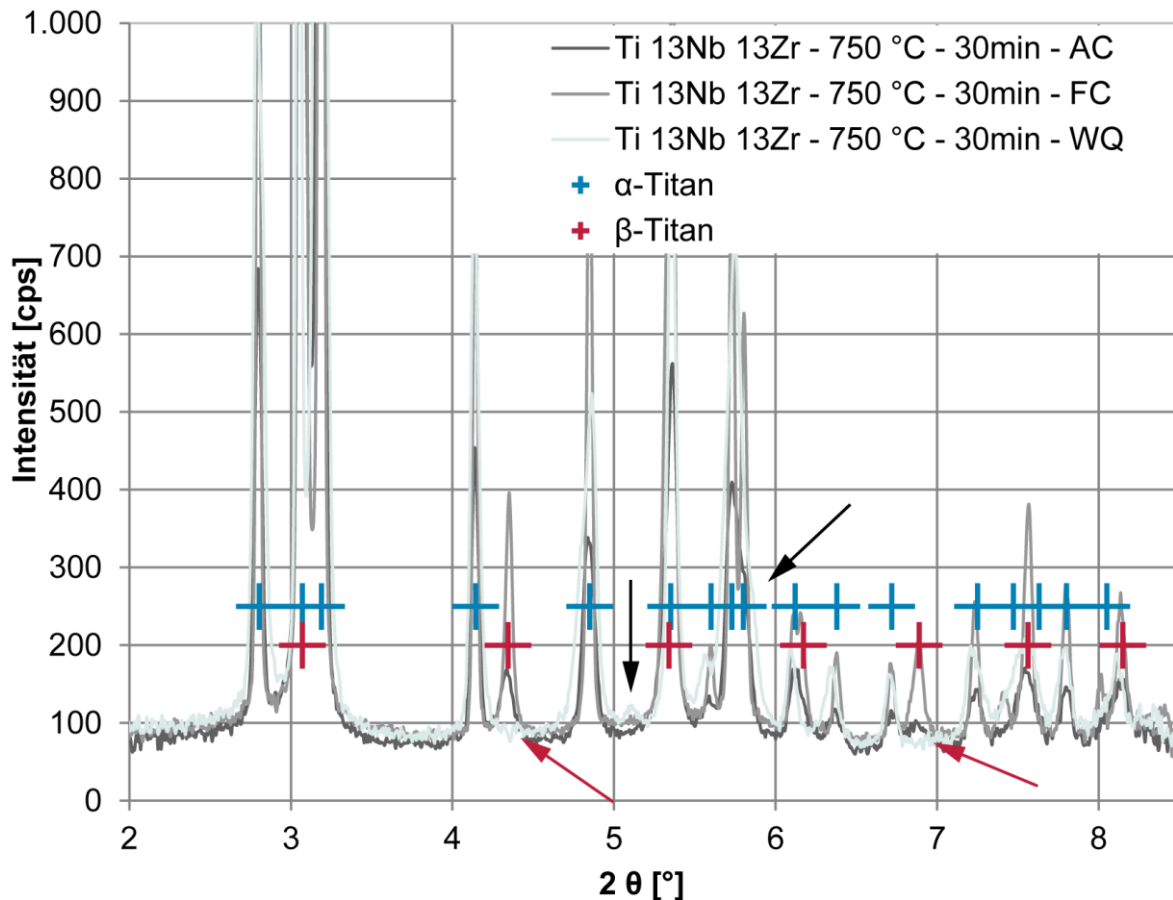


Abbildung 12: Phasenanalyse nach Wärmebehandlung bei 750 °C für 30 min. AC und FC führt zu zweiphasigen Legierungen mit α - und β -Phase. Keine β -Peaks nach WQ, die Zuordnung ist nicht eindeutig, wahrscheinlich handelt es sich um die α'' -Phase.

Mit zunehmender Stabilisierung der β -Phase durch Niob verändert sich zunächst die displazive Umwandlung. Die martensitische Umwandlung erfolgt dann nicht mehr in die hexagonale α' -Phase, sondern in die orthorhombische α'' -Phase und bei ausreichend hoher Stabilisierung kommt es schließlich zu einem metastabilen β -Gefüge [(16), (88)]. Die bisherigen Ergebnisse (Aussehen des Gefüges, geringe Härte und Phasenanalyse) entsprechen nicht den üblichen Eigenschaften des α' -Martensits, ein metastabiles β -Gefüge liegt ebenfalls nicht vor. Daher wurde mit Powder Cell die α'' -Phase erzeugt und die Phase an die Messungen angepasst. Es wurde

festgestellt, dass bei einem bestimmten orthorhombischen Gitter die Beugungsreflexe der α -Phase praktisch unter denselben Winkeln auftreten, wie die gemessenen Peaks der α -Phase dieser Legierung. Die Peaks separieren sozusagen aus den α -Peaks. Dies ist insofern verständlich, da die orthorhombische Phase eine *Subgroup* niedrigerer Symmetrie der α -Phase ist. Deutlicher wird dieses „Auseinanderwandern“ der Peaks bei den Phasenanalysen in weiteren Wärmebehandlungen (vgl. folgende Kapitel). Durch eine Synchrotronuntersuchung mit größerem Detektorabstand könnte die Winkelauflösung bei den kleinen Winkeln erhöht werden. Dies könnte bei den durchgeführten WQ-Wärmebehandlungen zu einer eindeutigen Klärung führen, welche Phase vorliegt. An dieser Stelle sei festgehalten, dass eine Zuordnung der Legierung zu den metastabilen β -Legierungen oder sogar *near- β* Legierungen, wie sie in der Literatur vorgenommen wird (vergleiche Kapitel 1.3), nicht möglich bzw. falsch ist [(26), (63), (89)].

3.2.1 Erweiterte Lösungsglühversuche unterhalb T_β

Für das Erreichen des Projektziels sollte im ersten Schritt ein metastabiles β -Gefüge eingestellt werden, da die β -Phase eine niedrige Steifigkeit besitzt. Da die Wasserabschreckung von oberhalb der β -Transus-Temperatur zu einer martensitischen Umwandlung geführt hat, ist dies aber nicht möglich. Daher sollte im Folgenden ein Gefüge mit möglichst hohem β -Phasenanteil eingestellt werden.

Durch ein Glühen unterhalb von T_β bildet sich α_p -Phase. Gleichzeitig diffundieren die β -Stabilisatoren aus der α -Phase in die β -Phase und führen so zu einer lokalen Stabilisierung der β -Phase, wodurch sich in diesen lokalen Bereichen die Martensitstarttemperatur verändert. Ist die Stabilisierung ausreichend stark, sinkt die Martensitstarttemperatur unterhalb der Raumtemperatur und eine Wasserabschreckung führt dann zum Einfrieren der β -Phase. So liegt dann ein Mischgefüge aus stabiler α -Phase und metastabiler β -Phase vor. Entsprechend dieser Annahmen wurde die Serie aus Kapitel 3.2 zu tieferen Temperaturen hin erweitert. Außerdem wurden weitere Proben hergestellt und untersucht, bei denen die Haltezeit deutlich verlängert wurden, um die geringere Diffusionsgeschwindigkeit auszugleichen. Eine Übersicht über die Proben und die entstandenen Phasen befindet sich in Tabelle 9 und Tabelle 10.

Tabelle 9: Phasenzusammensetzung nach Lösungsglühversuchen unterhalb T_β

Temperatur und Zeit	WQ	AC	FC
600 °C 30 min	$\alpha + \beta ?$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
600 °C 60 min	$\alpha + \beta ?$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
625 °C 30 min	$\alpha + \beta ?$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
625 °C 60 min	$\alpha + \beta ?$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$

650 °C 30 min	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
650 °C 60 min	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
675 °C 30 min	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
675 °C 60 min	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$

Das martensitische Gussgefüge wandelt auch bei den tieferen Temperaturen und kurzen Haltezeiten um, so dass nach Luft- und nach Ofenabkühlung Gefüge bestehend aus α - und β -Phase vorliegen. Die Wasserabschreckung führt ab 650 °C zu Gefügen aus α - und α'' -Phase, unterhalb von 650 °C wurden ebenfalls α - und β -Phase gemessen, wobei die Peaks der β -Phase relativ stark ausgeprägt und dominant waren.

Vergleicht man die Peaks und die Peaklagen der 650 °C und 675 °C Proben (30 Minuten Haltezeit mit WQ) mit der 700 °C Probe aus Kapitel 3.2, so erkennt man, dass mit abnehmender Temperatur aus den Peakschultern eigenständige Peaks werden und die Peaks weiter auseinanderlaufen (siehe Abbildung 13, schwarze Pfeile). Alleine im Bereich des 2θ -Winkels von ungefähr 3° werden aus vermeintlich drei Peaks mit abnehmender Temperatur sieben Peaks. Es ist also eine Phase geringerer Symmetrie entstanden. Die Peaks können in diesem Zustand eindeutig der α - und der α'' -Phase zugeordnet werden. Beide Phasen liegen vor. Die Verschiebung der Peaklagen ist dabei auf die Anreicherung der β -Phase mit Niob zurück zu führen. Der größere Anteil an Niob (und auch Zirconium) führt zu einer Verzerrung der β -Zelle und nach dem Abschrecken ebenfalls zu einer Verzerrung der α'' -Zelle. Daher unterscheiden sich die Gitterparameter zunehmend von der α -Phase.

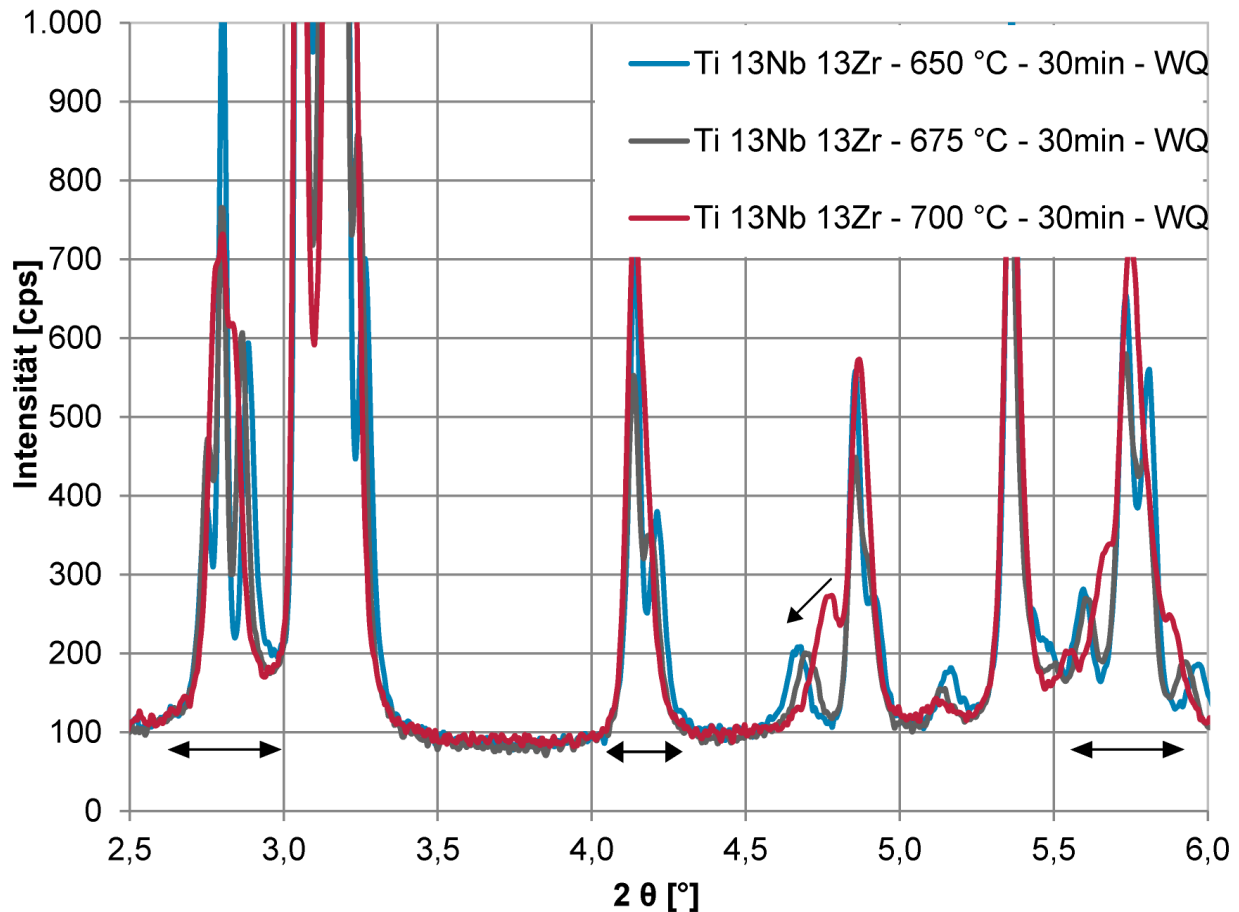


Abbildung 13: Die Phasenanalyse zeigt, dass mit abnehmender Temperatur die Peaks der α'' -Phase von der α -Phase separieren und durch die zunehmende Verzerrung des Gitters (Anreicherung mit Niob) auseinanderwandern (schwarze Pfeile).

Tabelle 10: Phasenzusammensetzung nach Lösungsglühversuchen unterhalb T_β mit längeren Haltezeiten und WQ

Temperatur	8 h	16 h	24 h	48 h
600 °C - WQ	$\alpha + \alpha'' + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
625 °C - WQ	$\alpha + \alpha'' + \beta ?$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
650 °C - WQ	$\alpha + \alpha'' + \beta ?$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
675 °C - WQ	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$

Die längeren Haltezeiten wurden nur mit anschließender Wasserabschreckung durchgeführt. Fast alle Gefüge bestehen dann aus α -und α'' -Phase. Die Proben, die bei 600 °C, 625 °C und 650 °C gegläht wurden, zeigten zusätzlich noch geringe Anteile an β -Phase. Ein reines ($\alpha + \beta$)-Gefüge wurde nur bei 625 °C nach 8 Stunden gemessen. Dies verwundert, da zu erwarten war, dass alle Proben bei 600 °C und 625 °C diese Phasen aufzeigen, nachdem bereits mit 30 Minuten eine ausreichende Stabilisierung erreicht schien. Vermutet wurde, dass die Kombination aus martensitischem Gussgefüge und geringer Diffusionsgeschwindigkeit bei den niedrigen Temperaturen

zu dieser Inkonsistenz in der Messung geführt haben. Zur Überprüfung wurden weitere Versuchsreihen, wie in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben, durchgeführt.

3.2.2 Untersuchung der α'' -Umwandlung

In der Literatur gibt es keine konkreten Angaben, welche Umwandlungsprodukte aus der α'' -Phase entstehen und auch die bisher beschriebenen Ergebnisse lieferten keine Aussage dazu. Daher ist es unklar ob die α'' -Phase in β - und α -Phase zerfällt oder ob eine Umwandlung von der orthorhombischen Phase in die hexagonale α -Phase möglich ist. Auch diskutiert wird, ob zum Beispiel die ω -Phase als Zwischenphase auftritt.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieses Projektes eine Probenserie hergestellt, bei der die α'' -Umwandlung untersucht werden sollte. Davon ausgehend, dass eine Wasserabschreckung von oberhalb T_{β} zu einem vollständig martensitischem α'' -Gefüge führt, wurden die Proben zunächst bei 850 °C für 60 Minuten wärmebehandelt und in Wasser abgeschreckt. Anschließend erfolgte eine Wärmebehandlung zwischen 350 °C und 600 °C. Die Proben wurden an Luft abgekühlt, um einerseits eine erneute martensitische Umwandlung zu verhindern, aber andererseits eine zusätzliche Umwandlung beim Abkühlen zuzulassen. Eine Übersicht über die Proben und die entstandenen Phasen befindet sich in Tabelle 11.

Tabelle 11: Phasenanalyse zur Umwandlung der α'' -Phase bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur	8 h	16 h	24 h
850 °C für 60 Minuten WQ			
350 °C - AC	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
400 °C - AC	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
450 °C - AC	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
500 °C - AC	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
550 °C - AC	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
600 °C - AC	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$

Die Phasenanalyse zeigt, dass die Umwandlung der α'' -Phase temperaturabhängig ist und sich im Temperaturbereich zwischen 450 °C und 500 °C ändert. Oberhalb von 500 °C zerfällt die α'' -Phase in die α - und β -Phase, so dass nach einer langsamen Abkühlung beide Phasen vorliegen. Unterhalb von 450 °C entsteht durch Diffusion direkt die α -Phase aus der α'' -Phase, β -Phase lässt sich nicht nachweisen. Der Anteil an α -scheint ist jedoch gering, da nur eine vergleichsweise geringe Separation der Peaks stattfindet und somit auch nur geringe Änderungen der Gitterparameter messbar sind. ω -Phase wurde bei keiner Probe beobachtet.

3.2.3 Wärmebehandlungen zur Stabilisierung der β -Phase

In Kapitel 3.2.1 wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, dass die Gefügeumwandlung des martensitischen Gussgefüges bei den niedrigen Temperaturen erschwert ist und auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Niobs nicht ausreichend ist, um bei diesen Gefügen eine ausreichende Stabilisierung der β -Phase zu erreichen. Daher wurde eine Strategie zur Wärmebehandlung entwickelt, bei der diese beiden Annahmen überprüft werden sollten.

Dazu wurde eine Probenserie hergestellt, bei der im ersten Schritt eine Erwärmung auf oberhalb T_{β} stattfand, durch die das Gefüge vollständig in die β -Phase umwandelt und die Gussstruktur aufgelöst wird. Anschließend fand eine langsame Abkühlung mit ungefähr 5 K/min auf ausgewählte Temperaturen statt. Nach dem Erreichen dieser Temperaturen schlossen sich unterschiedlich lange Haltezeiten an, so dass ausreichend Zeit für Diffusionsprozesse gegeben wurde. Im letzten Schritt wurden die Proben in Wasser abgeschreckt. Nach den Wärmebehandlungen wurden die Gefüge der Proben untersucht und die Phasen mittels Synchrotronstrahlung bestimmt. Eine Übersicht über die durchgeführten Wärmebehandlungen mit den beobachteten Phasen befindet sich in Tabelle 12.

Tabelle 12: Übersicht über die Temperaturen bei den durchgeführten Wärmebehandlungen zur Stabilisierung der β -Phase und die dabei entstandenen Phasen

Temperatur °C	Haltezeit			
	ohne	1 h	4 h	8 h
725	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
700	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$
675	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha'' + \beta$
650	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha'' + \beta$
625	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \beta$
600	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha'' + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$

Die Beschreibung der Wärmebehandlungen erfolgt exemplarisch an einer Probe, die von 800 °C auf 725 °C abgekühlt und dort gehalten wurde: Die Probe 800 °C-30min---725 °C-4h-WQ wurde zunächst oberhalb von T_{β} auf 800 °C erhitzt (in den vorgeheizten Ofen gestellt) und dort für 30 Minuten gehalten. Dann erfolgte eine langsame Abkühlung im Ofen auf 725 °C. Nach dem Erreichen dieser Temperatur erfolgte eine Haltezeit von 4 Stunden und im letzten Schritt die Wasserabschreckung (Diese Art der Probenbezeichnung wird auch in den folgenden Kapiteln verwendet).

Die Gefügebilder bestätigten die gewünschte Umsetzung der Strategie. Bei der Abkühlung von 800 °C kommt es beim Unterschreiten von T_{β} zur Bildung von α -Phase. Diese Umwandlung beginnt zunächst an den Korngrenzen und wächst von dort in die β -Körner hinein. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Anteil an α -Phase zu. Durch die Wasserabschreckung kommt es ohne zusätzliche Haltezeit bei allen Temperaturen zu einer martensitischen Umwandlung der β -Phase. Die martensitische Umwandlung ist bei 725 °C, 700 °C und 675 °C gut zu erkennen. Bei 650 °C, 625 °C und 600 °C ist der Anteil an α -Phase schon relativ hoch, so dass die Bereiche zwischen den Lamellen nur noch schwer zu erkennen sind (vergleiche dazu Abbildung 15). Eindeutiger sind hier die Ergebnisse der Phasenanalysen. Diese bestätigen grundsätzlich die Ergebnisse der vorherigen Untersuchungen: Mit abnehmender Temperatur bzw. längerer Haltezeit kommt es durch den *Element Partitioning Effekt* zu einer zunehmenden Anreicherung mit Niob (und auch Zirconium) in der β -Phase. Dadurch wird sowohl die β -Zelle als auch die α -Zelle nach der Abschreckung verzerrt und die Position der Peakschwerpunkte verändert sich. Die ursprünglichen Peakschultern separieren sich von den α -Peaks und sind deutlich als Peaks der α' -Phase zu erkennen (siehe Abbildung 14).

Die Ergebnisse der Phasenanalyse in Tabelle 12 zeigen auch, dass die Legierung bei 600 °C eine Haltezeit von ungefähr 4 Stunden benötigt, um die β -Phase ausreichend mit den β -Stabilisatoren anzureichern, so dass diese beim Abschrecken in Wasser metastabil eingefroren wird. Dies war bei den einfach wärmebehandelten Gussgefügen nicht reproduzierbar möglich. Verlängert man die Haltezeit auf 8 Stunden, so ist eine ausreichende Stabilisierung der β -Phase auch bei 625 °C möglich. Da bei 625 °C ein geringerer Anteil an α -Phase stabil ist als bei 600 °C, ist nach dem Abschrecken bei 625 °C entsprechend ein größerer Volumenanteil der β -Phase stabil. Bei den Phasenanalysen wurden zusätzlich dreiphasige Gefüge beobachtet. Die Wärmebehandlungen bei 650 °C und 675 °C haben dazu geführt, dass einzelne Bereiche ausreichend stabilisiert und beim Abschrecken nicht martensitisch umgewandelt wurden. Bei diesen Temperaturen verteilen sich die β -Stabilisatoren allerdings in einem noch größeren β -Volumen, so dass die Stabilisierung nicht für das ganze Gefüge ausreicht. Daher kommt es zu dem Gefüge bestehend aus α -, α' - und β -Phase. Die anderen Kombinationen aus Temperatur und Zeit führten größtenteils zu zweiphasigen α - und α' -Gefügen.

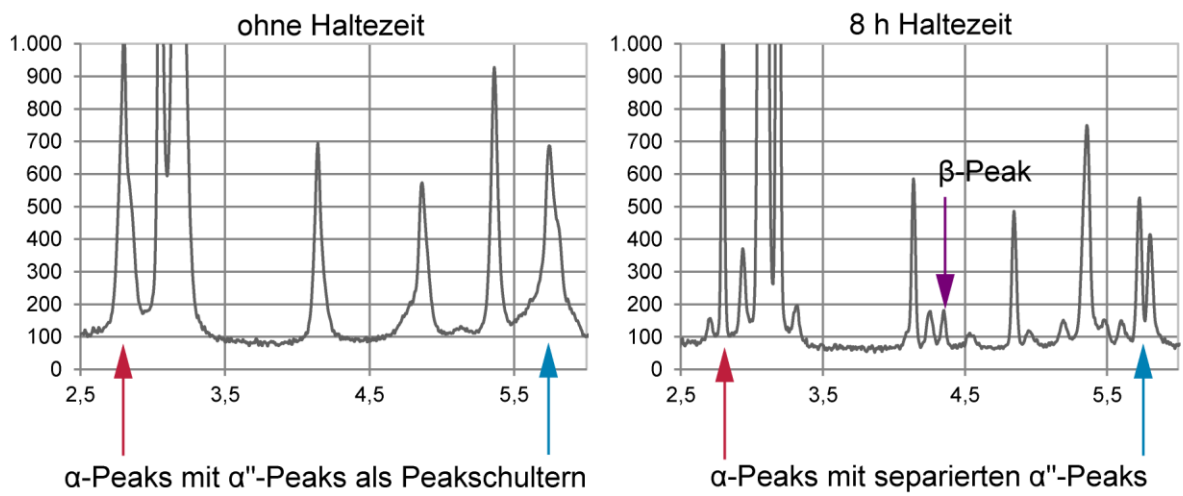
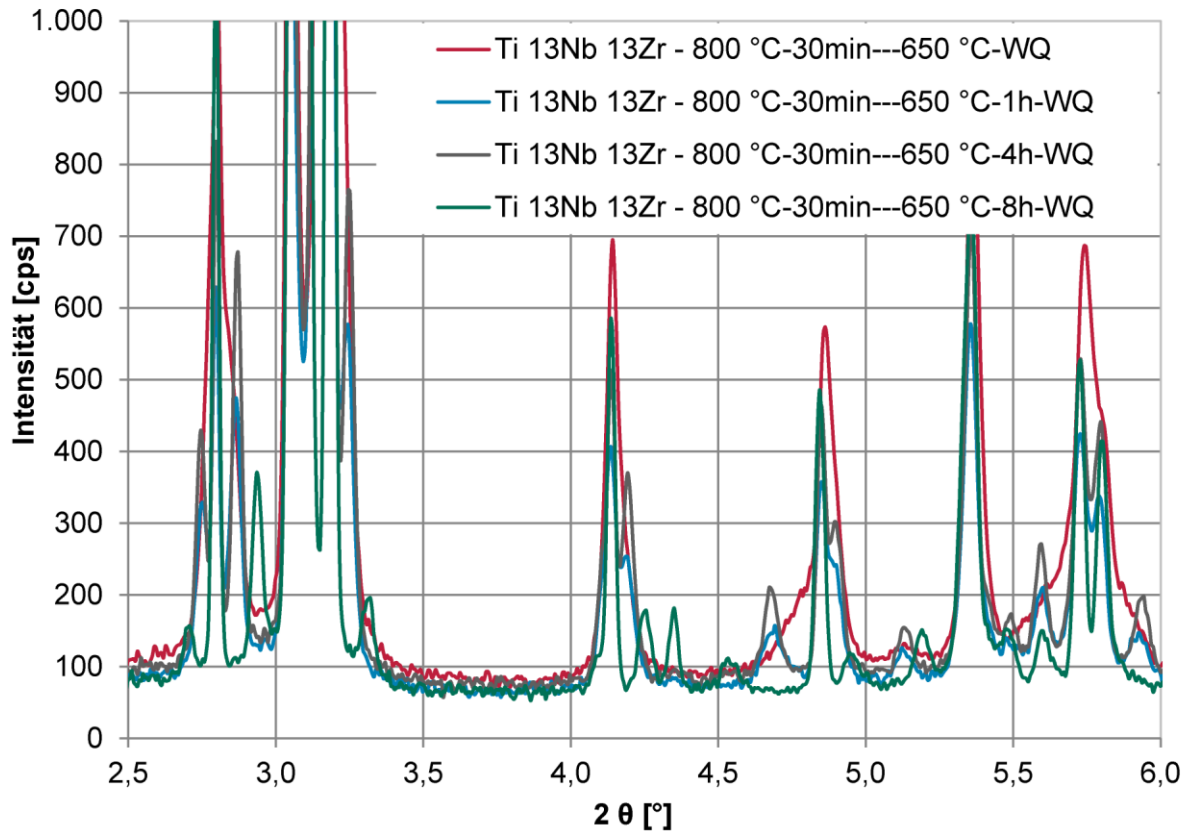


Abbildung 14: (oben) Vergleich der auftretenden Peaks bei einer Temperatur (650 °C). Durch die Haltezeit wird Diffusion ermöglicht, die Anreicherung mit Legierungselementen führt zu einer Verschiebung der Peakschwerpunkte. Zum besseren Vergleich sind die beiden Extreme einzeln dargestellt (unten).

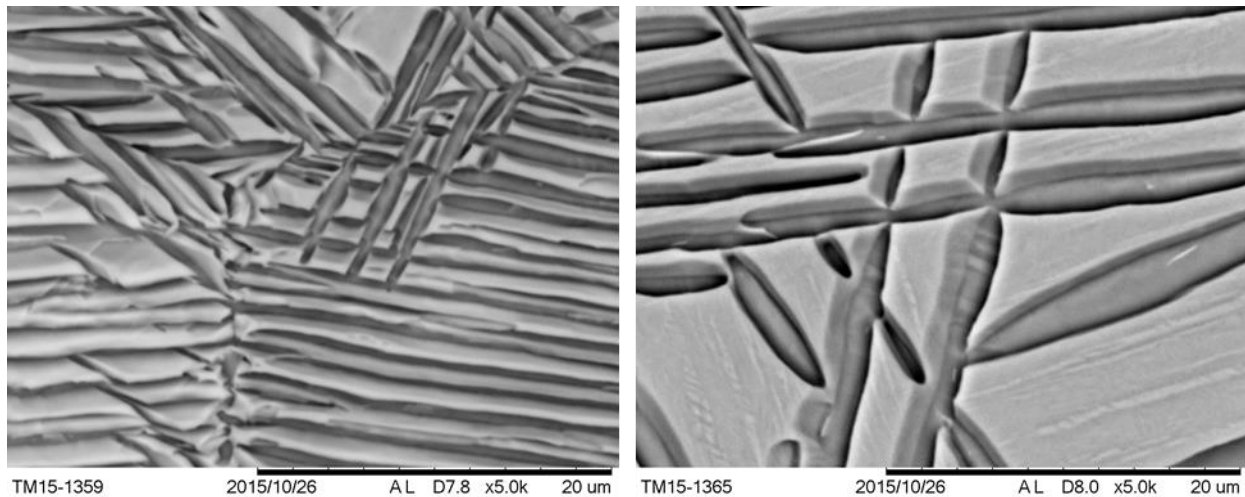


Abbildung 15: Elektronenmikroskopische Aufnahmen nach 8 Stunden Haltezeit und Wasserabschreckung bei 650 °C (links) und 700 °C (rechts). Im rechten Bild ist das Gefüge aus α -Lamellen und martensitischem Anteil erkennbar. Im linken Bild ist eine rein optische Aussage zu den Phasen nicht möglich, da die Zwischenräume zu klein sind.

3.2.3.1 Auswirkung des Element Partitioning Effekts

Die Wirkung des *Element Partitioning Effekts* soll in diesem Kapitel nach Wärmebehandlungen bei 650 °C dargestellt werden (siehe Probenreihe aus Kapitel 3.2.3). Wie bereits erwähnt, wurden die Wärmebehandlungen so konzipiert, dass die Legierungselemente Niob und Zirconium ausreichend Zeit zum diffundieren haben. Dabei diffundieren beide Legierungselemente (Niob allerdings stärker) aus der ausgeschiedenen α -Phase in die β -Phase und reichern sich in dieser an. Diese Aufkonzentrierung wurde mit EDX-Analysen gemessen und ebenfalls bei den Phasenanalysen beobachtet.

Die EDX-Analysen (siehe Abbildung 16, links) zeigen im Mapping eindeutig eine bläuliche Einfärbung⁶ der lamellaren Bereiche (zum Vergleich: Abbildung 16, rechts zeigt das entsprechende Topographiebild), was daraufhin deutet, dass in diesen Bereichen weniger Zirconium und vor allem weniger Niob vorhanden ist. Auch in den durchgeführten Punktmessungen ist die Wirkung des *Element Partitioning Effekts* messbar. So liegt der Anteil in Gewichtsprozent in dem markierten Bereich für Niob bei ungefähr 20% und für Zirconium bei ungefähr 15% (bei den 600 °C Proben wurde nach 8 Stunden ein maximaler Anteil von 20,5% Niob und 17% Zirconium gemessen, in den Lamellen fiel der Anteil beider Legierungselemente jeweils unter knapp 10%).

⁶ Die farbliche Kennzeichnung der Elemente bei den EDX-Analysen erfolgte immer auf dieselbe Weise: Titan in blau, Niob in rot und Zirconium in Gelb.

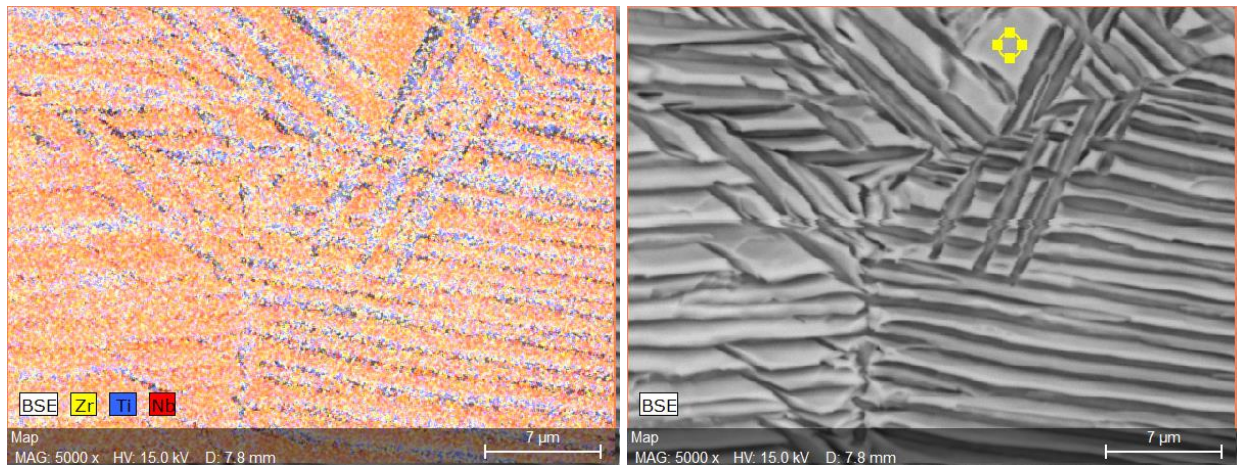


Abbildung 16: EDX-Untersuchungen an der Probe 800 °C-30min---650 °C-8h-WQ. Die bläuliche Einfärbung der lamellaren Bereiche zeigt den Element Partitioning Effekt der Wärmebehandlung. Niob und Zirkonium sind in die Zwischenbereiche diffundiert. Im rechten Bild wurde im gekennzeichneten Bereich eine Punktmessung durchgeführt: Niob 20%, Zirkonium 15%.

Die Aufkonzentrierung bewirkt eine messbare Veränderung der Gitterkonstanten der α'' -Phase. Mit zunehmendem Anteil der Legierungselemente vergrößert sich der Atomabstand in a-Richtung, während er in b-Richtung abnimmt. Bei der c-Richtung wurde keine messbare Veränderung des Gitterparameters festgestellt. Zum Vergleich sind die unterschiedlichen Gitterparameter der 650 °C-Serie in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: α'' -Gitterparameter der 650 °C-Serie

Probe	Gitterkonstanten α'' -Phase		
	a [nm]	b [nm]	c [nm]
800 °C-30min---650 °C-WQ	0,304	0,509	0,472
800 °C-30min---650 °C-1h-WQ	0,308	0,503	0,472
800 °C-30min---650 °C-4h-WQ	0,308	0,503	0,472
800 °C-30min---650 °C-8h-WQ	0,315	0,494	0,472

3.2.3.2 Untersuchung des Einflusses längerer Haltezeiten

Die Untersuchungen in Kapitel 3.2.3 haben gezeigt, dass mit längeren Haltezeiten eine Stabilisierung der β -Phase bei 625 °C möglich ist und dass diese in geringen Mengen auch bei 650 °C auftritt (siehe Tabelle 12). Aus diesem Grund wurden die Wärmebehandlungen zusätzlich mit Haltezeiten von 24 und 48 Stunden durchgeführt. Bei der Auswertung der Proben standen allerdings nur die Gefügebilder zur Verfügung und keine Phasenanalysen.

Die Gefüge zeigten keine Änderungen im Vergleich zu den Proben nach 8 Stunden, daher ist anzunehmen, dass es bei den auftretenden Phasen ebenfalls zu keiner Änderung gekommen ist. Besonders intensiv wurden die 650 °C Proben untersucht. Hier lag das Augenmerk auf den Zwischenbereichen der Lamellen und ob martensitische Strukturen zu erkennen waren. Dies war bei beiden Proben der Fall (siehe Abbildung 17 und Abbildung 18), demnach hat die verlängerte Haltezeit nicht zu einer vollständigen Stabilisierung der vorhandenen β -Phase geführt.

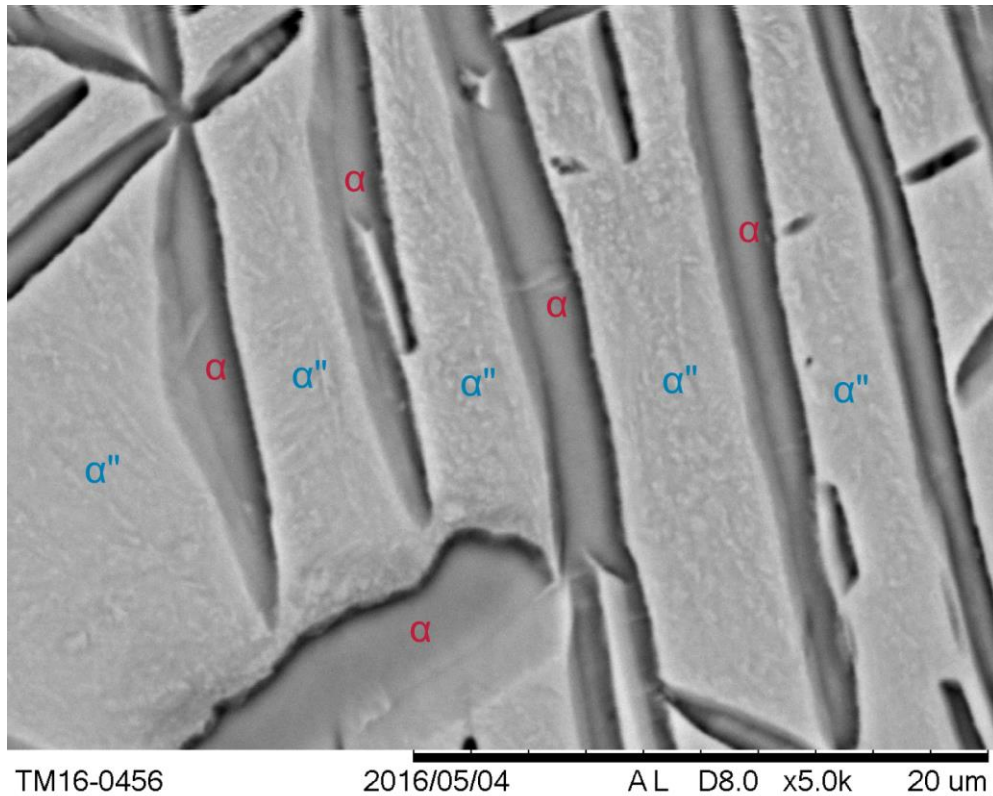


Abbildung 17: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 800 °C-30min---650 °C-24h-WQ. Zwischen den „lamellaren“ α -Ausscheidungen sind martensitische Strukturen zu erkennen.

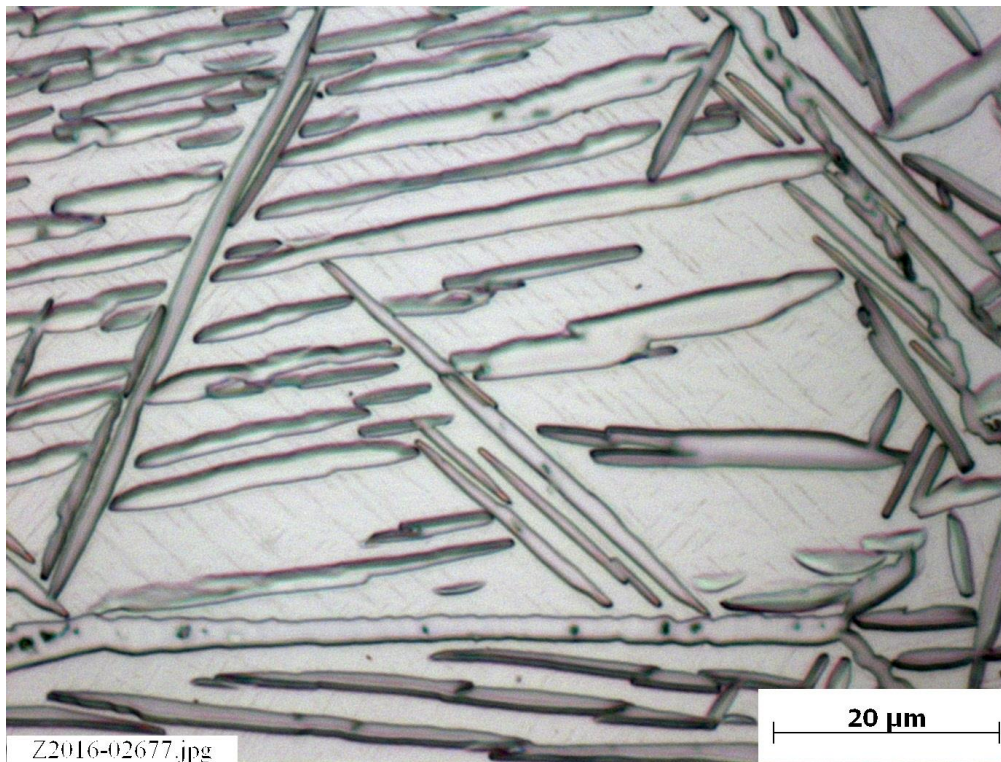


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe 800 °C-30min---650 °C-48h-WQ. Zwischen den α -Ausscheidungen sind martensitische Strukturen zu erkennen.

3.3 Ausscheidungswärmebehandlungen zur Erhöhung der Härte

Die Ergebnisse der vorherigen Kapitel zeigen, dass prinzipiell vier unterschiedliche Phasenzusammensetzungen nach einer Wasserabschreckung möglich sind:

- Einphasige, martensitische α'' -Gefüge nach Abschreckung von oberhalb T_{β}
- Zweiphasige Gefüge mit α - und α'' -Phase nach Abschreckung von Temperaturen zwischen 700 °C und T_{β}
- Dreiphasige Gefüge (α , α'' und β) nach Abschreckung von Temperaturen zwischen 650 °C und 675 °C
- Zweiphasige Gefüge mit α - und metastabiler β -Phase nach Abschreckung von 625 °C und 600 °C

Im Schaftbereich eines Implantates wird ein möglichst geringer E-Modul benötigt. Dies lässt sich durch die Verwendung eines möglichst großen β -Phasenanteils realisieren, wie er durch die Wärmebehandlungen bei 600 °C bzw. 625 °C eingestellt wurde. Im Kopfbereich des Implantates ist dagegen eine hohe Festigkeit bzw. Wechselfestigkeit wichtig, während die Steifigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Festigkeit metastabiler Zustände (Martensit und metastabile β -Phase) lässt sich durch Ausscheidungswärmebehandlungen erhöhen.

Dazu wurden zunächst, entsprechend der Ergebnisse, vier Temperaturen (600 °C, 625 °C, 650 °C und 700 °C) und zwei Haltezeiten (8 und 24 Stunden – 24 h nicht bei 700 °C) festgelegt, bei denen das „Grundgefüge“ eingestellt wurde. Die Wärmebehandlungen erfolgten wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Im zweiten Schritt wurden Wärmebehandlungen bei 300 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C und 450 °C durchgeführt. Als Haltezeit wurden 8 und 24 Stunden verwendet, die Abkühlung erfolgte an Luft. Die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen und Härtemessungen sind in den folgenden vier Kapiteln zusammengefasst. Phasenanalysen konnten auf Grund fehlender Messzeit nicht durchgeführt werden.

3.3.1 Ausscheidungswärmebehandlung am 600 °C-Grundgefüge

Das Grundgefüge bei 600 °C besteht aus lamellaren α -Ausscheidungen und metastabiler β -Phase und hat eine mittlere Härte von 220 HV10 bis 230 HV10 (abhängig von der Haltezeit). Durch die Wärmebehandlungen sollte ω -Phase oder α_s -Phase in der β -Phase ausgeschieden werden.

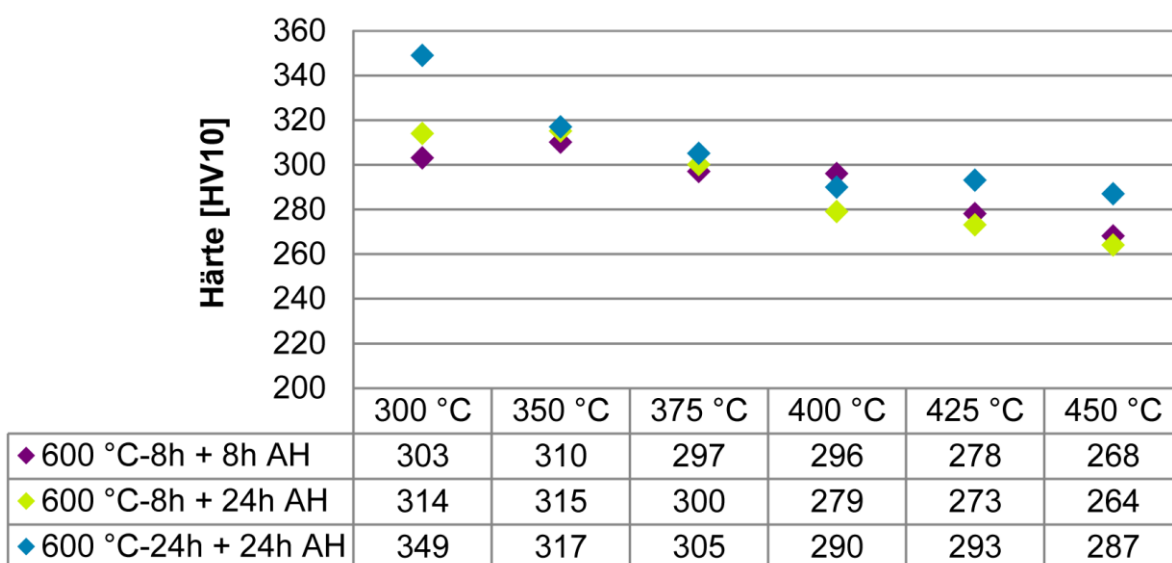


Abbildung 19: Ausscheidungswärmebehandlungen am 600 °C Grundgefüge. Aufgetragen ist die mittlere Härte in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Bei allen Kombinationen aus Temperatur und Haltezeit kommt es zu einer Zunahme der Härte (siehe Abbildung 19) im Vergleich zu der Härte des Grundgefüges. Die Härtezunahme fällt dabei bei den niedrigeren Temperaturen am höchsten aus und nimmt mit zunehmender Temperatur langsam ab. Die höchste Härte mit ungefähr 350 HV10 tritt bei der Kombination aus 24 Stunden Haltezeit beim Grundgefüge und 24 Stunden Haltezeit bei der Ausscheidungswärmebehandlung auf. Eine Phasenanalyse wurde, wie bereits erwähnt, nicht durchgeführt, daher ist nicht vollständig auszuschließen, dass bei den niedrigeren Temperaturen ω -Phase entstanden ist. Dagegen

spricht allerdings, dass dann deutlich größere Härtezunahmen zu erwarten wären (vergleiche dazu (65)). Außerdem sind feine Linien im Gefüge erkennbar, die mit zunehmender Temperatur ausgeprägter werden und zu feinen Nadeln werden (siehe Abbildung 20). Dies spricht für die Ausscheidung von α_s -Phase.

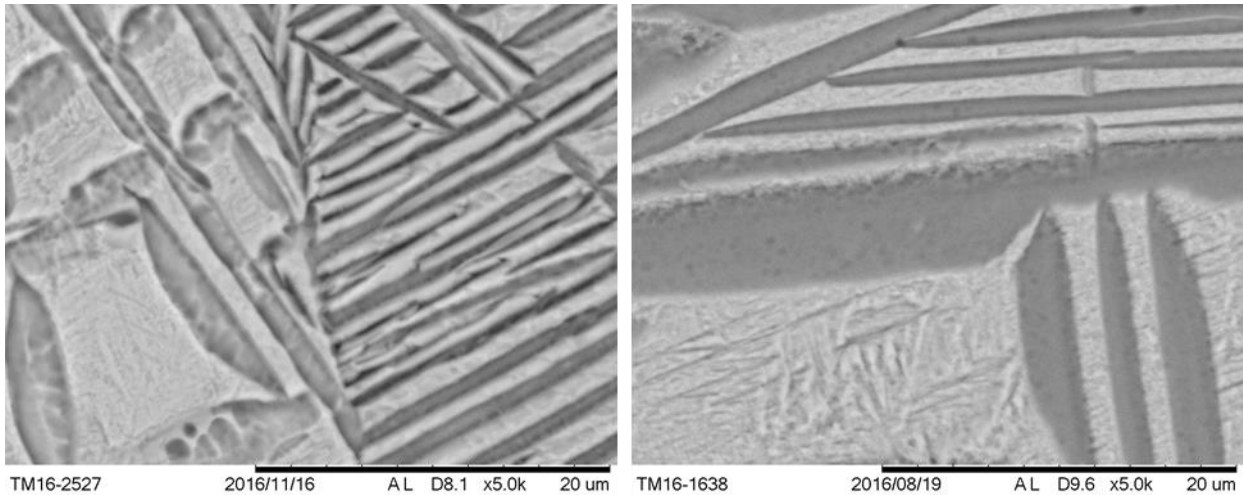


Abbildung 20: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben 800 °C-30min---600 °C-8h-WQ + 300 °C-8h-AC (link) und +450 °C-24h-AC (rechts).

3.3.2 Ausscheidungswärmebehandlung am 625 °C-Grundgefüge

Das bei 625 °C eingestellte Grundgefüge besteht ebenfalls aus α -Phase und metastabiler β -Phase, allerdings ist auf Grund der höheren Temperatur der Anteil an α -Phase geringer als bei 600 °C, das heißt, es steht mehr β -Phase zur Verfügung, die durch eine Ausscheidungswärmebehandlung verfestigt werden kann. Dadurch verteilen sich aber auch die β -Stabilisatoren auf ein größeres Volumen, so dass die lokale Konzentration geringer ausfällt als bei 600 °C. Daher ist die Wahrscheinlichkeit für die Ausscheidung von ω -Phase ebenfalls geringer. Die mittlere Härte des 625 °C Grundgefüges liegt zwischen 210 HV10 und 230 HV10.

Durch die zweite Wärmebehandlung kommt es zu einem Anstieg der Härte bei allen Kombinationen (siehe Abbildung 21). Auch bei dieser Probenreihe kommt es zu einer Abnahme der Härte mit zunehmender Temperatur. Die höchste Härte mit ungefähr 340 HV10 wurde nach Wärmebehandlungen bei 350 °C erreicht, aber auch bei 450 °C ließen sich noch Härten von über 280 HV10 erzielen. Im Gefüge sind bei den niedrigen Temperaturen ebenfalls zunächst nur sehr feine Linien zu erkennen. Diese wachsen mit zunehmender Temperatur und Haltezeit zu feinen α_s -Nadeln.

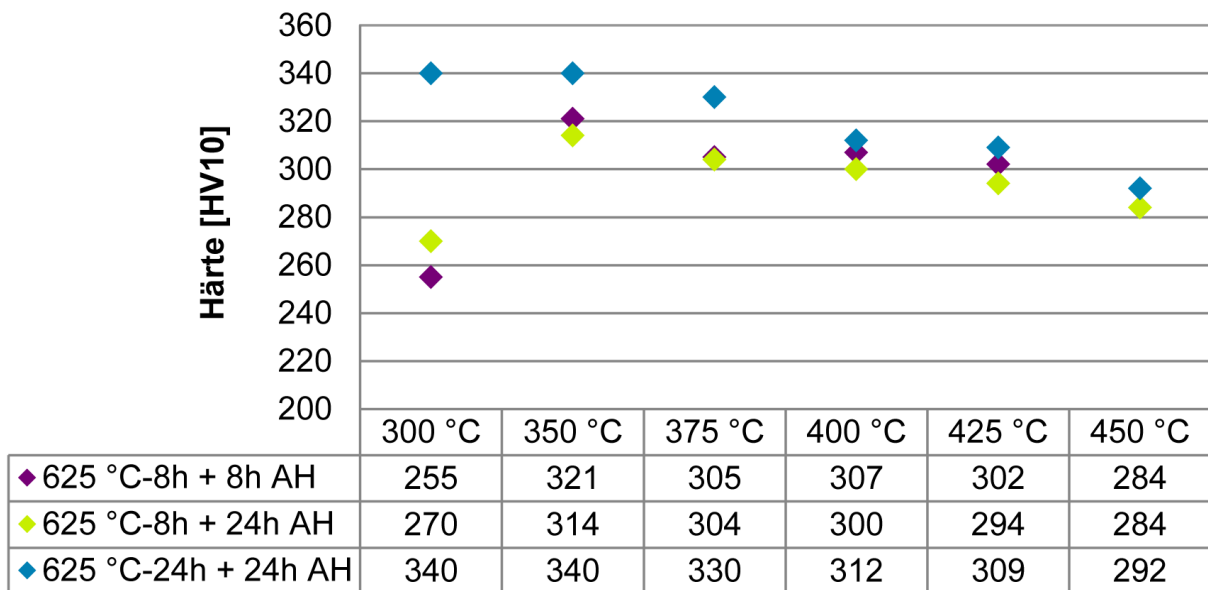


Abbildung 21: Ausscheidungswärmebehandlungen am 625 °C Grundgefüge. Aufgetragen ist die mittlere Härte in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

3.3.3 Ausscheidungswärmebehandlung am 650 °C-Grundgefüge

Das 650 °C Grundgefüge ist dreiphasig. Durch die Ausscheidungswärmebehandlungen können sowohl die α -Phase als auch die kleinen Anteile an β -Phase verfestigt werden. Die mittlere Härte des Grundgefüges liegt zwischen 210 HV10 und 230 HV10.

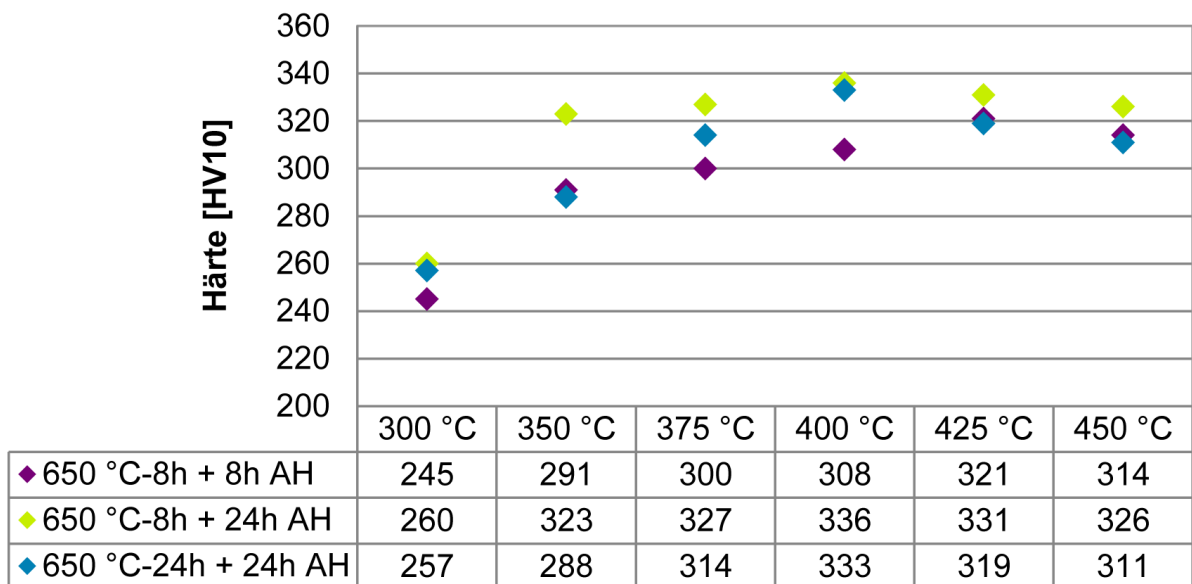


Abbildung 22: Ausscheidungswärmebehandlungen am 650 °C Grundgefüge. Aufgetragen ist die mittlere Härte in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Die Härtemessungen zeigen eine Verschiebung des Härtemaximums zu höheren Temperaturen. Dies liegt daran, dass nicht mehr in erster Linie die β -Phase verfestigt wird, sondern die α'' -Phase. Dies geschieht durch die punktförmige Ausscheidung von α_s -Phase entlang der Martensitplatten, allerdings erst bei s höheren Temperaturen. Die höchsten Härten von bis zu 330 HV10 werden nach Wärmebehandlungen bei 400 °C und 425 °C erreicht.

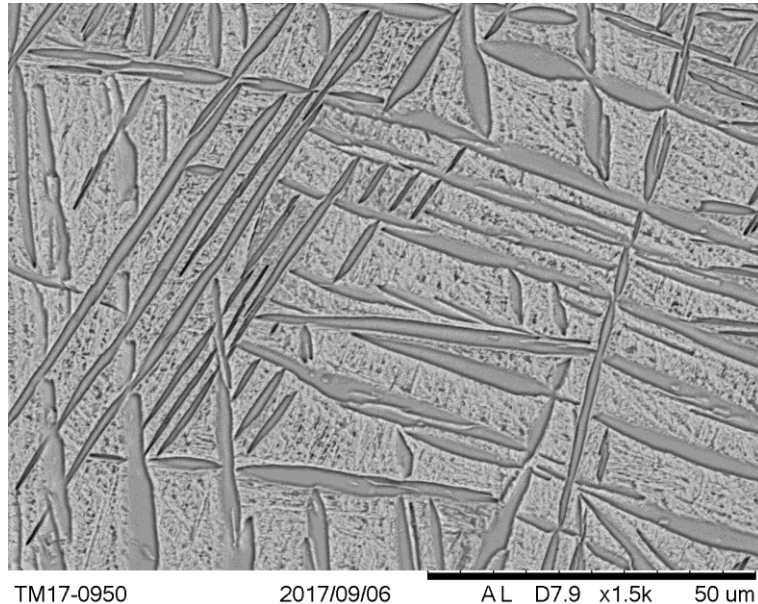


Abbildung 23: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 800 °C-30min---650 °C-8h-WQ + 425 °C-8h-AC. Durch die zweite Wärmebehandlung hat sich feine α -Phase entlang der Martensitplatten ausgeschieden.

3.3.4 Ausscheidungswärmebehandlung am 700 °C-Grundgefüge

Das 700 °C Grundgefüge besteht aus α -Phase und α'' -Martensit. Die mittlere Härte liegt bei 225 HV10. Bei dieser Serie wurde das Grundgefüge nur mit 8 Stunden Haltezeit eingestellt, da davon ausgegangen wurde, dass i) bei der höheren Temperatur in 8 Stunden alle Diffusionsprozesse ablaufen können und ii) längere Haltezeiten nur zu einem vermehrten Oxidschichtwachstum und α -case führen.

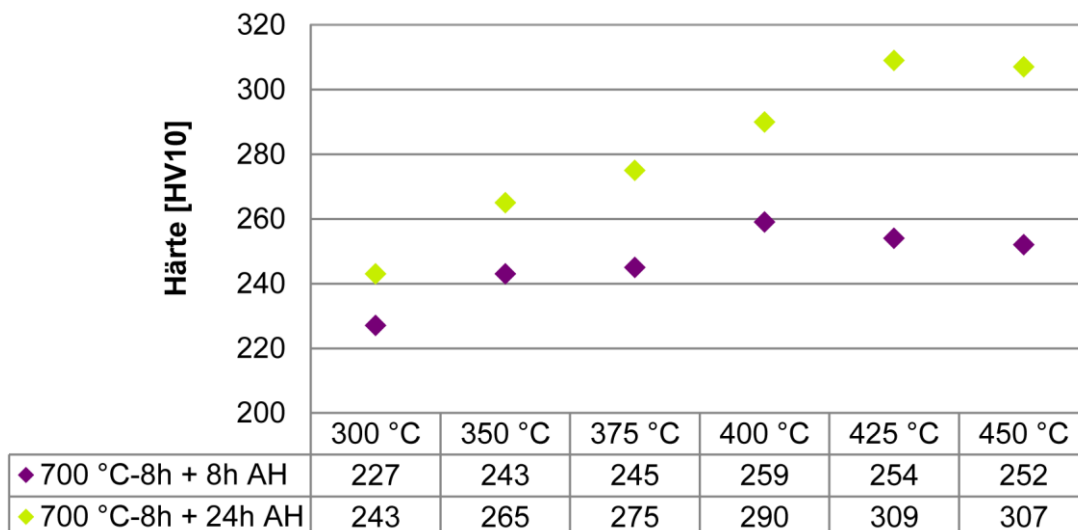


Abbildung 24: Ausscheidungswärmebehandlungen am 700 °C Grundgefüge. Aufgetragen ist die mittlere Härte in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Die Ausscheidungswärmebehandlungen zeigen bei 8 Stunden Haltezeit nur eine geringe Zunahme der Härte. Erst die längere Haltezeit mit 24 Stunden zeigt eine deutliche Zunahme der Härte. Das Härtemaximum ist bei dieser Reihe ebenfalls zu den höheren Temperaturen verschoben, da die Verfestigung durch die Ausscheidung von α -Phase zwischen den Martensitplatten geschieht. Die höchste Härte mit ungefähr 310 HV10 wurde nach Auslagerung für 24 Stunden bei 425 °C gemessen. Eine Optimierung der Härte durch die Verwendung von kürzeren Haltezeiten bei höheren Temperaturen scheint nicht sinnvoll, da es bei ungefähr 500 °C nicht mehr zur einfachen Ausscheidung von α -Phase kommen dürfte, sondern dann eine teilweise Umwandlung der α' -Phase in α - und β -Phase zu erwarten ist (vergleiche Kapitel 3.2.2).

3.3.5 Zusammenfassung der Ausscheidungswärmebehandlungen

Die Ausscheidungswärmebehandlungen haben bei allen Grundgefügen zu einer Erhöhung der Härte geführt. Die höchsten Härten wurden dabei bei den ($\alpha+\beta$)-Gefügen erreicht (800 °C-30min--600 °C-24h-WQ + 300 °C-24h-AC \rightarrow 349 HV10 & 800 °C-30min--625 °C-24h-WQ + 350 °C-24h-AC \rightarrow 340 HV10), aber auch die Verfestigung des Martensits durch die Ausscheidung von α -Phase hat zu Härten über 300 HV10 geführt (800 °C-30min--650 °C-8h-WQ + 400 °C-24h-AC \rightarrow 336 HV10 & 800 °C-30min--700 °C-8h-WQ + 425 °C-24h-AC \rightarrow 309 HV10). Die Zugfestigkeiten von Titanlegierungen entsprechen ungefähr dem dreifachen der Härte in HV10 (90), dementsprechend dürften alle eingestellten Gefüge eine Zugfestigkeit von über 900 N/mm² aufweisen. Für die Anwendung als Implantat ist allerdings nicht nur die reine Zugfestigkeit wichtig, sondern vor allem die Wechselfestigkeit, also das Verhalten unter wechselnder Last.

3.4 Umformung – Thermomechanische Untersuchungen

Alle bisher beschriebenen Voruntersuchungen fanden an gegossenem Material statt, Implantatwerkstoffe werden aber in der Regel vor dem Einstellen des Gefüges umgeformt. Die Umformbarkeit der Legierung Ti 13Nb 13Zr wurde in den folgenden Kapiteln untersucht. Außerdem wurden über die thermomechanischen Prozesse unterschiedliche Gefüge eingestellt und die mechanischen Eigenschaften untersucht.

3.4.1 Stauchen

Bei den Stauchversuchen wurde die allgemeine Umformbarkeit der Legierung Ti 13Nb 13Zr untersucht und wie sich die unterschiedlichen Temperaturen auf die Gefügeausbildung auswirken. Die Stauchversuche fanden bei Temperaturen zwischen 650 °C und 800 °C statt (siehe Tabelle 14). Bei jeder Temperatur wurden drei Proben gestaucht. Eine Probe wurde im längs- und querschliff angesehen, die anderen beiden Proben wurden in der Mitte getrennt und wärmebehandelt, bevor sie untersucht wurden. Durch den Versuchsaufbau sind nach dem Stauchen nur langsame Abkühlungen innerhalb des Ofens möglich. Dadurch geht bereits ein Großteil der eingebrachten Verformungsenergie in Form von Erholungs- und Rekristallisationvorgängen „verloren“, so dass zum Einen kein reines verformtes Gefüge zur Untersuchung zur Verfügung steht und zum Anderen keine „echten“ Rekristallisationsversuche bei einer bestimmten Temperatur möglich sind.

Die Stauchtemperaturen decken einen großen Bereich vom zweiphasigen Gebiet bis zum einphasigen β -Gebiet oberhalb von T_β ab. Die durchgeführten Voruntersuchungen haben gezeigt, dass T_β zwischen 725 °C und 750 °C liegen muss. Für globulare Gefüge muss die Umformung unterhalb von T_β stattfinden. Bei Umformungen ober T_β sind Gefüge mit lamellarem Charakter zu erwarten. Die anschließenden Wärmebehandlungen wurden entsprechend der Voruntersuchungen ausgewählt.

Die Fließspannungen liegen bei maximal 379 N/mm² (650 °C), bei 775 °C wurde eine Fließspannung von 117 N/mm² berechnet. Bei allen Temperaturen erfolgte eine vollständige Umformung der Proben und bei keiner Probe wurden Risse am Probenumfang oder im Schliff beobachtet. Allerdings sind die Proben bei 650 °C und 675 °C etwas ungleichmäßig verformt.

Tabelle 14: Übersicht über die durchgeführten Stauchversuche

Temperatur	Fließspannung	Oberfläche	WB-Versuche
650 °C	370 N/mm ² - 379 N/mm ²	keine Risse an der Oberfläche erkennbar	
675 °C	332 N/mm ² - 343 N/mm ²		
700 °C	225 N/mm ² - 251 N/mm ²		600 °C-8h-WQ
725 °C	195 N/mm ² - 210 N/mm ²		625 °C-8h-WQ
750 °C	161 N/mm ² - 170 N/mm ²		675 °C-8h-WQ
775 °C *	117 N/mm ² - 162 N/mm ²		700 °C-8h-WQ
800 °C	141 N/mm ² - 150 N/mm ²		

* bei 775 °C wurden keine Wärmebehandlungen bei 675 °C und 700 °C durchgeführt

An den gestauchten Proben wurden Phasenanalysen mittels Synchrotronstrahlung durchgeführt. Durch die langsame Abkühlung sind alle Proben zweiphasig ($\alpha+\beta$) und die durchgängigen feinen Beugungsringe deuten darauf hin, dass es bei allen Proben zu einer Rekristallisation gekommen ist. Dies wird durch die Gefüge bestätigt. Die 650 °C und 675 °C Proben sind fein globular rekristallisiert, ebenso die 700 °C Probe, jedoch sind bei dieser Temperatur vereinzelt α -Körner zu länglichen Strukturen zusammengewachsen (siehe Abbildung 25). Die 725 °C Probe liegt in einem Übergangsbereich zwischen globularen und lamellaren Gefügen und weist beide Bestandteile auf. Dabei sind die gestauchten (ehemaligen?) β -Körner zu erkennen, in denen sich mit einer Vorzugsrichtung globulare und lamellare α -Körner gebildet haben. Bei den drei höchsten Temperaturen (750 °C, 775 °C und 800 °C) sind ebenfalls die gestauchten β -Körner zu erkennen (siehe Abbildung 26). Beim Abkühlen hat sich innerhalb der Körner eine Art grob-lamellares Gefüge ausgebildet und ein Saum aus α -Phase auf den Korngrenzen. Bei niedrigeren Temperaturen hat sich in den Zwischenbereichen feine sekundäre α_s -Phase gebildet (vergleiche Kapitel 3.2, Abbildung 10).

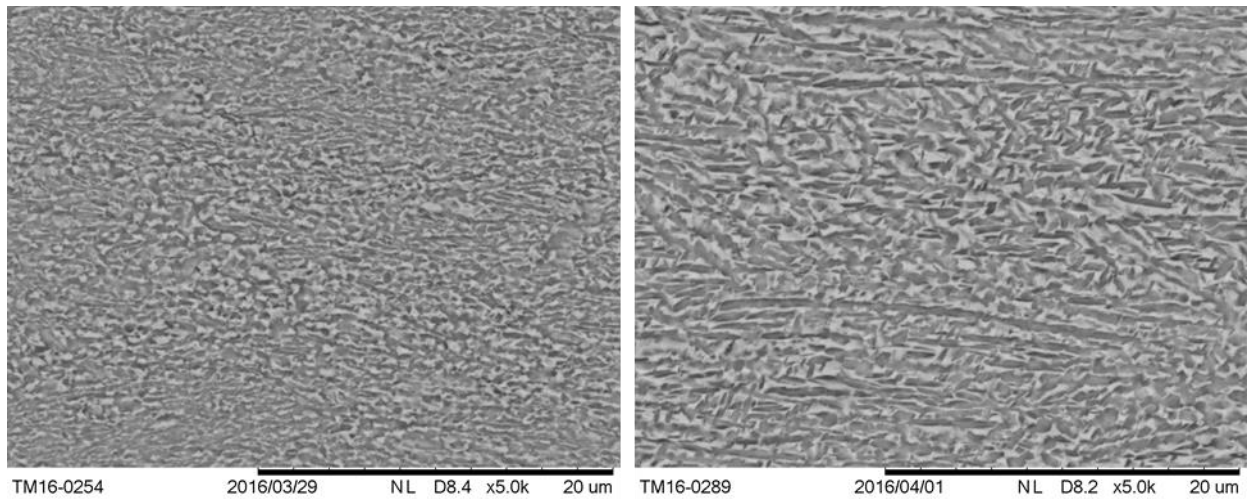


Abbildung 25: Elektronenmikroskopische Aufnahmen gestauchter Proben: 650 °C (links) und 700 °C (rechts).

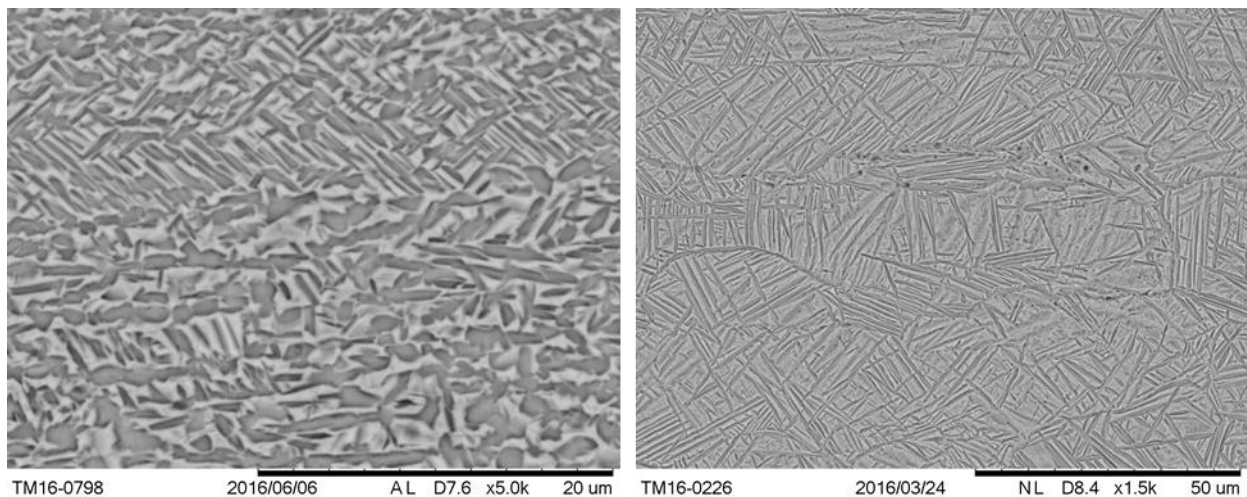


Abbildung 26: Elektronenmikroskopische Aufnahmen gestauchter Proben: 725 °C (links) und 775 °C (rechts).

Wärmebehandlungen

Die Veränderungen an den gestauchten Proben durch die durchgeführten Wärmebehandlungen werden im Folgenden kurz zusammengefasst: Der Anteil an α -Phase hat sich durch die Wärmebehandlungen mit zunehmender Temperatur entsprechend dem jeweiligen Phasengleichgewicht verringert. Durch die Wasserabschreckung kam es, unabhängig von der zuvor verwendeten Stauchtemperatur, bei 600 °C und 625 °C immer zu einer ausreichenden Stabilisierung der β -Phase, die beim Abschrecken metastabil eingefroren wurde. Die Wärmebehandlungen bei 675 °C und 700 °C führten zu Gefügen aus α - und α'' -Phase.

Stauchtemperatur: 750 °C, 775 °C und 800 °C

Die sekundären α -Ausscheidungen lösen sich zuerst auf. Bei 600 °C und 625 °C wachsen einige der schmalen Lamellen zusammen, so dass insgesamt ein grob-lamellares Gefüge aus α - und

β -Phase entsteht. Bei 675 °C und 700 °C nimmt der Anteil an α -Phase erkennbar ab (siehe Abbildung 27).

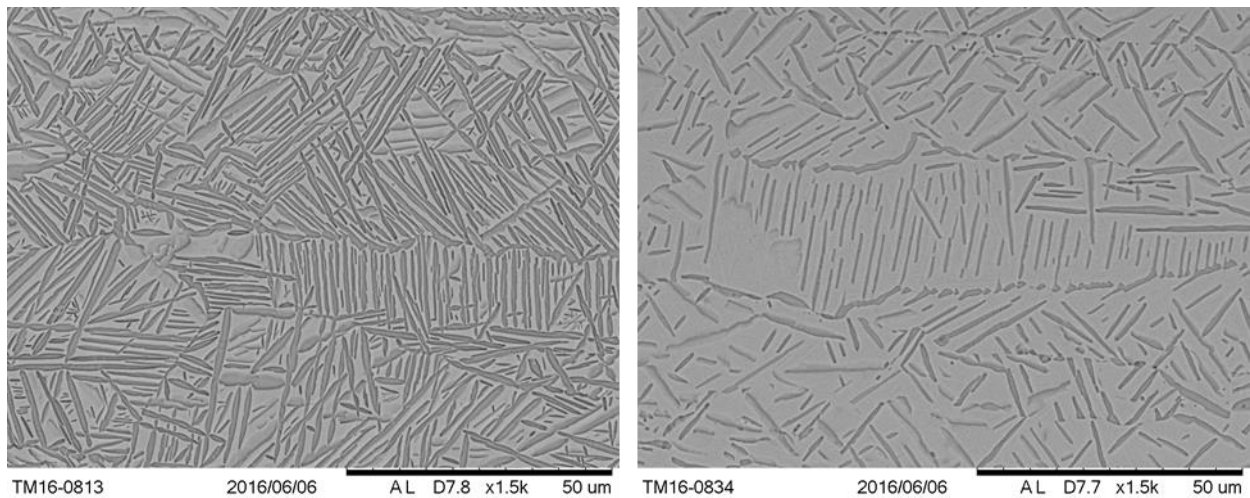


Abbildung 27: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der bei 800 °C gestauchten Proben mit Wärmebehandlungen bei 625 °C-8h-WQ (links) und 700 °C-8h-WQ (rechts).

Stauchttemperatur: 725 °C

Wie bereits nach dem Stauchen beschrieben, liegt das Gefüge in einem Übergangsbereich zwischen lamellaren und globularen Gefüge, bei dem beide Anteile gleichermaßen vorhanden sind. Die Wärmebehandlung bei 600 °C ändert daran nichts. Bei 625 °C und 675 °C löst sich zunächst die längliche, lamellenartige und die feine globulare α -Phase auf, während nach der Wärmebehandlung bei 700 °C hauptsächlich größere globulare α -Bereiche übrig bleiben.

Stauchttemperatur: 650 °C, 675 °C und 700 °C

Bei allen Stauchttemperaturen kommt es durch die Wärmebehandlungen grundsätzlich zu ähnlichen Veränderungen. Es bildet sich bei der jeweiligen Temperatur ein Gleichgewicht zwischen der Auflösung kleinerer α -Bereiche und einem leichten Wachstum der etwas größeren globularen α -Körner. Bei 600 °C beträgt die Größe der α -Körner etwa 2 μm . Dagegen hat sich bei 700 °C ein Großteil der globularen α -Körner aufgelöst und nur noch die größeren α -Körner sind vorhanden (Größe ungefähr 1-3 μm). Zwischen den globularen α -Körner sind an vielen Stellen feine (ehemalige) β -Korngrenzen zu erkennen (siehe Abbildung 28).

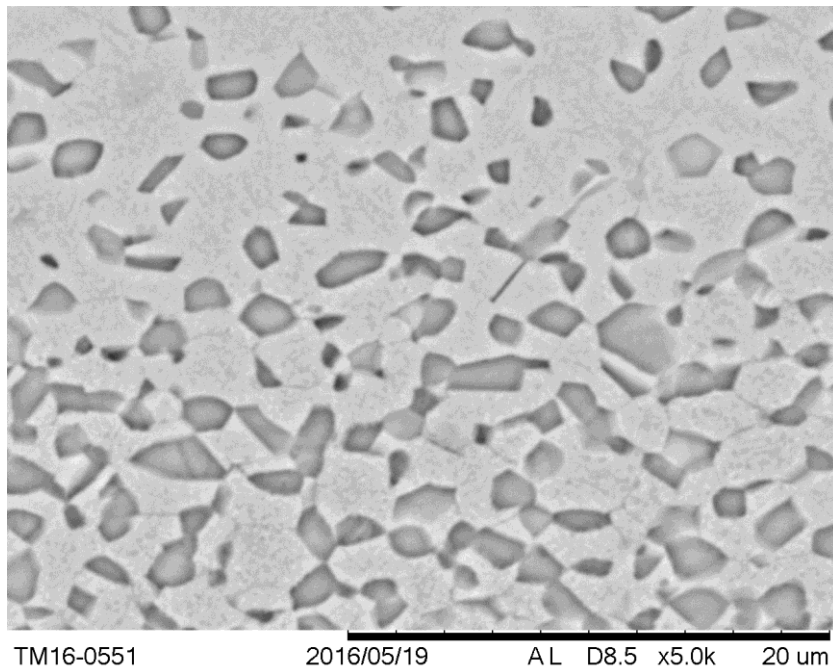


Abbildung 28: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Stauchprobe bei 650 °C mit anschließender Wärmebehandlung bei 675 °C für 8 Stunden und Wasserabschreckung. Das Gefüge besteht aus globularer α -Phase und α' -Martensit. Zwischen den globularen Ausscheidungen sind teilweise die ehemaligen β -Korngrenzen erkennbar.

Die Kombination aus Stauchen bei 650 °C und die Wärmebehandlung bei 600 °C führte teilweise zu einem Zusammenwachsen der globularen α -Körner, wie es bereits bei der 700 °C Stauchprobe beobachtet wurde. Außerdem scheinen die globularen α -Körner bei den 650 °C Stauchproben sich zunächst zeilenförmig angeordnet zu haben. Dies wird insbesondere bei der 700 °C Wärmebehandlung im Gefüge sichtbar, wenn sich die weniger stark stabilisierten Bereiche (die sich zeitlich später gebildet haben) aufgelöst haben.

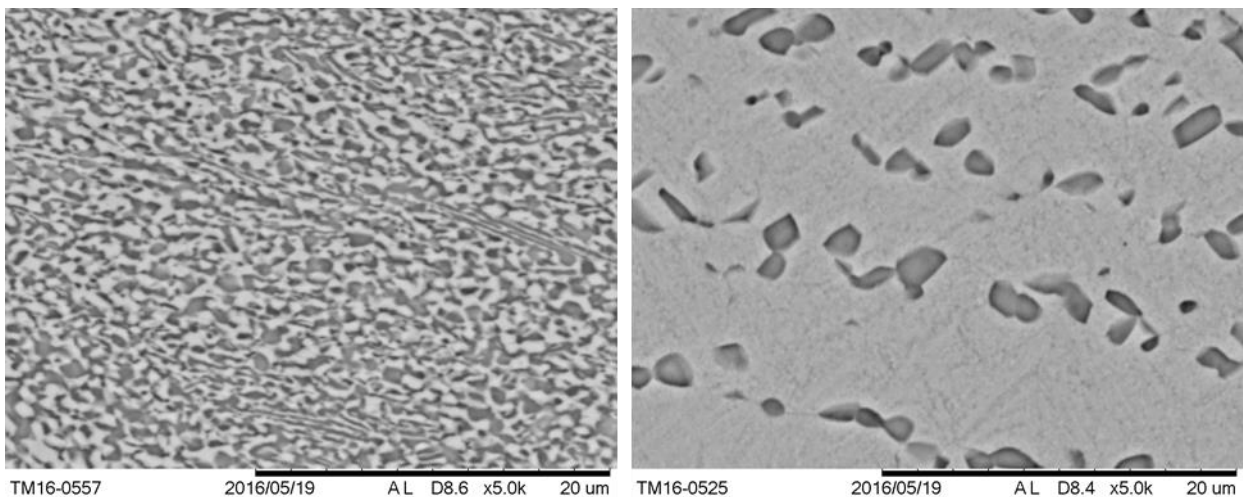


Abbildung 29: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Stauchproben der 650 °C-Serie. Fein globulares Gefüge bei dem teilweise die Ausscheidungen durch die Wärmebehandlung bei 600 °C zusammengewachsen sind (links). Im rechten Bild erkennt man die zeilenförmige Anordnung der globularen Ausscheidungen nach der Wärmebehandlung bei 700 °C.

Tabelle 15: Übersicht über die Ergebnisse vom Stauchen und den anschließenden Wärmebehandlungen

Gestaucht bei: 750 °C, 775 °C und 800 °C	
Gefüge: gestauchte β -Körner, grob-lamellare α -Phase, feine sekundäre α -Ausscheidungen, teilweise α -Saum auf den Korngrenzen	
Wärmebehandlung	Gefüge
600 °C-8h-WQ	die sekundäre α -Phase hat sich aufgelöst, die Zwischenbereiche wurden ausreichend stabilisiert \rightarrow metastabile β -Phase
625 °C-8h-WQ	wie 600 °C mit geringerem Anteil an α -Phase (Abbildung 27, links)
675 °C-8h-WQ	Anteil an α -Phase geringer als bei 625 °C, β -Phase scheint vollständig martensitisch umgeklappt zu sein
700 °C-8h-WQ	geringer Anteil an breiten α -Lamellen, Martensit (Abbildung 27, rechts)
Gestaucht bei: 725 °C	
Gefüge: teilweise gestauchte β -Körner erkennbar, Mischung aus lamellaren und globularen Ausscheidungen	
Wärmebehandlung	Gefüge
600 °C-8h-WQ	keine größeren Änderungen zur gestauchten Probe erkennbar
625 °C-8h-WQ	kleinere α -Körner (lamellare und globulare) lösen sich auf und einige
675 °C-8h-WQ	größere sind gewachsen. Das Gefüge zeigt immer noch eine Mischung aus lamellaren und globularen α -Körnern
700 °C-8h-WQ	der größte Teil der lamellaren α -Körnern hat sich aufgelöst, hauptsächlich größere der globularen α -Körner sind noch vorhanden
Gestaucht bei: 650 °C, 675 °C und 700 °C	
Gefüge: globulare Gefüge	
Wärmebehandlung	Gefüge
600 °C-8h-WQ	globulare Gefüge bleiben durch die Wärmebehandlungen bestehen, mit
625 °C-8h-WQ	zunehmender Temperatur werden einige der kleineren α -Körner aufge-
675 °C-8h-WQ	löst, während ein Teil der α -Körner wächst; bei 650 °C (Stauchen)
700 °C-8h-WQ	kommt es zum Zusammenwachsen der α -Körner bei 600 °C und eine zeilenförmige Anordnung ist zu erkennen (insbesondere nach WB bei 700 °C)

3.4.2 Walzen

Mit den verwendeten Proben wurde ein maximaler Umformgrad von ungefähr $\varphi = 1$ erreicht. Zusätzlich ermöglichte der Versuchsaufbau eine schnelle Abkühlung nach der Umformung. Die Probenabmessungen bei industriellen Anwendungen sind dagegen deutlich größer. Dadurch können einerseits größere Umformgrade erreicht werden, andererseits dauern Temperaturveränderungen des Materials (Aufheizen, Abkühlen) deutlich länger. Um diesem Aspekt Rechnung zu tragen, wurden bei den Untersuchungen auch die verschiedenen Abkühlbedingungen variiert. Insgesamt wurden folgende Einflussfaktoren bei den Walzversuchen untersucht:

- Umformtemperatur / Ofentemperatur (Temperatur der Probe im Ofen)
- Aufheizzeit / Vorwärmzeit
- Einfluss der Zustellung / Anzahl der Stiche
- Einfluss von Temperatur und Zeit beim Zwischenglühen
- Abkühlgeschwindigkeit

Zunächst wurden an den gewalzten Platten verschiedene Rekristallisationswärme-behandlungen (zwischen 625 °C und 800 °C) und Ausscheidungswärmebehandlungen (zwischen 300 °C und 500 °C) durchgeführt, um den Temperatureinfluss zu untersuchen und um verschiedene Gefüge einzustellen. Diese Wärmebehandlungen und Untersuchungen fanden dabei auch an den nicht „optimal“ gewalzten Gefügen statt, halfen aber beim grundlegenden Verständnis der Legierung Ti 13Nb 13Zr. Die verwendeten Temperaturen und Haltezeiten orientierten sich dabei an den Ergebnissen der Voruntersuchungen.

Die Voruntersuchungen hatten gezeigt, dass die Legierung Ti 13Nb 13Zr keine metastabile β -Legierung ist. Um dennoch die Ziele des Projektantrages umzusetzen (für den Schaft Gefüge mit möglichst niedrigem E-Modul und für den Kopf möglichst hohe Festigkeit), sollte daher ein Gefüge eingestellt werden, dass i) einen möglichst großen Anteil an β -Phase besitzt, ii) dessen Gefüge sich durch eine Ausscheidungswärmebehandlung verfestigen lässt und iii) eine möglichst hohe Dauerfestigkeit für die Anwendung als Implantat besitzt. Globulare Gefüge besitzen in der Regel eine gute Dauerfestigkeit (2). Wird das Gefüge bei 625 °C eingestellt, so lässt sich bei der Legierung Ti 13Nb 13Zr ein maximaler Anteil β -Phase metastabil einfrieren und durch einen weiteren Wärmebehandlungsschritt durch die Ausscheidung von α_s -Phase verfestigen.

Die Herstellung globularer ($\alpha+\beta$)-Gefüge ist im Vergleich zu lamellaren Gefügen aufwendiger. Bei lamellaren Gefügen findet der letzte Schritt, das Glühen, unabhängig von der vorangegangenen Umformung oberhalb von T_β statt. Dabei werden bei einer geeigneten Temperatur die β -Körner rekristallisiert und über die Abkühlgeschwindigkeit wird die Lamellengröße beeinflusst. Bei globularen Gefügen muss dagegen die Umformung im Zweiphasengebiet erfolgen, so dass sich bei

der Rekristallisation fein verteilte globulare α -Körner im Gefüge bilden können. Die Ergebnisse der Stauchversuche haben gezeigt, dass bei der Umformung im Temperaturbereich zwischen 650 °C und 700 °C globulare Gefüge entstehen. Daher wurde als Ausgangstemperatur für die Walzversuche 700 °C gewählt. Neben der Herstellung globularer Gefüge wurden auch andere Gefüge (lamellar, vollmartensitisch, ...) hergestellt und untersucht. Die mechanischen Eigenschaften (insbesondere bei den durch Ausscheidungswärmebehandlungen verfestigten Gefügen) wurden dabei grundsätzlich durch Härtemessungen überprüft (siehe Kapitel 3.5.1), zusätzlich wurden aber auch Zugproben hergestellt, um die Annahmen bezüglich des E-Moduls zu überprüfen (siehe Kapitel 3.5.2). Ein Teil der Walzversuche (Walzen bei Raumtemperatur und oberhalb von T_{β}) wurden zusammen mit Herrn Nils Holzapfel im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt (91).

Auf Grund der großen Probenanzahl wird darauf verzichtet, sämtliche Versuch (bestehend aus Walzen und Wärmebehandlung) darzustellen. Stattdessen sollen im Folgenden die zentralen Erkenntnisse der thermomechanischen Umformung an der Legierung Ti 13Nb 13Zr zusammengefasst werden und Kombinationen, die zu guten Ergebnissen geführt haben, beschrieben werden. Eine Übersicht dazu befindet sich in Tabelle 16 und Tabelle 17.

Das zum Walzen verwendete Material hatte ein fein-lamellares Ausgangsgefüge. Die durchgeführten Phasenanalysen zeigten, dass nur die α - und β -Phase vorhanden sind. Die α -Phase wurde nicht gemessen. Die mittlere Korngröße der ehemaligen β -Körner beträgt ungefähr 430 μm , einige der Körner haben aber auch eine Größe von über 1 mm. Die mittlere Härte beträgt 244 HV10 (91).

Das „Kaltwalzen“ bei Raumtemperatur benötigte eine große Anzahl an Stichen, da bei jedem Stich nur eine Zustellung von ungefähr 0,1 mm bis 0,3 mm möglich war. Die Untersuchungen zeigen, dass unterhalb eines Gesamtumformgrades von $\varphi < 0,2$ keine Rekristallisation des Gefüges stattfindet. Erst ab diesem Umformgrad ($\varphi = 0,2$) wurde bei 725 °C-60min-WQ eine Rekristallisation der β -Körner beobachtet. Der mittlere Korndurchmesser liegt nach der Rekristallisation unter 200 μm (Reduzierung um mehr als 50%). Durch die Wasserabschreckung entsteht ein martensitisches Gefüge mit einem geringen Anteil an α -Phase, die sich punktförmig an den ehemaligen β -Körnern ausgeschieden hat. Für Gefüge mit globularem Charakter muss der Umformgrad mindestens $\varphi = 0,3$ betragen. Die anschließenden Wärmebehandlungen wurden bei niedrigeren Temperaturen und längeren Haltezeiten durchgeführt (675 °C und 700 °C für 8 Stunden mit Wasserabschreckung). Die eingebrachte Verformungsenergie bei $\varphi = 0,3$ reicht allerdings nicht aus, um ein fein rekristallisiertes Gefüge einzustellen. Es fand nur eine teilweise Rekristallisation der langen α -Ausscheidungen statt, so dass nach beiden Wärmebehandlungen eine Mischung aus

feinen globularen und länglichen, vergrößerten α -Körnern vorliegt. Eine deutlich feinere Rekrystallisation der α -Phase bei gleichem Umformgrad wird durch eine Wärmebehandlung vor dem Walzen erreicht, bei dem ein vollmartensitisches Gefüge eingestellt wird. Dieselben Wärmebehandlungen bei 675 °C und 700 °C führen dann zu einer Ausscheidung fein-globularer α -Phase mit nur noch geringen Anteilen an vergrößerten Ausscheidungen in den β -Körnern (siehe Abbildung 30). Durch die gewählten Temperaturen entstehen allerdings nur Gefüge aus α - und α'' . Eine Rekrystallisation bei 625 °C zum Einstellen eines globularen Gefüges aus α - und β -Phase war nicht möglich.

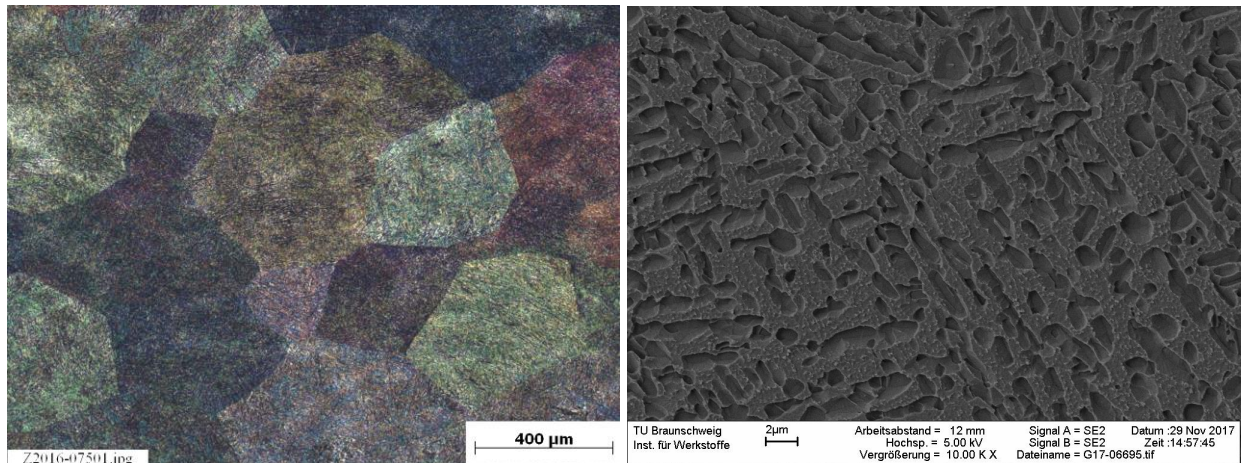


Abbildung 30: Gefüge nach dem Kaltwalzen der vollmartensitischen Probe bis $\phi = 0,3$ und Wärmebehandlung bei 675 °C-8h-WQ. Die β -Körner haben noch ihre ursprüngliche Form und Größe, sie scheinen nicht rekrystallisiert zu sein (links). Die Martensitplatten sind dagegen rekrystallisiert. Es haben sich feine, globulare α -Ausscheidungen gebildet.

Tabelle 16: Übersicht Walzergebnisse (1)

Temperatur	Abkühlung	Umformgrad	Umformung	WB	Gefüge	
RT	-	$\varphi < 0,2$	Z: jeweils ca. 0,1 – 0,3 mm	verschiedene	keine RK	
		$\varphi \approx 0,2$	Z: jeweils ca. 0,1 – 0,3 mm	725 °C-60min-WQ	RK der β -Körner; martensitisches Gefüge	
		$\varphi \approx 0,3$	Z: jeweils ca. 0,1 – 0,3 mm	675 °C-8h-WQ	teilweise RK; feine und gröbere α -Körner + α''	
			Z: jeweils ca. 0,1 – 0,3 mm	700 °C-8h-WQ	teilweise RK; feine und gröbere α -Körner + α'' -Martensit	
		$\varphi \approx 0,5 - 0,6$	Z: jeweils ca. 0,1 – 0,3 mm (am vollmartensitisch eingestelltem Gefüge)	675 °C-8h-WQ	RK von α ; feine (und gröbere) α -Körner + α'' -Martensit	
			Z: ca. 5 mm (1 Umformschritt)	700 °C-8h-WQ	RK von α ; feine (und gröbere) α -Körner + α'' -Martensit	
				625 °C-8h-WQ	keine RK der verformten α -Phase	
			650 °C	WQ	$\varphi \approx 1$	675 °C-4h---625 °C-4h-WQ
		675 °C-4h---625 °C-8h-WQ				RK; fein globular mit lamellaren Anteilen
		700 °C-4h---625 °C-4h-WQ				RK; fein globular mit lamellaren (gröberen) Anteilen
675 °C-6h---625 °C-8h-WQ	RK; fein globulares $\alpha + \beta$					
			Z: ca. 12,5 → 7,5 → 4,5 mm WB bei 700 °C-4h-WQ nach dem ersten Schritt	700 °C-4h-WQ	RK; fein globulares α (teilweise vergrößert) + α''	
			Z: ca. 12,5 → 7,5 → 4,5 mm Zwischenglühen: 5 min	675 °C-6h---625 °C-8h-WQ	RK; fein globulares $\alpha + \beta$	

Tabelle 17: Übersicht Walzergebnisse (2)

Temperatur	Abkühlung	Umformgrad	Umformung	WB	Gefüge
700 °C	WQ	$\varphi \approx 1$	Z: ca. 12 → 8 → 4,5 mm	625 °C-8h-WQ	sehr ungleichmäßige RK
			Zwischenglühen: 5 min	700 °C-8h-WQ	ungleichmäßige RK
	AC	$\varphi \approx 1$	Z: ca. 12 → 8 → 4,5 mm	800 °C-30min-WQ	RK der β -Körner, martensitisch
			Zwischenglühen: 5 min	800 °C-30min-AC	RK der β -Körner, lamellar
740 °C (2x)	FC	$\varphi \approx 1$	Z: ca. 12 → 8 → 4,5 mm	-	unvollständige RK beim Abkühlen; Mischung aus globularen und lamellaren Anteilen
			Zwischenglühen: 5 min	625 °C-8h-WQ	(teilweise) RK; gröbere (längliche α -Körner); $\alpha + \beta$
			Z: ca. 11,2 → 9,5 → 8,0 → 6,5 → 4,0 mm (Temperatur dabei reduziert)	675 °C-8h-WQ	RK; relativ feine globulare α -Körner; $\alpha + \alpha''$ -Martensit
690 °C (1x)	WQ	$\varphi \approx 1$	Z: ca. 11,2 → 9,5 → 8,0 → 6,5 → 4,0 mm (Temperatur dabei reduziert)	700 °C-8h-WQ	RK; relativ feine globulare α -Körner; $\alpha + \alpha''$ -Martensit
650 °C (1x)	AC	$\varphi \approx 1$	Z: ca. 11,2 → 9,5 → 8,0 → 6,5 → 4,0 mm (Temperatur dabei reduziert)	625 °C-8h-WQ	(teilweise) RK; gröbere (längliche α -Ausscheidungen); $\alpha + \beta$
				675 °C-8h-WQ	RK; relativ feine globulare α -Körner; $\alpha + \alpha''$ -Martensit
				700 °C-8h-WQ	RK; relativ feine globulare α -Körner; $\alpha + \alpha''$ -Martensit
Temperatur	= ungefähre Temperatur der Probe beim Walzen ($\pm 10^\circ$)				WB = Wärmebehandlung am gewalzten Material
Umformgrad	= gesamt Umformgrad φ aller Umformschritte				Z = Zustellung (+ Anzahl der Stiche)
Abkühlung	= bezieht sich auf die Abkühlung nach dem letzten Walzschritt				RK = Rekristallisation

Das Warmwalzen unterhalb von T_{β} erfolgte, wie bereits erwähnt, bei 650 °C und 700 °C. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse bei 700 °C mit einem Umformgrad von $\varphi \approx 1$ und unterschiedlichen Abkühlraten beschrieben. Die Ofenabkühlung nach dem Walzen führt bereits zu einer (unvollständigen) Rekristallisation, bei der eine Mischung aus globularen und länglichen (lamellaren) α -Körnern entsteht. Diese haben sich teilweise auf den ehemaligen β -Korngrenzen oder entlang von Bereichen starker, lokalisierter Verformung gebildet. Zusätzlich befinden sich innerhalb der β -Bereiche weitere feine α -Ausscheidungen, die sich bei niedrigeren Temperaturen gebildet haben. Im Anschluss an die Abkühlung durchgeführte Wärmebehandlungen (z.B. 625 °C-8h-WQ – zum Stabilisieren eines größeren Anteils an β -Phase) führten hauptsächlich zur Vergrößerung der Ausscheidungen und zum Zusammenwachsen der feineren globularen α -Körner zu längeren zusammenhängenden α -Körnern.

Die an Luft abgekühlten Proben ließen sich unter T_{β} nicht gleichmäßig rekristallisieren. Wärmebehandlungen oberhalb von T_{β} (800 °C-30min) führen dagegen zu vollständig rekristallisierten β -Körnern, die je nach Abkühlgeschwindigkeit martensitisch umwandeln (WQ) oder es bilden sich lamellare Gefüge (AC) (siehe Abbildung 31). Die Kombination aus Walzen bei 700 °C und Wasserabschreckung führt zu ähnlichen Ergebnissen. Durch die schnelle Abkühlung sollte ein großer Teil der eingebrachten Verformungsenergie gespeichert werden, allerdings führten die anschließenden Wärmebehandlungen auch hier zu sehr ungleichmäßigen Rekristallisationsvorgängen mit durchgehender Belegung der ehemaligen β -Korngrenzen mit α -Phase und Ausscheidungen entlang von stark verformten Bereichen (siehe Abbildung 32). Dass es im Vergleich zu den Stauchversuchen zu solch deutlichen Unterschieden kommt, liegt wahrscheinlich daran, dass beim Stauchen die Probe auf maximal 700 °C erwärmt wurden und nach einer Haltezeit von ungefähr 10 Minuten gestaucht wurden. Beim Walzen mussten die Proben dagegen auf eine höhere Temperatur gebracht werden, um die Abkühlung (Entnahme der Proben aus dem Ofen bis zum Walzen) zu kompensieren. Die α -Phase wurde dadurch fast vollständig aufgelöst und hat sich erst beim Abkühlen wieder gebildet. Für eine gleichmäßige Rekristallisation bzw. die Bildung von globularer α -Phase, müssen aber ausreichend α -Keime vorhanden sein, da sich die globularen Ausscheidungen an stark verformten α -Lamellen bilden.

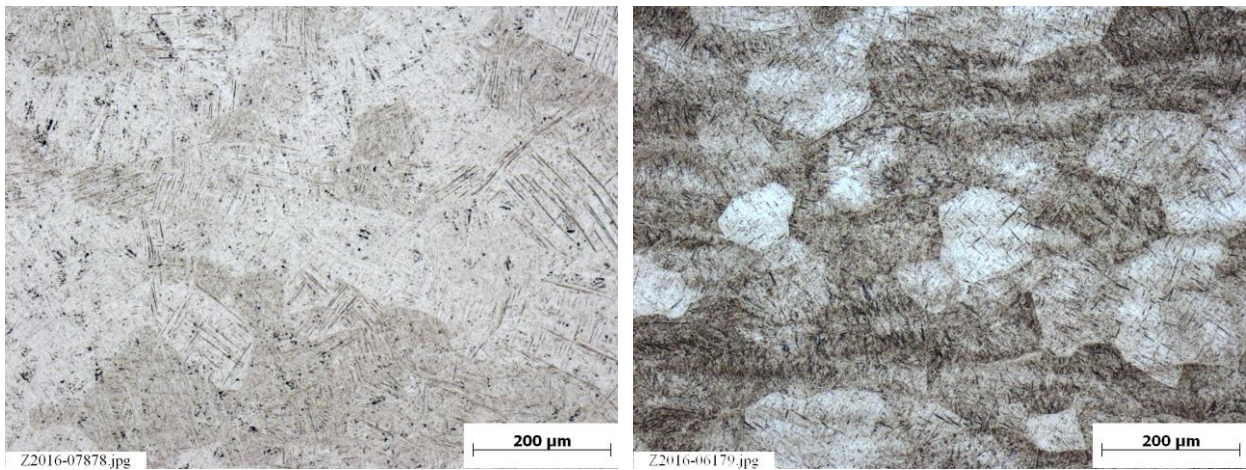


Abbildung 31: Gewalzt und an Luft abgekühlte Proben. Rekristallisiertes vollmartensitisches Gefüge (links, 800 °C-30min-WQ) und fein-lamellares Gefüge (rechts, 800 °C-30min-AC).

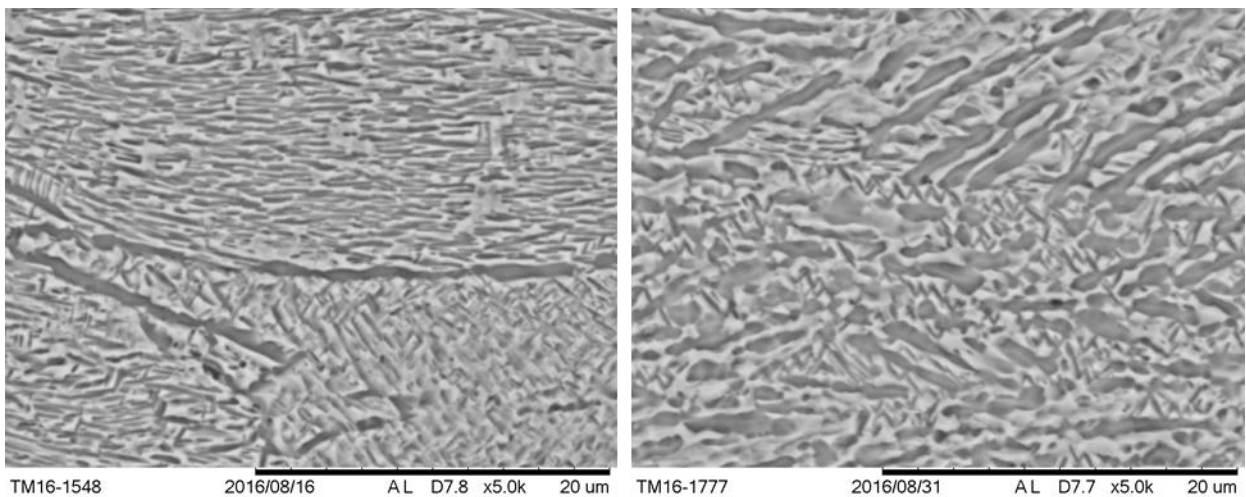


Abbildung 32: Bei 625 °C-8h-WQ wärmebehandelte Gefüge. Links wurde nach dem Walzen an Luft abgekühlt, rechts in Wasser abgeschreckt. Die Ausscheidung der α -Phase ist ungleichmäßig.

Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass bei 650 °C ein großer Volumenanteil an α -Phase stabil ist (vergleiche Abbildung 15, links), die sich im Falle des Walzmaterials in Form langer Lamellen im Gefüge befindet, während die Zwischenbereiche aus β -Phase bestehen. Das Warmwalzen bei 650 °C (mit Wasserabschreckung) führt bereits bei einem Umformgrad von $\varphi \approx 0,5$ (in einem Umformschritt umgesetzt, siehe Tabelle 16) zu einer sichtbaren Verformung dieser α -Phase. Dabei werden einige der α -Lamellen des Ausgangsgefüges gelängt und richten sich in Verformungsrichtung aus (siehe Abbildung 33). Dabei kann es zu einer starken Lokalisierung der Verformung kommen. Außerdem gibt es Lamellen, die quer zu ihrer Ausrichtung abgeschert sind (siehe Abbildung 34).

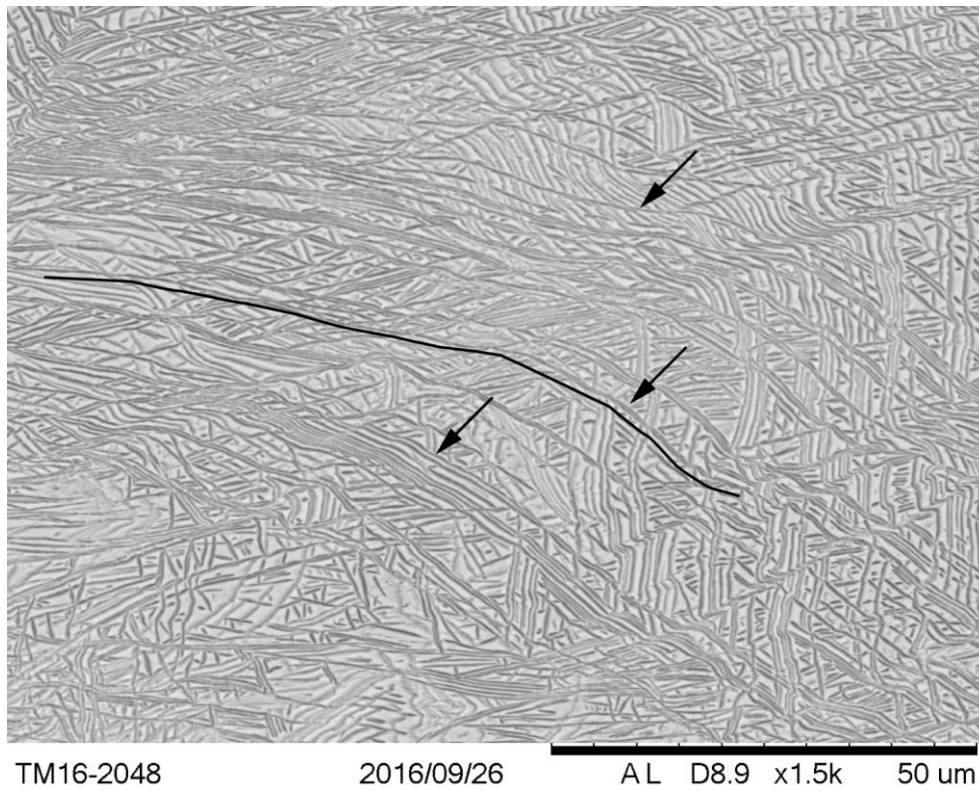


Abbildung 33: Bei 650 °C gewalztes Gefüge. Die α -Lamellen sind teilweise gelenkt und haben sich in Richtung der Verformung ausgerichtet (siehe Markierungen im Bild).

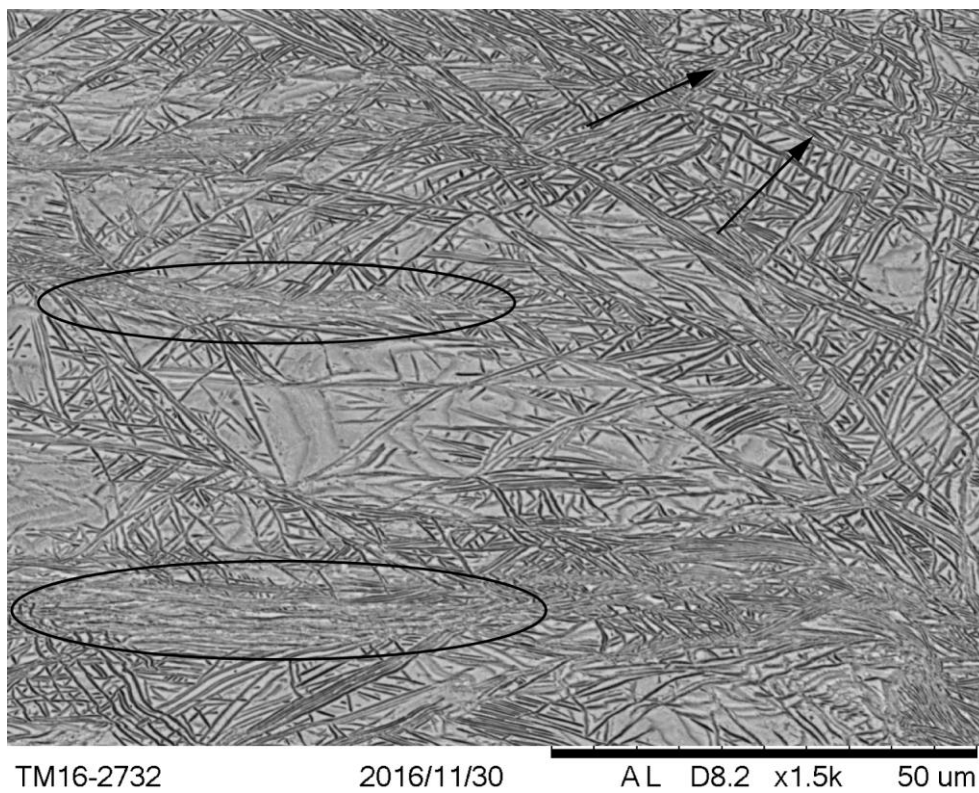


Abbildung 34: Bei 650 °C gewalztes Gefüge. Eingezeichnet sind Bereiche lokalisierter Verformung mit feinen Strukturen. Die Pfeile zeigen verformte und abgescherte Lamellen.

Die Wärmebehandlungen bei 700 °C führen zu feinen globularen – teilweise vergrößerten – α -Körnern, wie sie auch beim Kaltwalzen beobachtet wurden. Die großen ehemaligen β -Körner sind jedoch nicht mehr zu erkennen, was dafür spricht, dass auch diese rekristallisiert sind. Die Wärmebehandlungen bei 625 °C führen auch bei diesen Walzversuchen zu keinen sichtbaren Veränderungen am Gefüge. Um dennoch globulare Gefüge aus α - und β -Phase herzustellen, wurden Wärmebehandlung untersucht, bei denen zunächst bei höheren Temperaturen geglüht wurde und anschließend eine Ofenabkühlung stattfand, analog zu den Wärmebehandlungen zur Stabilisierung der β -Phase (Kapitel 3.2.3). Dazu wurden die gewalzten Proben bei 675 °C oder 700 °C geglüht und dann im Ofen auf 625 °C abgekühlt, wo sie zur Stabilisierung der β -Phase gehalten wurden. Im Anschluss daran erfolgte die Wasserabschreckung. Diese zweistufige Wärmebehandlung führt bereits weitgehend zu den gewünschten globularen ($\alpha+\beta$)-Gefügen, einige lamellare Bereiche sind jedoch weiterhin vorhanden.

Für einen größeren Umformgrad musste das Material zwischen den einzelnen Umformschritten wieder erwärmt werden. Die Dauer des Zwischenglühens muss dabei ausreichend lang sein, um das Material wieder vollständig auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Beim Erwärmen kann es dabei allerdings zur Erholung des Materials kommen, wobei ein Teil der eingebrachten Verformungsenergie bereits wieder abgebaut wird. Im Rahmen dieses Projektes wurde untersucht, wie sich unterschiedliche Erwärmungen auf das Gefüge auswirken. Im Folgenden sollen zwei unterschiedliche Ansätze aufgezeigt werden: Zunächst wurde ein einfaches Zwischenglühen durchgeführt, bei der das Material für fünf Minuten wieder in den Ofen gelegt wurde. Der zweite Ansatz sah eine Wärmebehandlung vor (700 °C-4h-WQ), bei der das umgeformte Material bereits rekristallisiert wurde, so dass ein Gefüge aus globularer α -Phase und Martensit vorlag. Bei der erneuten Erwärmung auf Walztemperatur wandelt sich der Martensit in β -Phase und feine, nadelartige α -Phase um, so dass ein feineres Gefüge umgeformt werden kann. Die kürzeren, feineren Ausscheidungen sollten dann zu einem feineren Gefüge führen. Im Anschluss an die Umformungen wurden dann wieder Rekristallisationswärmebehandlungen durchgeführt (675 °C-6h---625 °-8h-WQ). Diese zweistufige Wärmebehandlung führt bei beiden Ansätzen zu fein-globularen α -Körnern und rekristallisierter, metastabil eingefrorener β -Phase. Nur noch vereinzelt sind Bereiche zu erkennen, bei denen die globularen Körner zusammengewachsen sind (siehe Abbildung 35). Ausscheidungen entlang ehemaliger Korngrenzen oder entlang stark verformter Bereiche mit entsprechender Ausrichtung wurden nicht beobachtet. Ein deutlicher Unterschied zwischen den unterschiedlichen Zwischenglühungen wurde ebenfalls nicht beobachtet.

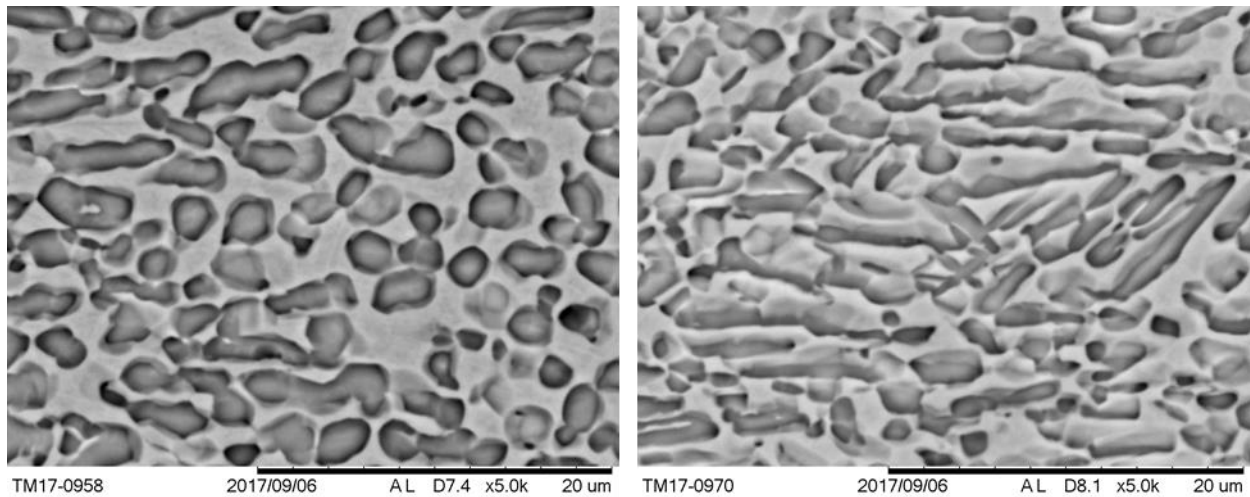


Abbildung 35: Bei 650 °C gewalztes Material mit Wärmebehandlung bei 675 °C-6h---625 °C-8h-WQ. Die Probe im Bild links wurde bei 700 °C-4h-WQ „zwischengeglüht“, im rechten Bild wurde die Probe für 5 Minuten zwischengeglüht. Beide Proben sind fein-globular rekristallisiert, nur teilweise gibt es größere Bereiche wie im Bild rechts angedeutet.

Bei technischen Umformungen, insbesondere bei größeren Ingots, kann die vollständige Umformung nicht in einem Umformschritt erfolgen. Stattdessen werden mehrere Stiche durchgeführt, um das Material schrittweise auf das gewünschte Endmaß umzuformen. In der Industrie werden dabei die ersten Umformschritte fast immer oberhalb von T_{β} durchgeführt, da sich Titanlegierungen im einphasigen β -Gebiet (bei höheren Temperaturen) deutlich einfacher umformen lassen (1). Auf Grund der kleineren Probengrößen lassen sich diese thermomechanischen Prozesse im Labormaßstab nur bedingt umsetzen. Im Rahmen des Projektes wurde versucht, einen derartigen Prozess nachzustellen. Dazu wurden zwei Umformschritte oberhalb von T_{β} durchgeführt und das Walzmaterial dann im Ofen sukzessive heruntergekühlt, so dass der letzte Umformschritt unterhalb von T_{β} bei ungefähr 650 °C stattfand. Die anschließenden Wärmebehandlungen (675 °C und 700 °C für 8 Stunden mit Wasserabschreckung) führten weitestgehend zu feinen globularen α -Ausscheidungen und Martensit. Wird bei den letzten beiden oder zumindest im letzten Umformschritt (unterhalb von T_{β}) ein ausreichend großer Umformgrad erreicht, lassen sich globulare Gefüge einstellen.

3.4.3 Rundkneten

Das Rundkneten wurde als weiteres Umformverfahren durchgeführt. Im Gegensatz zum Walzen ist die gerichtete Orientierung der umgeformten Bereiche im Allgemeinen weniger ausgeprägt (keine Walzorientierung). Geplant waren Versuche mit drei unterschiedlichen Ausgangsdurchmessern: 13 mm, 15 mm und 18 mm. Das Rundkneten von ($\alpha+\beta$)-Legierungen mit einem Ausgangsdurchmesser von 13 mm ist am IfW ein seit längerem verwendetes Verfahren [(64), (65), (66), (92), (93)]. Aufbauend darauf sollten die Umformungen der größeren Durchmesser erfolgen. Die verwendeten Ofen- und Umformtemperaturen, die verwendeten Umformschritte und die

durchgeführten Versuche sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Anlagenbedingt musste die Umformung beim Rundkneten oberhalb von T_{β} durchgeführt werden (insbesondere, da das Rundkneten am IfW manuell erfolgen muss), so dass keine globularen Gefüge eingestellt werden konnten.

Tabelle 18: Übersicht über die Rundknetversuche

Probe	Umformung
Nr. 1	Ofentemperatur: 725 °C
	Umformtemperatur: ca. 700 °C
Nr. 1	Umformschritte: 12, 11, 10 – hohe Umformkräfte - Stange wurde vollständig umgeformt
Nr. 2	Ofentemperatur: 725 °C
	Umformtemperatur: ca. 700 °C
Nr. 2	Umformschritte: 12, 11, 10 (2x) – hohe Umformkräfte - Stange wurde vollständig umgeformt, Wulstbildung
Nr. 3	Ofentemperatur: 725 °C
	Umformtemperatur: ca. 700 °C
Nr. 3	Umformschritte: 12, 11, 10 (2x) – hohe Umformkräfte - Stange wurde nicht vollständig umgeformt
Nr. 4	Ofentemperatur: 735 °C + 750 °C
	Umformtemperatur: ca. 710 °C + 725 °C
Nr. 4	Umformschritte: 12, 11 (2x) trotzdem keine vollständige Umformung – Erhöhung der Temperatur auf 750 °C, Umformschritt 11 fast vollständig, Umformschritt 10 nur ungefähr zu 2/3
Nr. 5	Ofentemperatur: 805 °C
	Umformtemperatur: ca. 775 °C
Nr. 5	Umformschritte: 12, 11, 10 - Stange wurde vollständig umgeformt, Wulstbildung
Nr. 6	Ofentemperatur: 805 °C
	Umformtemperatur: ca. 775 °C
Nr. 6	Umformschritte: direkt 11, 10 - Stange wurde vollständig umgeformt

Die Ursachenanalyse für die schlechte Umformbarkeit zeigte, dass bei den verwendeten (niedrigen) Temperaturen der verwendete Röhrenofen nur in einem sehr kleinen Bereich die eingestellte Temperatur erreichte. Dieser Bereich wird erst bei höheren Temperaturen größer, so dass dann die Stangen vollständig erwärmt werden. Die bei der Legierung Ti 13Nb 13Zr verwendeten Temperaturen sind auf Grund der niedrigen β -Transus-Temperatur geringer als bei den bisher am IfW umgeformten Titanlegierungen. Für weitere Rundknetversuche an der Legierung Ti 13Nb 13Zr müsste ein anderer Ofen beschafft werden.

Da sich die einzelnen Stangen hinsichtlich der Umformung unterschieden, wurde für die weiteren Untersuchungen eine Wärmebehandlung gewählt, bei der die Umformung auf das Gefüge nur einen geringen Einfluss hat. Dazu fand eine Rekristallisationswärmebehandlung bei 800 °C für 30 Minuten statt. Um ein vollmartensitisches Gefüge einzustellen, wurde anschließend in Wasser abgeschreckt. Die wärmebehandelten Stangen sollten anschließend im Zugversuch getestet werden. Da aber bei der Fertigung mehrere innere Defekte gefunden wurden und die Länge bei einigen Stangen nicht mehr ausreichte, wurden nur aus den Proben Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 6 Zugproben hergestellt.

Die unterschiedlichen Umformparameter zeigen bei den vollmartensitischen Gefügen, wie erwartet, keinen großen Einfluss. Die Unterschiede zwischen den Zugkurven sind sehr gering. Die mittlere Dehngrenze der rundgeknetzten und wärmebehandelten Stangen liegt bei 580 N/mm², die Zugfestigkeit bei 787 N/mm² und die Bruchdehnung bei 19,6%. Der E-Modul der vollmartensitischen Gefüge liegt bei ungefähr 61 GPa (siehe Abbildung 36). Um die mechanischen Eigenschaften besser einordnen zu können, wurden zwei weitere Titanlegierungen getestet: CP-Titan Grad 2 und Ti 6Al 4V. Dazu wurden die Legierung CP-Titan Grad 2 bei 950 °C für 30 Minuten wärmebehandelt und die Legierung Ti 6Al 4V bei 1030 °C ebenfalls für 30 Minuten. Beide wurden anschließend in Wasser abgeschreckt, so dass sie martensitisch umwandelten. Im Gegensatz zu der Legierung Ti 13Nb 13Zr entsteht dabei allerdings der α' -Martensit. Die Zugfestigkeit von Ti 6Al 4V liegt bei ungefähr 1064 N/mm², die von Grad 2 bei 610 N/mm². Die Bruchdehnung des hexagonalen Martensits erreicht beim praktisch unlegierten Grad 2 ebenfalls 20%. Einen deutlichen Unterschied gibt es aber beim E-Modul. Dieser beträgt bei CP-Titan Grad 2 ungefähr 110 GPa und bei Ti 6Al 4V sogar ungefähr 124 GPa. Der E-Modul des orthorhombischen Martensits besitzt damit bei der Legierung Ti 13Nb 13Zr also nur ungefähr 50% der Steifigkeit des hexagonalen Martensits.

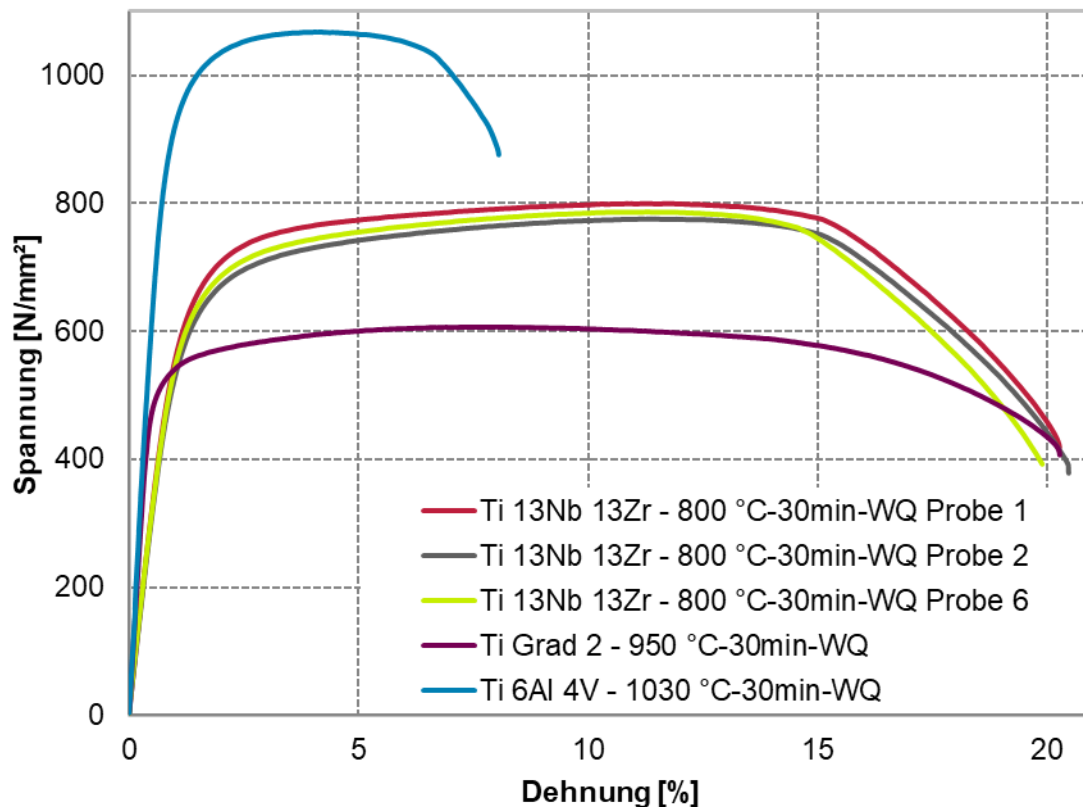


Abbildung 36: Spannungs-Dehnungsdiagramm der rundgekneteten Ti 13Nb 13Zr Proben nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C-30min-WQ (martensitisch) im Vergleich mit CP-Titan Grad 2 und Ti 6Al 4V (ebenfalls martensitisch).

3.5 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der thermomechanisch eingestellten Gefüge

Neben den bereits in Kapitel 3.4.2 erwähnten Kombinationen aus Umformung und Wärmebehandlung, die in diesem Kapitel teilweise noch einmal aufgegriffen werden sollen, wurden weitere Wärmebehandlungen durchgeführt, um die Gefüge zu beeinflussen. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Optimierung der Härte bzw. Festigkeit der Gefüge. Zur Beurteilung wurden an den eingestellten Gefügen Härtemessungen durchgeführt. Zusätzlich wurden an ausgewählten Gefügen Zugversuche und Kerbschlagbiegeversuche durchgeführt, um die mechanischen Eigenschaften zu beurteilen.

3.5.1 Untersuchung der Härte ausgewählter Zustände

Wie bereits bei den Voruntersuchungen wurden verschiedene Gefügestände ausgewählt, an denen Ausscheidungswärmebehandlungen durchgeführt wurden. Bei den gewalzten Proben wurden als Grundgefüge ein vollmartensitisches Gefüge, ein Gefüge mit α_p und α'' und ein globulares Gefüge mit α -Phase und metastabil eingefrorener β -Phase ausgewählt. Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz zusammengefasst (auf Grund des Probenumfangs werden nur die

zum Verständnis relevanten Zustände beschrieben), wobei im ersten Schritt immer die Herstellung des Grundgefüges beschrieben wird. Da die Ausscheidungs-wärmebehandlungen parallel zu den Walzversuchen durchgeführt wurden, fanden nicht alle Versuche an optimierten Gefügen statt. Dies betrifft insbesondere die in diesem Kapitel aufgeführten α_p/α'' -Gefüge.

Ausscheidungshärtung am vollmartensitischen Gefüge

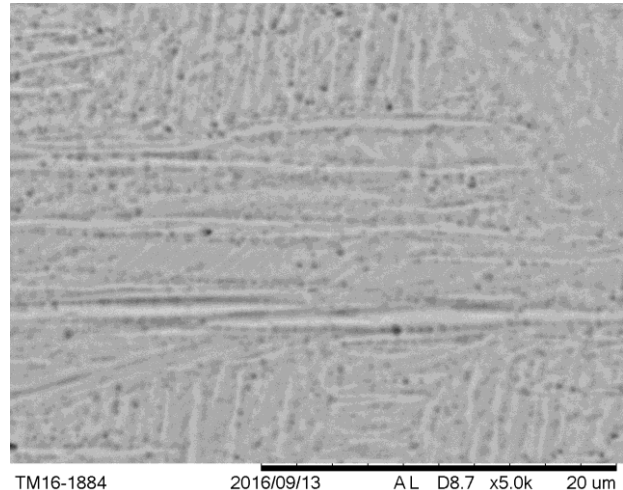
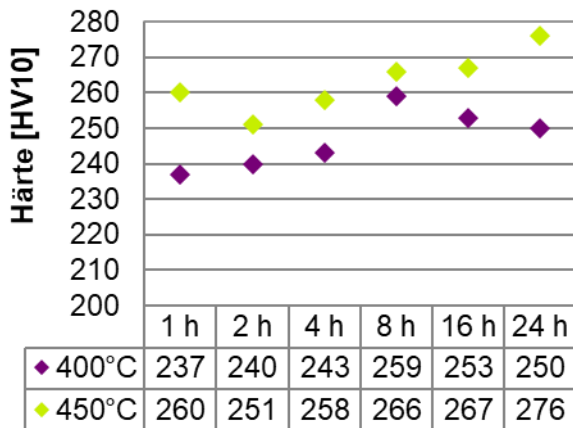


Abbildung 37: Mittlere Härtewerte in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit (links). Steigerung der Härte des martensitischen Gefüges (gewalztes Material – WB bei 800 °C-30min-WQ) durch die Ausscheidung von feiner, punktförmiger α -Phase zwischen den Martensitplatten.

Die Proben wurden bei 700 °C gewalzt ($\varphi \approx 1$) und an Luft abgekühlt. Anschließend wurde das Grundgefüge bei 800 °C für 30 Minuten geglüht und in Wasser abgeschreckt, so dass die β -Körner rekristallisiert wurden und das Gefüge anschließend martensitisch umwandelte. Das martensitische Grundgefüge besitzt eine mittlere Härte von 218 HV10. Die Wärmebehandlungen wurden bei 400 °C und 450 °C durchgeführt, die Haltezeit lag zwischen 1 Stunde und 24 Stunden. Bei 400 °C liegt die mittlere Härte mit 259 HV10 nach 8 Stunden am höchsten und nimmt danach wieder leicht ab, bei 450 °C wurde die höchste Härte nach 24 Stunden gemessen (siehe Abbildung 37, links). Die Härtesteigerung wird durch die Ausscheidung von α -Phase zwischen den Martensitplatten erreicht (siehe Abbildung 37, rechts).

Ausscheidungshärtung am α/α'' -Gefüge

Die Ausscheidungswärmebehandlungen dieser Serie wurden an Proben durchgeführt, die bei unterschiedlichen Parametern gewalzt wurden, um die Rekristallisation der α/α'' -Gefüge zu untersuchen. Bei beiden Reihen ist der Umformgrad $\varphi \approx 1$ und es wurden zwei Umformschritte durchgeführt. Reihe 1 wurde zunächst bei 700 °C gewalzt, dann im Ofen abgekühlt und schließlich bei 650 °C gewalzt. Bei Reihe 2 wurde der erste Umformschritt bei 650 °C durchgeführt und im Anschluss erfolgte eine erste Rekristallisation bei 700 °C-4h-WQ. Der zweite Umformschritt

erfolgte bei 700 °C mit Wasserabschreckung. Zum Einstellen des Grundgefüges wurden die Gefüge bei 700 °C-4h-WQ wärmebehandelt. Die Gefüge beider Reihen bestehen aus teilweise globular und teilweise vergrößert ausgeschiedener α -Phase und α'' -Martensit. Die Härte des Grundgefüges liegt knapp unterhalb von 220 HV10. Die anschließenden Wärmebehandlungen wurden bei 475 °C und 500 °C mit Haltezeiten von 4 und 8 Stunden durchgeführt. Die höchste Härte mit ungefähr 300 HV10 wurde bei 475 °C nach 8 Stunden erreicht. Die Voruntersuchungen am reinen Martensit haben gezeigt, dass zwischen 450 °C und 500 °C der Martensit anfängt in α - und β -Phase zu zerfallen. Da an diesen Proben keine Phasenuntersuchungen durchgeführt werden konnten, kann nicht abschließend gesagt werden, ob die beobachtete Härtesteigerung durch α -Phase zwischen den Martensitplatten hervorgerufen wurde, oder ob sich ein Teil des Martensits in α - und β -Phase umgewandelt hat.

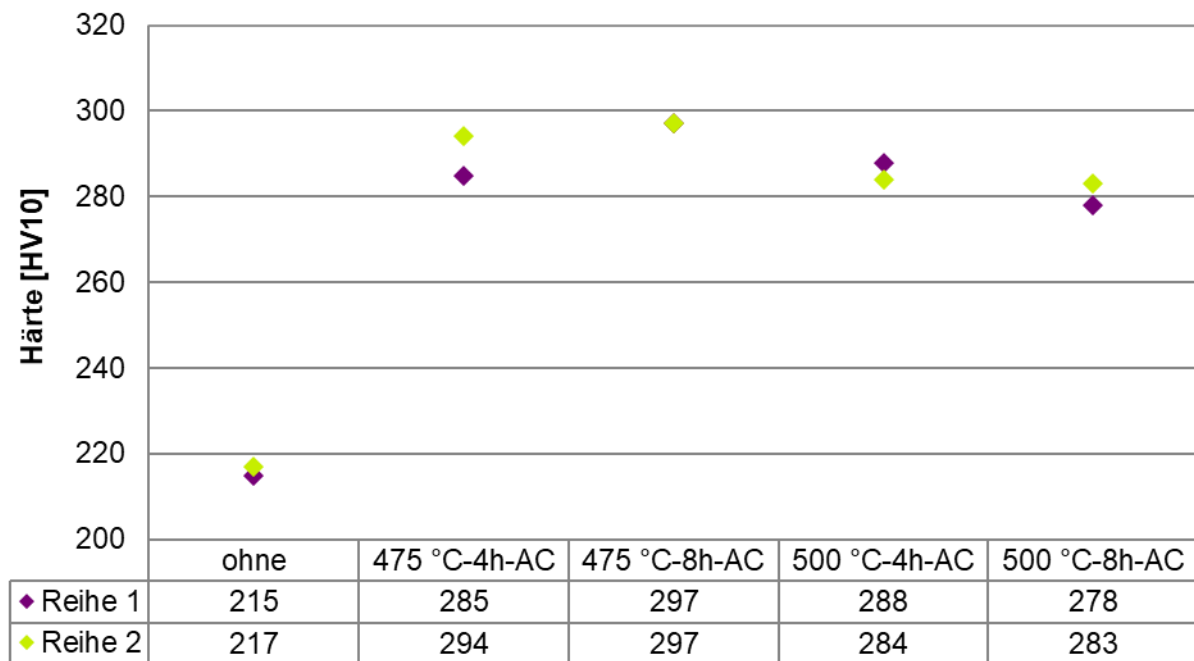


Abbildung 38: Mittlere Härtewerte in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit nach Ausscheidungswärmebehandlungen am α/α'' -Gefüge. Das Grundgefüge wurde bei 700 °C-4h-WQ eingestellt. Die beiden Reihen unterscheiden sich bei den verwendeten Walzparametern.

Ausscheidungshärtung der metastabil eingefrorenen β -Phase

Die Legierung wurde bei 650 °C gewalzt ($\varphi \approx 1$; 2 Umformschritte), wobei nach dem ersten Umformschritt eine Wärmebehandlung bei 700 °C-4h-WQ erfolgte und nach dem zweiten eine Wasserabschreckung. Das Grundgefüge wurde bei 675 °C-6h---625 °C-8h-WQ eingestellt (vergleiche dazu die Gefüge in Abbildung 35) und besitzt eine mittlere Härte von 218 HV10. Die Ausscheidungswärmebehandlungen wurden in diesem Fall bei 325 °C, 350 °C und 375 °C mit Haltezeiten von 4 Stunden bis 24 Stunden durchgeführt (siehe Abbildung 39). Wie bei den Voruntersuchungen wird die höchste mittlere Härte durch eine Wärmebehandlung bei 350 °C erreicht. Sowohl nach 8 Stunden als auch nach 24 Stunden wurden ungefähr 300 HV10 gemessen. Dies entspricht einer Zunahme der Härte um ungefähr 80 HV10. Die Zunahme ist damit 20 bis 40 HV10 geringer als bei den verfestigten lamellaren Gefügen der Voruntersuchungen. Die Verfestigung erfolgt durch die Ausscheidung von α -Phase in der metastabil eingefrorenen β -Phase (siehe Abbildung 40).

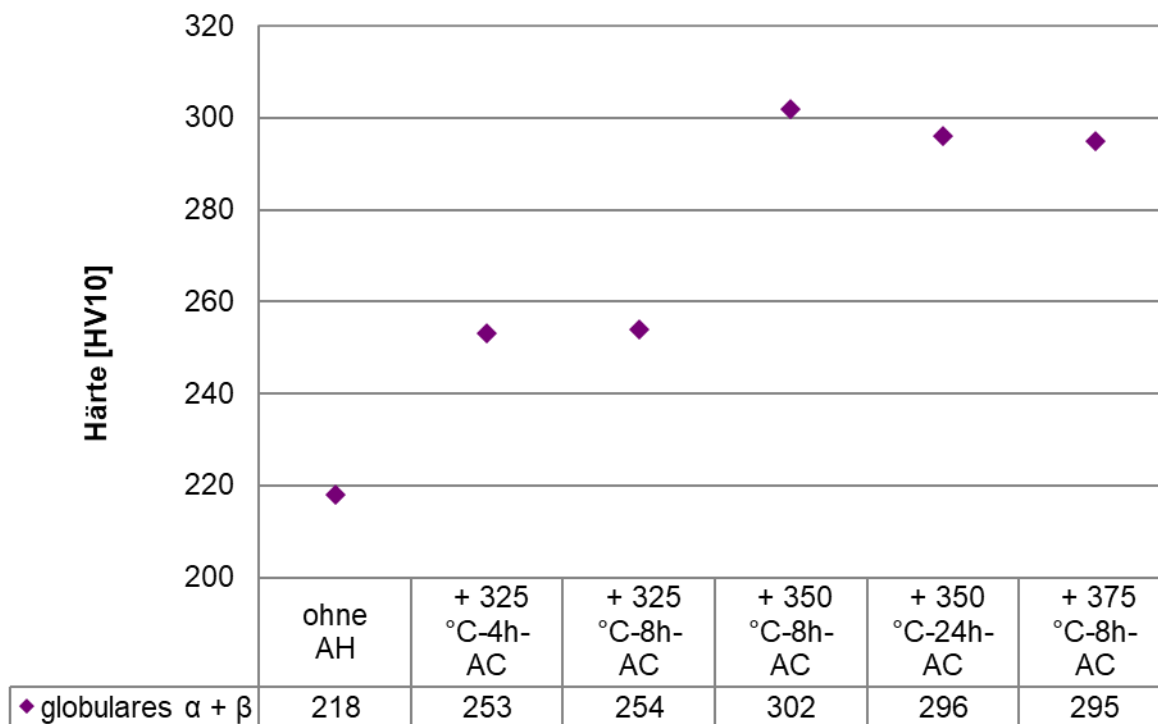
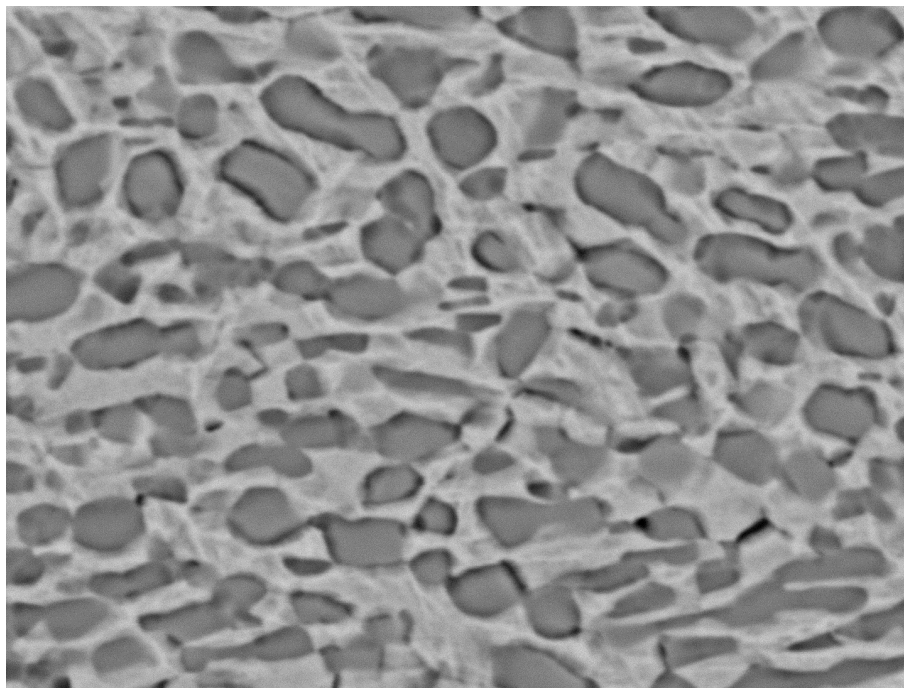


Abbildung 39: Mittlere Härtewerte in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit nach Ausscheidungswärmebehandlungen am globularen ($\alpha + \beta$)-Gefüge.



TM16-2932 2016/12/15 A L D8.8 x5.0k 20 um

Abbildung 40: Gefüge mit globular ausgeschiedener α -Phase. Die umgebende β -Phase wurde zunächst bei 625 °C stabilisiert und metastabil eingefroren. Anschließend wurde eine Ausscheidungswärmebehandlung bei 350 °C für acht Stunden durchgeführt, um feine α -Phase auszuscheiden.

3.5.2 Zugversuche an ausgewählten Zuständen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Zugversuche zusammengefasst, die an ausgewählten Gefügen durchgeführt wurden. Wie zuvor bei den Härteuntersuchungen werden diese in Gruppen zusammengefasst, dann werden zunächst die einzelnen Herstellungsschritte und im Anschluss die mechanischen Eigenschaften genannt. Getestet wurden, abhängig von der zur Verfügung stehenden Materialmenge, zwei oder drei Zugproben, die genannten Werte sind die Mittelwerte der Versuche. Einige der Zugproben sind außerhalb der Dehnungsaufnehmer eingeschnürt und gebrochen. Dies hat keinen Einfluss auf die genannten Zugfestigkeiten, aber führt zu geringeren Bruchdehnungen. Die entsprechenden Werte sind mit einem „*“ gekennzeichnet.

Zugversuche an martensitischen Gefügen

Die Herstellung erfolgte wie bei den Härtemessungen (Walzen bei 700 °C - $\phi \approx 1$ - AC - 800 °C-30min-WQ → rekristallisierte β -Körner, martensitisch umgewandelt). Dieses Grund-gefüge wurde getestet, sowie zwei weitere verfestigte Gefüge: Eine Probe die zusätzlich kaltgewalzt wurde und eine Probe mit Ausscheidungshärtung bei 400 °C-8h-AC (siehe Abbildung 41). Die mechanischen Eigenschaften der martensitischen Probe sind vergleichbar zu den rundgekneteten Proben. Die Zugfestigkeit liegt bei ungefähr 730 N/mm², die Bruchdehnung bei 18 % und der E-Modul des Martensits liegt bei 49 GPa. Durch das Kaltwalzen wurde die Legierung Verformungsverfestigt.

Die Zugfestigkeit steigt dadurch um ungefähr 160 N/mm² auf 890 N/mm² an. Gleichzeitig verringert sich die Bruchdehnung auf 5*. Der E-Modul steigt auf 53 GPa an. Die Ausscheidungshärtung durch α -Phase führt ebenfalls zu einem Anstieg der Zugfestigkeit. Diese liegt nach der Wärmebehandlung bei 866 N/mm², die Bruchdehnung liegt bei ungefähr 10*% und die Steifigkeit liegt durch die ausgeschiedene α -Phase bei 65 GPa.

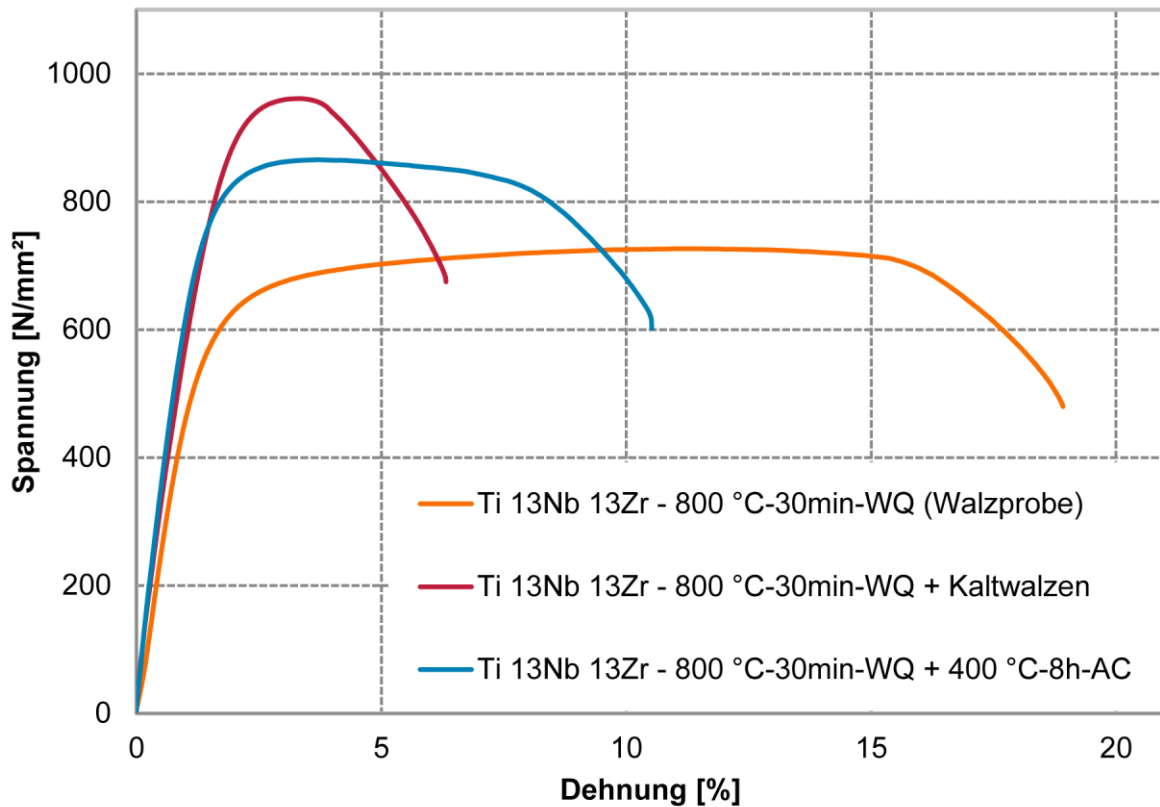


Abbildung 41: Spannungs-Dehnungsdiagramm des gewalzten Materials. Es wurde bei allen Proben zunächst ein martensitisches Gefüge eingestellt. Dies wurde anschließend einmal durch Kaltwalzen und einmal durch die Ausscheidung von α -Phase verfestigt.

Neben den martensitischen Gefügen wurde auch ein fein-lamellares Gefüge eingestellt. Die Herstellung erfolgte wie oben beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, dass die Proben nach der Wärmebehandlung nicht in Wasser abgeschreckt, sondern an Luft abgekühlt wurden. Das Gefüge und die Zugkurven sind in Abbildung 42 dargestellt. Die mechanischen Werte sind vergleichbar mit der zuvor beschriebenen ausscheidungsverfestigten Variante: Zugfestigkeit 900 N/mm², Bruchdehnung ungefähr 9*% und E-Modul 65 GPa.

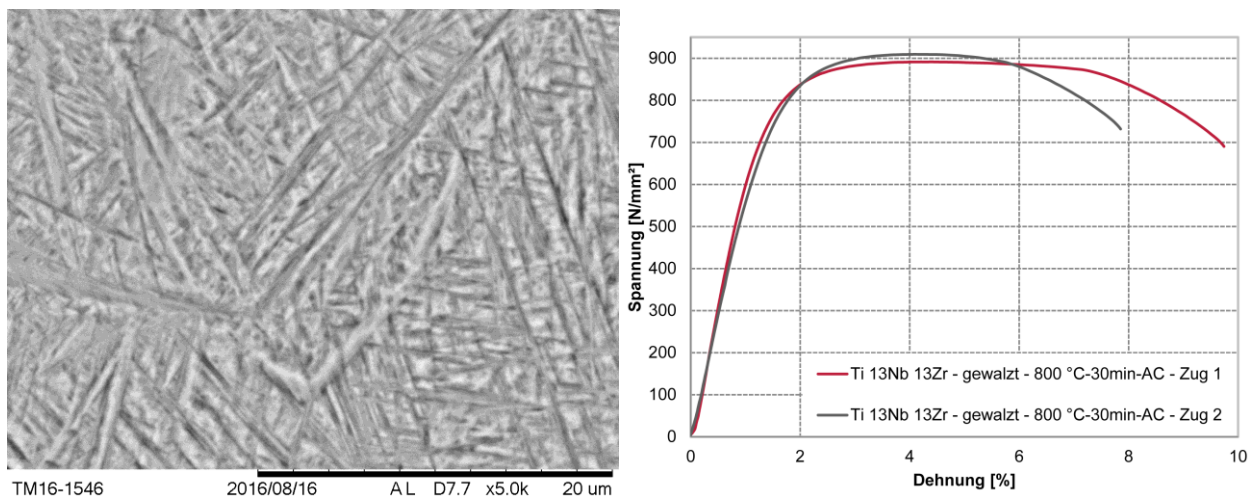


Abbildung 42: Fein-lamellares Gefüge (links) und das dazugehörige Spannungs-Dehnungsdiagramm (rechts).

Zugversuche an α/α'' -Gefügen

Die Umformung des Materials erfolgte bei 650 °C in zwei Umformschritten ($\phi \approx 1$). Nach dem ersten Umformschritt wurde eine Wärmebehandlung bei 700 °C-4h-WQ durchgeführt und nach der vollständigen Umformung wurde das Material in Wasser abgeschreckt. Das Grundgefüge (globulare α -Phase und α'' -Martensit) wurde bei 700 °C-4h-WQ eingestellt. Zusätzlich wurden weitere Proben mit einer Ausscheidungshärtung hergestellt (475 °C-8h-AC $\rightarrow \alpha + \alpha'' + \text{AH}$; siehe Abbildung 43). Die mechanischen Eigenschaften des eingestellten α/α'' -Gefüges unterscheiden sich praktisch nicht von dem vollmartensitischen. Die Zugfestigkeit liegt bei ungefähr 730 N/mm², die Bruchdehnung bei 18*% und der E-Modul bei 48 GPa. Die Ausscheidungswärmebehandlung an diesem Grundgefüge führt zu einem starken Anstieg der Zugfestigkeit auf ungefähr 1019 N/mm². Die Ausscheidung zusätzlicher α -Phase bewirkt aber auch einen Anstieg des E-Moduls auf 79 GPa und eine Abnahme der Bruchdehnung auf ungefähr 8,5*% (siehe Abbildung 44).

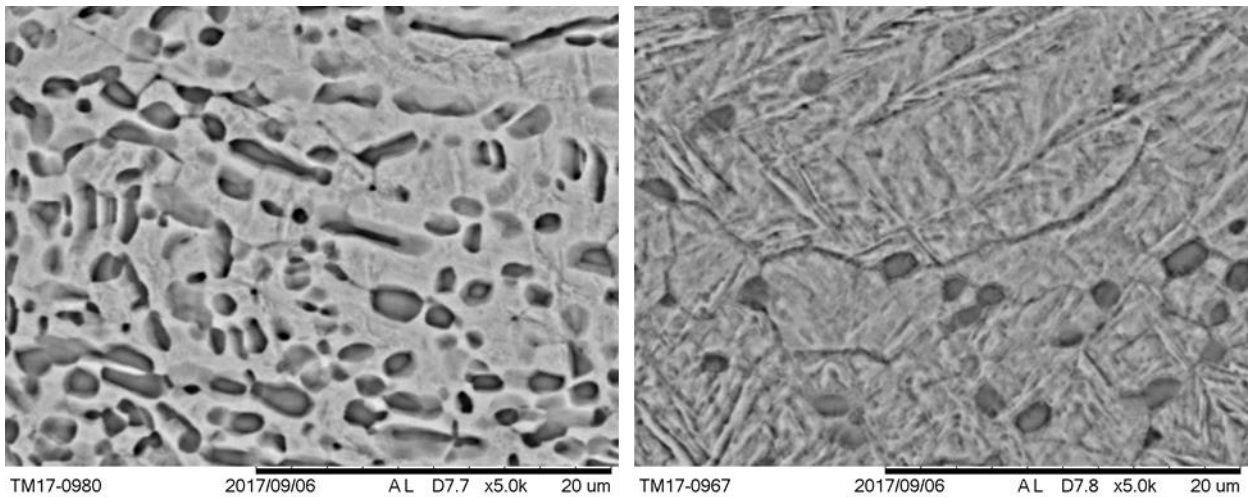


Abbildung 43: Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen der durchgeführten Zugversuche, im Bild links vom α/α'' -Gefüge, im rechten Bild nach der AH bei 475 °C. Die Ausscheidung der globularen α -Phase beim Grundgefüge erfolgte teils unregelmäßig.

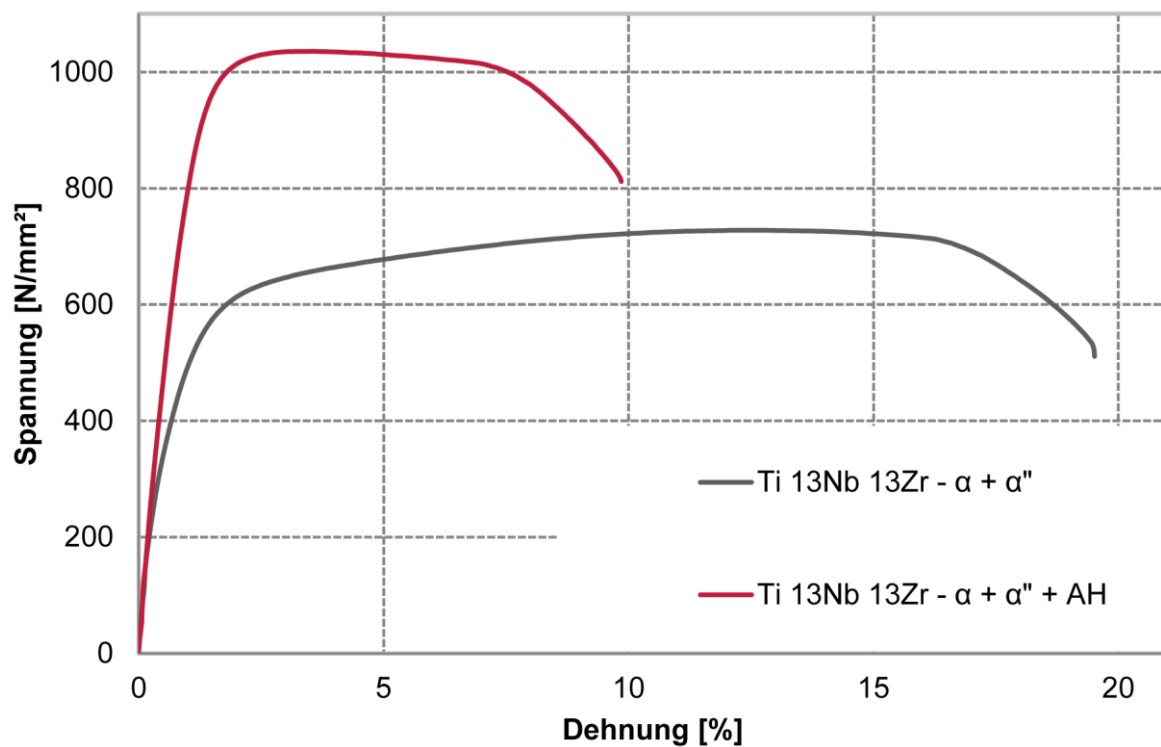


Abbildung 44: Spannungs-Dehnungsdiagramm des gewalzten Materials. Das Grundgefüge ($\alpha + \alpha''$) wurde bei 700 °C-4h-WQ eingestellt. Im Vergleich dazu wurde eine AH bei 475 °C durchgeführt, um die Zugfestigkeit zu erhöhen.

Zugversuche an globularen ($\alpha+\beta$)-Gefügen

Die Proben dieser Versuchsreihe wurden auf zwei Arten hergestellt: Einmal wurde zwischen den Umformschritten eine einfache Zwischenglühung durchgeführt und bei der zweiten Variante

wurde eine Wärmebehandlung zur Rekristallisation durchgeführt (vergleiche Kapitel 3.4.2, Abbildung 35). Das Grundgefüge wurde über die zweistufige Wärmebehandlung eingestellt (675 °C-6h --- 625 °C-8h-WQ). Zur Steigerung der Festigkeit wurde eine Ausscheidungs-wärmebehandlung bei 350 °C-8h-AC durchgeführt (siehe Abbildung 45). Wie bereits bei der Gefügeuntersuchung beobachtet unterscheiden sich die beiden Herstellungsvarianten bei den Eigenschaften des Grundgefüges kaum (siehe Abbildung 45 (a) und (c)). Die Zugfestigkeit liegt bei 660 N/mm^2 bis 668 N/mm^2 . Die Bruchdehnung liegt bei beiden bei ungefähr 20%. Einen leichten Unterschied gibt es beim E-Modul. Die Variante mit Zwischenglühung liegt bei 44 GPa, die Variante mit Wärmebehandlung bei 700 °C liegt bei 55 GPa.

Die Ausscheidungswärmebehandlung führte bei diesen Versuchen zu Zugfestigkeiten von ungefähr 900 N/mm^2 . Die Bruchdehnung dieser Gefüge dürfte bei ungefähr 9% liegen, aber nur eine der insgesamt sechs Proben schnürte innerhalb der Aufnehmer ein (Dies ist auch der Grund für den deutlichen Unterschied bei den Zugkurven (b) und (d) in Abbildung 45). Der E-Modul der verfestigten Gefüge steigt durch die zusätzlich ausgeschiedene α -Phase auf 84 GPa an. Damit liegt die Steifigkeit aber immer noch 20 GPa bis 40 GPa unter der Steifigkeit der Legierung Ti 6Al 4V, die vielfach als Implantatlegierung eingesetzt wird.

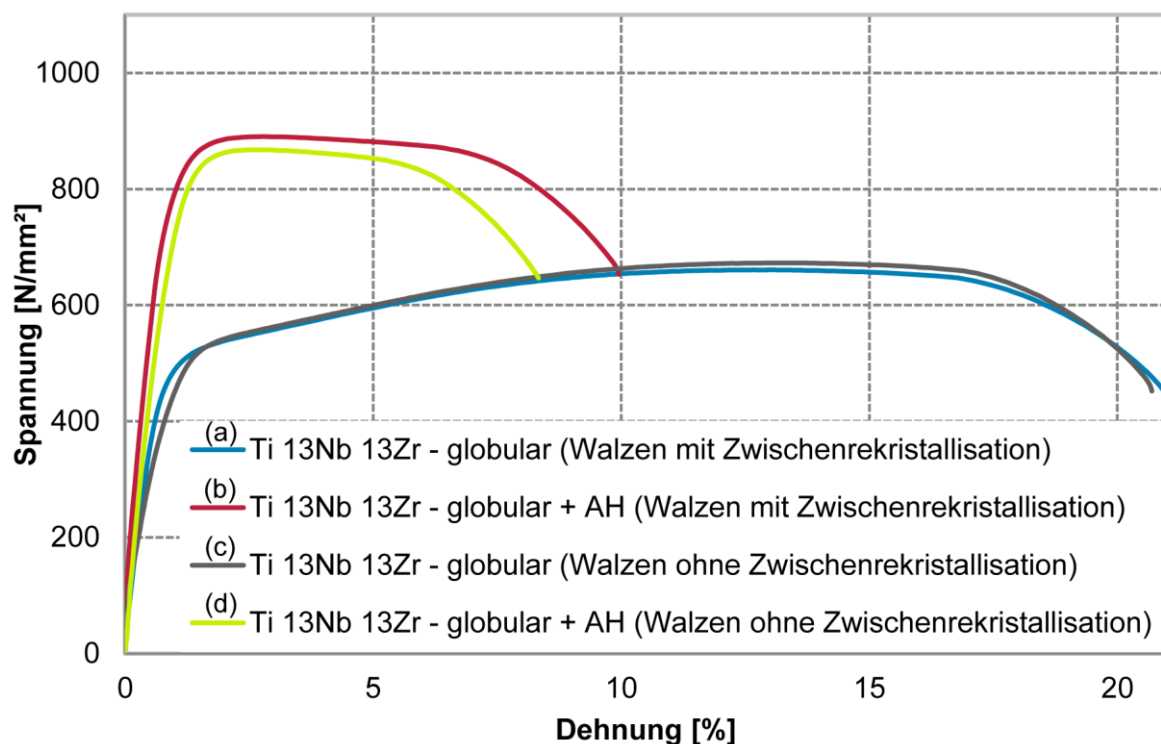


Abbildung 45: Spannungs-Dehnungsdiagramm des gewalzten Materials, das Grundgefüge (globular mit α - und β -Phase) wurde bei 675 °C-6h --- 625 °C-8h-WQ eingestellt. Die AH fand bei 350 °C-8h-AC statt. Beim Walzen wurden unterschiedliche Varianten für die Wärmebehandlung zwischen den Umformschritten verwendet.

3.5.3 Kerbschlagbiegeversuche

Für die Herstellung der Kerbproben mussten die Walzproben am Ende der Umformung eine größere Dicke haben, als bei den Zugproben oder für die Gefügeuntersuchungen. Darum wurden Proben mit einer Anfangsdicke von ungefähr 21 mm hergestellt. Diese wurden in vier Schritten ($21 \rightarrow 17 \rightarrow 15 \rightarrow 12,5 \rightarrow 8$) auf eine Endhöhe von ungefähr 8 mm gebracht, so dass die Proben ebenfalls einen Umformgrad von $\varphi \approx 1$ haben. Die Umformung fand bei 650 °C statt und zwischen den Umformschritten wurden die Proben für 5 bis 10 Minuten in den Ofen gelegt, um wieder auf Temperatur zu kommen. Nach dem letzten Schritt wurden die Walzproben in Wasser abgeschreckt und anschließend wurden die Wärmebehandlungen durchgeführt. Die Proben wurden aus dem rekristallisierten Material gefertigt.

Wie bereits erwähnt, wurden in der Literatur keine Vergleichswerte gefunden. Daher wurden aus gängigen Legierungen, die am IfW für Forschungs- und Lehrzwecke eingesetzt werden, ebenfalls Proben gefertigt und getestet. Die verwendeten Titanlegierungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Für die einzelnen Legierungen ist außerdem eine kurze Beschreibung des Gefüges angegeben und im Falle der Legierung Ti 13Nb 13Zr zusätzlich die Temperatur, bei der die Gefüge eingestellt wurden. Die Ergebnisse der Kerbversuche sind in der Übersicht in Abbildung 47 zusammengefasst.

Die Proben von 4), 5) und 6) ($\alpha+\alpha''$ -Gefüge, α'' -Martensit und CP-Titan Grad 2) haben sich durch die Wucht des Hammers zwar stark verformt, sind aber nicht gebrochen. Dies gilt für beide Temperaturbereiche. Im Falle der Legierung Ti 13Nb 13Zr spricht dies für die gute Verformbarkeit der orthorhombischen α'' -Phase und der relativen Unempfindlichkeit gegenüber Kerben und schlagartiger Belastung. Alle anderen Proben sind durch die schlagartig auftretende Belastung verformt und gebrochen. Die dabei aufgenommene Energie ist bei den Proben von 1) mit den globularen ($\alpha+\beta$)-Gefügen am höchsten (bei den Ti 13Nb 13Zr Proben) und nimmt mit zunehmender Verfestigung durch die Ausscheidungswärmebehandlungen ab. Am geringsten ist sie bei den Proben von 2), wo sie unter 8 J liegt. Bei den Vergleichslegierungen erreicht nur noch die Legierung Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn eine höhere Energieaufnahme. Bei dieser Legierung ist aber auch der Abfall bei den niedrigen Temperaturen am höchsten. Eine Abnahme der aufgenommenen Energie vor dem Bruch findet bei allen Legierungen statt, ein Steilabfall tritt aber nicht auf. Dies zeigen auch die durchgeführten Bruchflächenanalysen der Kerbproben. Die Bruchart ist bei allen der duktile Gewaltbruch und mikroskopisch sind nur Waben zu erkennen und keine Spaltflächen (siehe Abbildung 46). Die Legierung Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn besitzt ein sehr grobkörniges Gefüge. Dieses lässt sich teilweise auch auf der Bruchfläche erkennen, da die Wabenförmigen Bereiche sich auf Grund ihrer kristallographischen Orientierung leicht unterscheiden.

Tabelle 19: Übersicht über die verwendeten Legierungen und Gefüge bei den Kerbschlagbiegeversuchen

Proben	Legierung und Gefüge
1)	Ti 13Nb 13Zr, globulares ($\alpha+\beta$)-Gefüge, 675 °C-6h---625 °C-8h-WQ
2)	Ti 13Nb 13Zr, globulares ($\alpha+\beta$)-Gefüge + AH, 675 °C-6h---625 °C-8h-WQ + 350 °C-8h-AC
3)	Ti 13Nb 13Zr, α/α'' -Gefüge + AH, 700 °C-4h-WQ + 475 °C-8h-AC
4)	Ti 13Nb 13Zr, α/α'' -Gefüge, 700 °C-4h-WQ
5)	Ti 13Nb 13Zr, α'' -Martensit, 800 °C-30min-WQ
6)	CP-Titan Grad 2, globulares α -Gefüge
7)	Ti 6Al 2Sn 4Zr 2Mo, Duplexgefüge
8)	Ti 6Al 4V, globulares ($\alpha+\beta$)-Gefüge
9)	Ti 6Al 2Sn 4Zr 6Mo, primär α mit Ausscheidungsverfestigter β -Phase
10)	Ti 5Al 2Sn 2Zr 4Mo 4Cr (Ti-17),
11)	Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn, metastabil β , grobkörnig

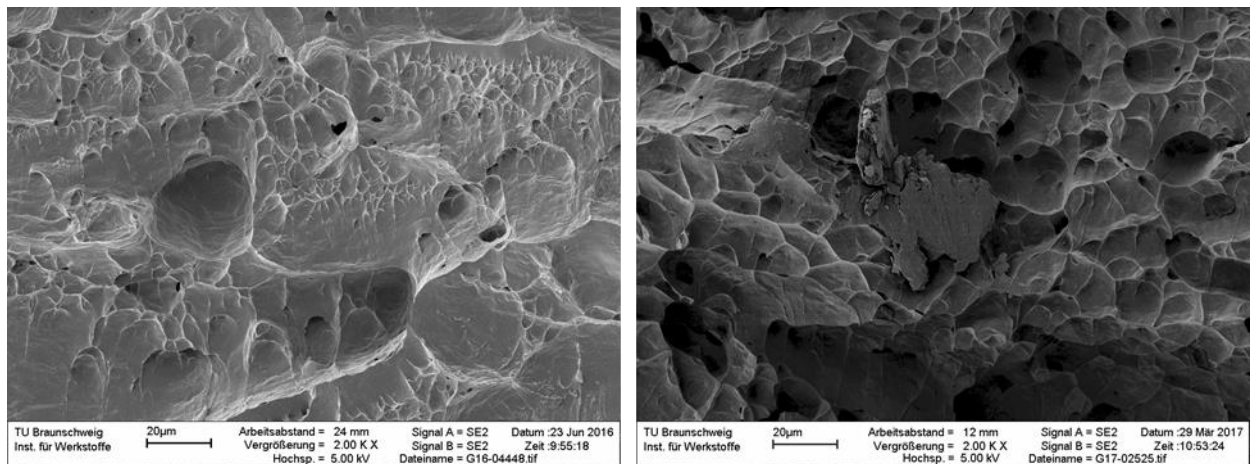


Abbildung 46: Bruchflächen der Kerbproben: Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn (links) und Ti 13Nb 13Zr mit ausscheidungsgehärtetem globularem ($\alpha+\beta$)-Gefüge nach Test bei tiefer Temperatur (rechts). Bei beiden Proben sind Waben zu erkennen, die teilweise verformt sind. Die Waben bei der Legierung Ti 15V 3Al 3Cr 3Sn sind größer.

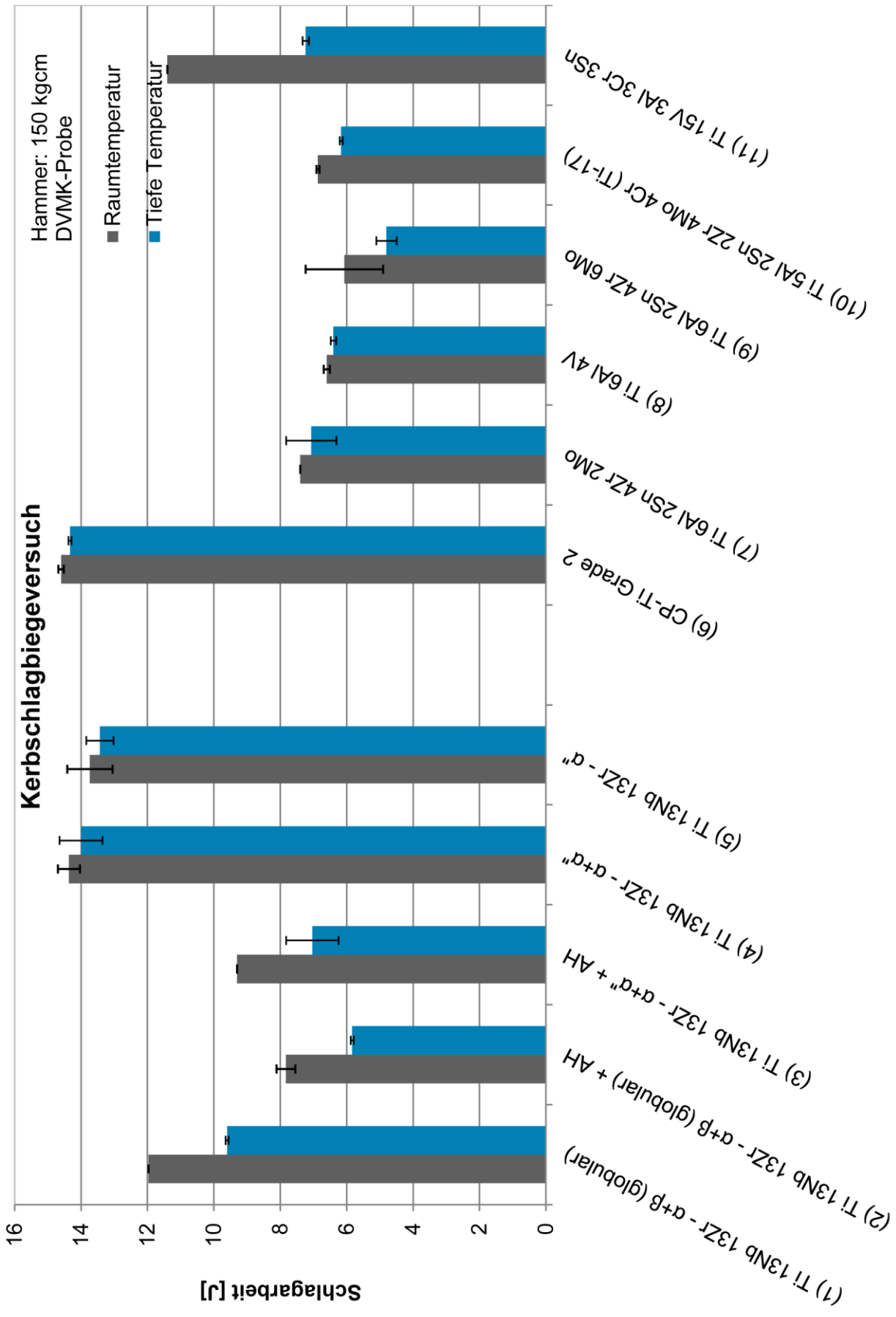


Abbildung 47: Übersicht über die Ergebnisse der Kerbschlagbiegeversuche mit Standardabweichung.

3.6 Korrosionsuntersuchungen am Basismaterial

Zunächst wurden am DFI integrale Korrosionsuntersuchungen am Werkstoff Ti 13Nb 13Zr anhand potentiodynamischer Polarisation und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Es wurden Proben im Gusszustand (wieder eingeschmolzen), sowie verschiedene wärmebehandelte Proben untersucht (siehe auch Tabelle 5, Seite 33). Als Elektrolyt wurde eine simulierte Körperflüssigkeit (*simulated body fluid*, SBF) sowie künstlicher Speichel verwendet. Die Lösungen wurden mit und ohne Zusätzen von Wasserstoffperoxid und Natriumfluorid eingesetzt.

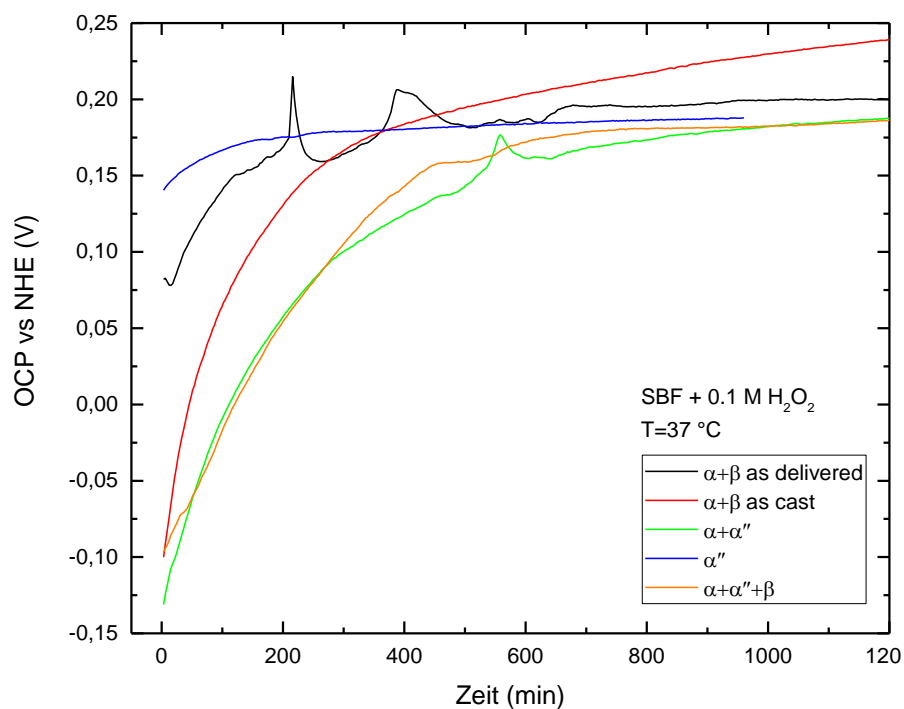
Die Ruhepotentiale der Gusslegierung und der wärmebehandelten Legierungen zeigen in SBF mit Zusätzen von 0,1 M H₂O₂ („Entzündungssimulation“) sowie 2000 ppm Fluorid („Dentalsimulation“) bei 37 °C im gerührten System eine klare Passivierung (Abbildung 48a und b). Das Ruhepotential für die unbehandelten Proben in der H₂O₂-haltigen SBF steigt zu Beginn von ca. -100 mV bis +150 mV gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE) rasch auf +180 mV bis +220 mV gegen NHE. Dies ist unabhängig vom Gefügestand. Nach 20 Stunden erreichen alle Ruhepotentiale einen Wert von ca. 200 mV bis +250 mV gegen NHE.

Im Falle des Fluorid-versetzten künstlichen Speichels zeigt die Legierung ebenfalls ein klares Passivierungsverhalten. Hier liegen die gemessenen Ruhpotentiale jedoch wesentlich niedriger über den gesamten Zeitraum. Zu Beginn sinkt das Potential auf Werte bis -300 mV vs. NHE. Dies lässt sich auf einen anfänglichen Korrosionsangriff zurückführen. Im Anschluss stabilisieren sich die Ruhepotentiale für alle Gefügestände im Bereich zwischen -100 mV bis +25 mV, was auf eine Repassivierung der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Die Potentiale nach 20 h liegen etwa 200 mV niedriger als für die SBF-Lösung mit H₂O₂.

Die Stromdichte-Potentialmessungen (Abbildung 49a und b) zeigen in allen Fällen eine klare Passivierung der Oberfläche. Die Stromdichten während der Polarisation in SBF+0,1 M H₂O₂ liegen im Bereich zwischen 1-4 V vs. NHE bei ca. 10 µA/cm². Wie für Titanwerkstoffe üblich zeigt sich ein Peak in der Stromdichte bei ca. 2 V vs. NHE. Dieser charakteristische Peak wird einer Oxidation von Ti³⁺ zu Ti⁴⁺ bzw. von Ti₂O₃ zu TiO₂ zugeschrieben, was auf das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen zurückgeführt wird (94), (95). Die Stromdichte sinkt anschließend bei höheren Polarisationswerten wieder ab. Es erfolgt kein Durchbruch im Bereich bis zu 4 V gegen NHE.

Die Stromdichten im Fluorid-haltigen Medium zeigen zwar ebenfalls flache Verläufe (Abbildung 49b), jedoch liegen die Werte bei teilweise über 100 µA/cm², etwa dem zehnfachen der Werte für die SBF-Lösung mit H₂O₂. Der 2-V Peak ist ebenfalls ausgeprägt. Es wird auch in Fluoridlösungen kein Durchbruch bis zu 4 V gegen NHE beobachtet. Das Korrosionsverhalten der Titanlegierung

Ti 13Nb 13Zr in künstlichen Körperflüssigkeiten war auch Gegenstand mehrerer anderer Arbeiten (96), (97). Es hat sich gezeigt, dass die Legierungselemente Niob und Zirkonium die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Aluminium und Vanadium, wie in Ti 6Al 4V vorliegen deutlich verbessern. So wird bei der potentiodynamischen Polarisation von Ti Al6 4V bereits kurz nach Durchlaufen des charakteristischen 2 V-Peaks das Lochdurchbruchpotential überschritten und der transpassive Bereich erreicht. Beim Ti 13Nb 13Zr hingegen bilden Niob und Zirkonium stabile Oxide aus Nb_2O_5 und ZrO_2 und erhöhen die thermodynamische Stabilität des Titans in der Legierung. Der Angriff der in der SBF vorliegenden Chloridionen wird dadurch verringert (98), (99). Generell zeigen sowohl die beschichteten, als auch die unbeschichteten Ti 13Nb 13Zr-Proben eine geringe Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion.



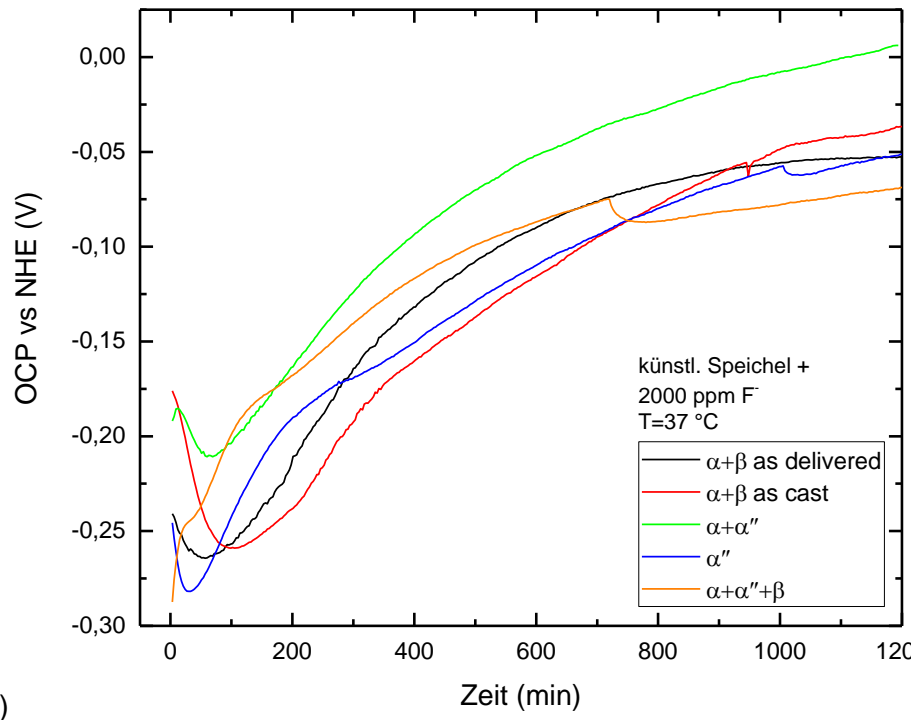
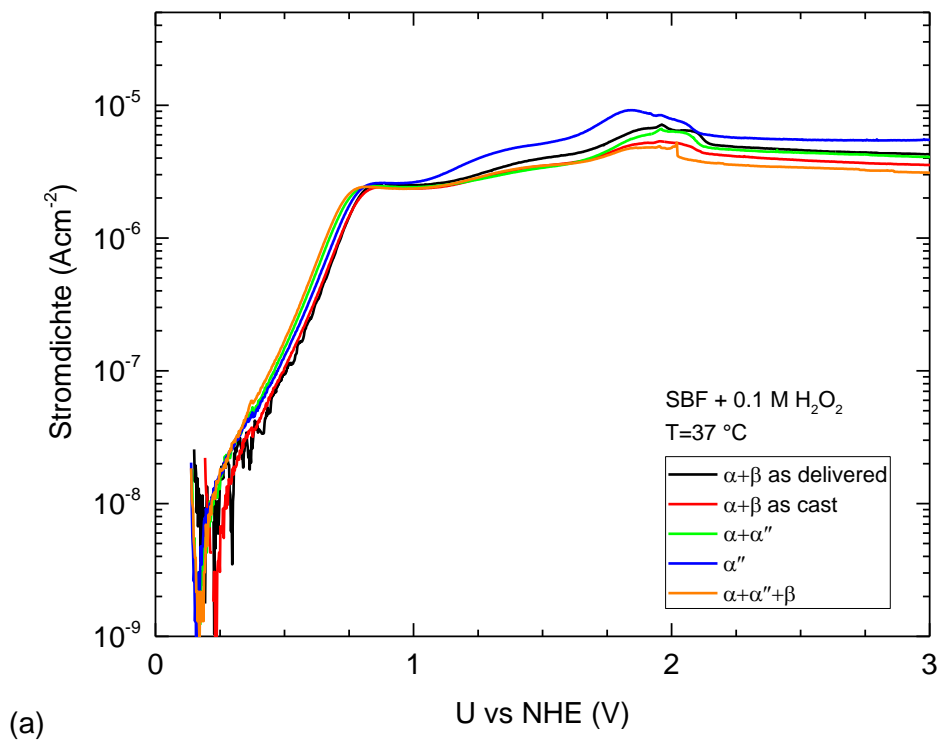


Abbildung 48: Entwicklung des freien Korrosionspotentials verschiedener Gefügestände der Ti 13Nb 13Zr Legierung in SBF + H₂O₂ und künstl. Speichel + 2000 ppm Fluorid in Abhängigkeit der Immersionszeit.



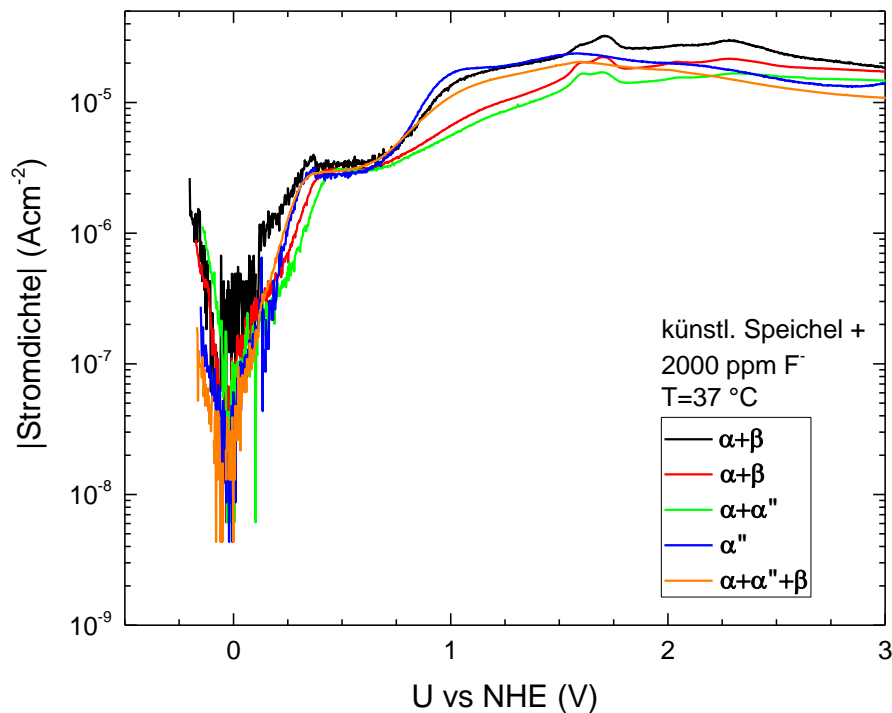


Abbildung 49: Stromdichte-Potential-Verläufe verschiedener Gefügestände in SBF + H₂O₂ sowie künstl. Speichel + 2000 ppm Fluorid

Wenn die Lösung mit 2000 ppm Fluorid nicht gerührt wird, so zeigen sich deutlich unterschiedliche Verläufe. Im nicht gerührten System werden für die unbeschichteten Proben Stromdichten bis fast 1 mAc^m-² erreicht, was für eine deutlich verstärkte Korrosionsreaktion spricht. Zwar erfolgt auch hier kein Durchbruch, jedoch verdeutlichen die hohen Stromdichten einen starken Abtrag des Materials.

Zusätzlich fällt im ungerührten System das Ruhepotential innerhalb eines Zeitraums von 60 Minuten von anfänglich -300 mV vs. NHE auf Werte von unterhalb -600 mV vs. NHE ab (Abbildung 50). Dies entspricht einem Wechsel des Korrosionszustandes von passiv auf aktiv und ist auf die schnellere Auflösung der TiO₂ Passivschicht im ungerührten System zurückzuführen. Ein Grund ist mutmaßlich die Ausbildung lokal unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen in der Nähe der Oberfläche, die eine beschleunigte Auflösung der Oxidschicht nach sich zieht (sog. Stillstandskorrosion). Im Falle der Elektrolytkonvektion (Rühren) ist diese Änderung der Elektrolytkonzentration unterbunden. Im Anschluss stabilisiert sich das Ruhepotential bei ca. -500 mV vs. NHE, was auf eine Repassivierung schließen lässt.

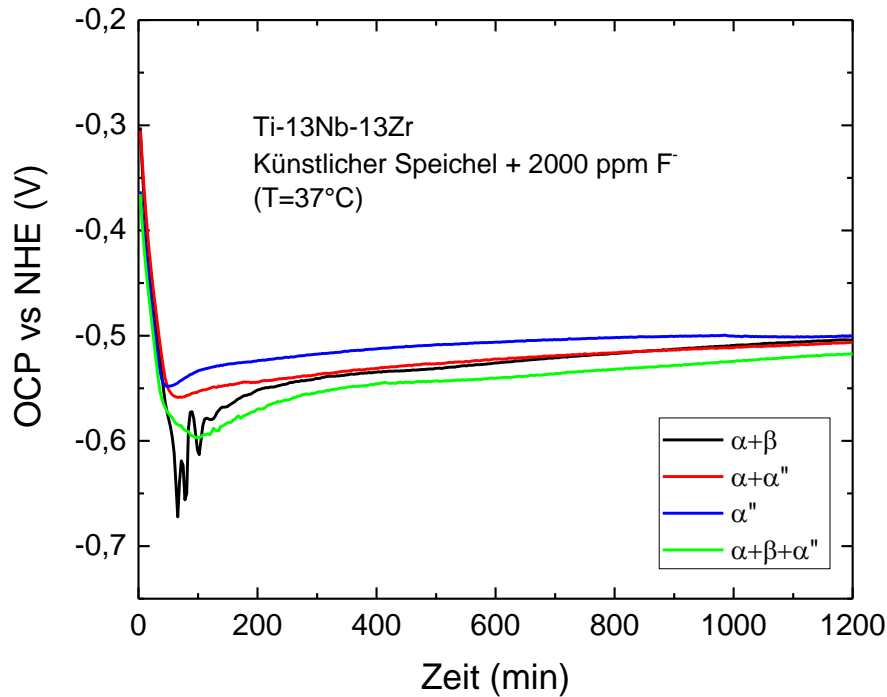


Abbildung 50: Zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials für verschiedene Gefügestände in künstl. Speichel + 2000 ppm Fluorid im ungerührten System.

Die Gusslegierung ist durch einfache REM Untersuchungen in ihrer Phasenstruktur nur schwer zu beschreiben. Zwar ist eine leichte Zweiphasigkeit zu erkennen, jedoch nur in wenigen Bereichen. Die wärmebehandelte Legierung (Probenklasse 1, siehe auch Tabelle 5) zeigt zwei sehr deutliche Phasen in lamellarer Struktur. Dazu kann eine deutliche Verminderung des Niobanteils in der α -Phase erkannt werden (vgl. Abbildung 51). Die durch eine Ausscheidungswärmebehandlung aus der β -Phase entstehende α -Phase verarmt an Niob. Im BSE-Bild (Abbildung 52) ist diese Entmischung deutlich sichtbar. Beispielhaft sind im $\alpha+\beta+\alpha''$ -Gefüge die dunkleren α -Lamellen zu erkennen. Zusätzlich ist der unterschiedliche Niob-Anteil in den EDX-Spektren in Abbildung 51 nachweisbar.

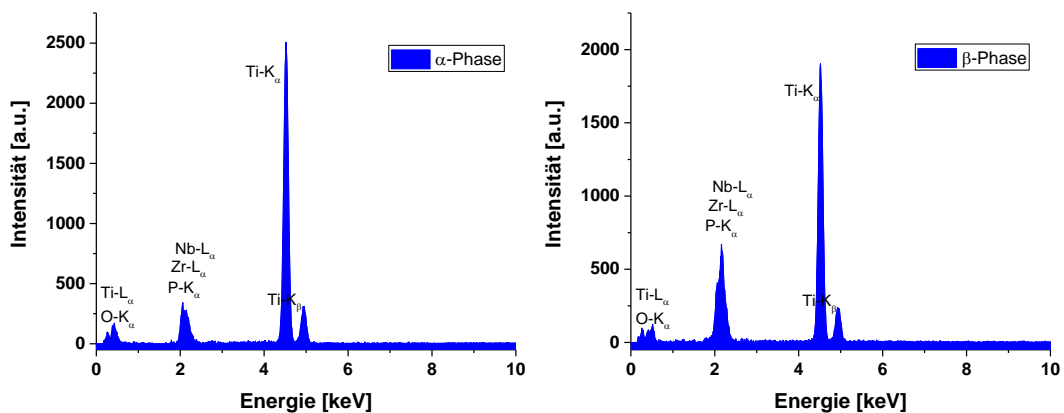


Abbildung 51: EDX-Analyse der α - und β -Phase.

Für die Stromdichte-Potentialkurven in Fluoridlösung zeigt sich ein deutlicher Einfluss des Rührens. Die gerührten Systeme zeigen keine sichtbare Auflösung der Oberfläche. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion im Wesentlichen in der Passivschicht stattfindet oder aber an der Grenzfläche Metall/Oxid. Die Reaktion führt in keinem Fall zu einer Abplatzung der Schicht oder aber einer Metallauflösung. Für das nicht gerührte System wird wie schon durch die erhöhten Stromdichte-Potentialkurven vermutet werden konnte, ein starker Angriff der Oberfläche generiert. Hier zeigt sich für beide Materialien ein deutlicher Angriff einer Phase, bei der die niobreiche Phase als lokale Kathode fungiert, sich also nicht auflöst während die niobarme Phase in Lösung geht. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei der Gussprobe als auch bei der wärmebehandelten Probe. Es muss allerdings angemerkt werden, dass ebenso eine selektive Oxidation der niobreichen Phase stattgefunden haben könnte.

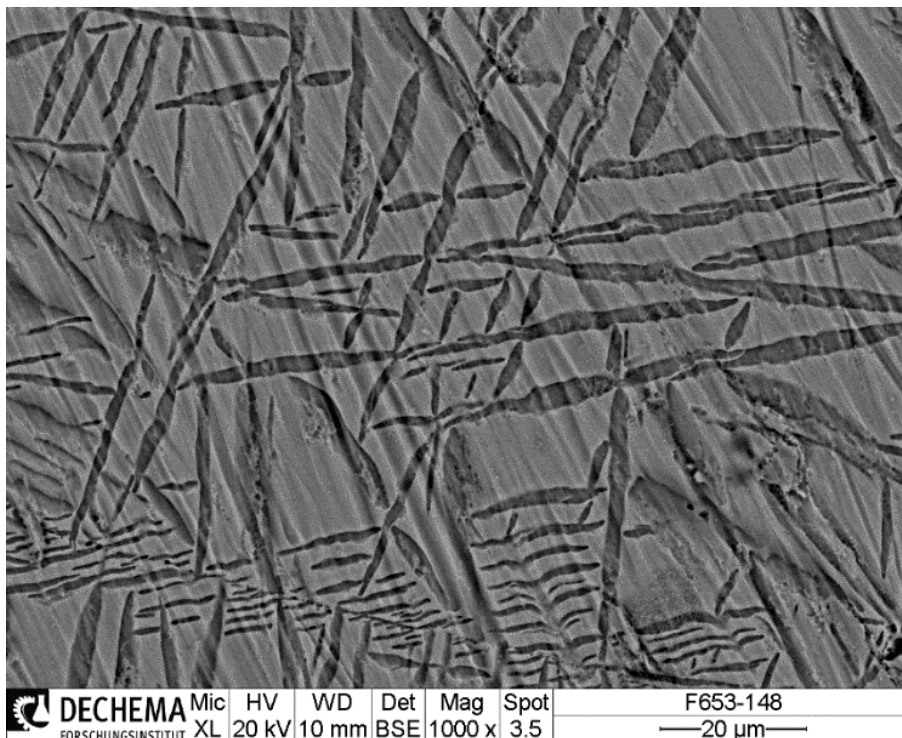


Abbildung 52: BSE-Aufnahme einer $\alpha+\beta+\alpha''$ -Probe nach Korrosionsangriff im künstl. Speichel + 2000 ppm Fluorid.

3.7 Plasma-elektrolytische Oxidation

3.7.1 Schichtwachstum

In Abbildung 53 ist die zeitabhängige Spannungszunahme für Ti 13Nb 13Zr-Proben für verschiedene Stromdichten in einem sauren Elektrolyten [A], bestehend aus 1 M H_2SO_4 + 0,1 M H_3PO_4 dargestellt. Das Schwefel-Phosphorsäure-Verhältnis von 10:1 wurde so gewählt, um zum einen möglichst porenarme Schichten zu generieren und andererseits die Rutil-Phase zu erzeugen,

welche die besseren mechanischen Eigenschaften besitzt. Die Proben wurden galvanostatisch mit einer oberen Grenzspannung $U_T=400$ V bei unterschiedlichen Stromdichten (14 mAcm^{-2} , 140 mAcm^{-2} , 420 mAcm^{-2} und 700 mAcm^{-2}) für verschiedene Zeiten bis zu einer jeweils konstanten Flächenladungsdichte ($q=63 \text{ Ccm}^{-2}$) anodisiert. So sollte sichergestellt sein, dass die Schichten annähernd gleich dick sind. Nach der Behandlung wurden die Proben mit destilliertem Wasser gereinigt und an Luft getrocknet.

In Abhängigkeit von den Steigungen der Spannungszunahme können vier Stufen des Schichtwachstums bestimmt werden, wie auch in (9), (10) ausführlich beschrieben ist: Herkömmliches Anodisieren, gefolgt von einer schnellen Abnahme des Spannungsanstiegs, was auf das Einsetzen der Funkenbildung (*micro-arcing*) zurück geführt wird. Der durchschnittliche Spannungsanstieg im anfänglichen linearen Regime des Anodisierprozesses bis zu etwa 110 V beträgt für die oben genannten Stromdichten jeweils $3,7 \text{ Vs}^{-1}$, $36,2 \text{ Vs}^{-1}$, 67 Vs^{-1} bzw. 134 Vs^{-1} . Dies entspricht einer durchschnittlichen Ladungsabscheidungsrate von $6,2 \text{ mCV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Somit nimmt die Wachstumsrate der Schicht mit der angelegten Stromdichte zu, was bedeutet, dass das Faraday'sche Gesetz sehr gut erfüllt wird. Es treten noch keine Überspannungen auf und die Strom-Spannungskurve verläuft gemäß dem Ohm'schen Gesetz linear. Die Ladungsabscheidungsrate hängt weiter von der Leitfähigkeit des Elektrolyten ab, d. h. von der Menge der zugeführten Ionen. So wurden im 10-fach verdünnten Elektrolyten [B] ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M H}_3\text{PO}_4$) für Stromdichten von 14 mAcm^{-2} , 70 mAcm^{-2} , 140 mAcm^{-2} und 420 mAcm^{-2} jeweils Spannungsanstiege von $4,2 \text{ Vs}^{-1}$, $21,8 \text{ Vs}^{-1}$, $45,6 \text{ Vs}^{-1}$ und $124,4 \text{ Vs}^{-1}$ verzeichnet, was einer verringerten Ladungsabscheidungsrate von $3,3 \text{ mCV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ entspricht.

Die weitere Spannungserhöhung geht mit der Bildung von gasförmigen Produkten (H_2 an der Kathode, O_2 an der Anode) einher, bis schließlich die Probenoberfläche stellenweise mit einem dünnen, isolierenden Gasfilm bedeckt ist. Da die Leitfähigkeit des Gasfilms sehr gering ist, entstehen große elektrische Feldstärken ($E \sim 10^6 \text{ Vm}^{-1}$), die zur Ionisation des Gasfilms und schließlich zur Zündung eines Plasmas führen. In der sich komplementär ausbildenden porösen Oxidschicht kommt es ebenfalls zu einer Zunahme der elektrischen Feldstärke, d.h. ein Großteil der Spannung fällt an der Oxidschicht ab.

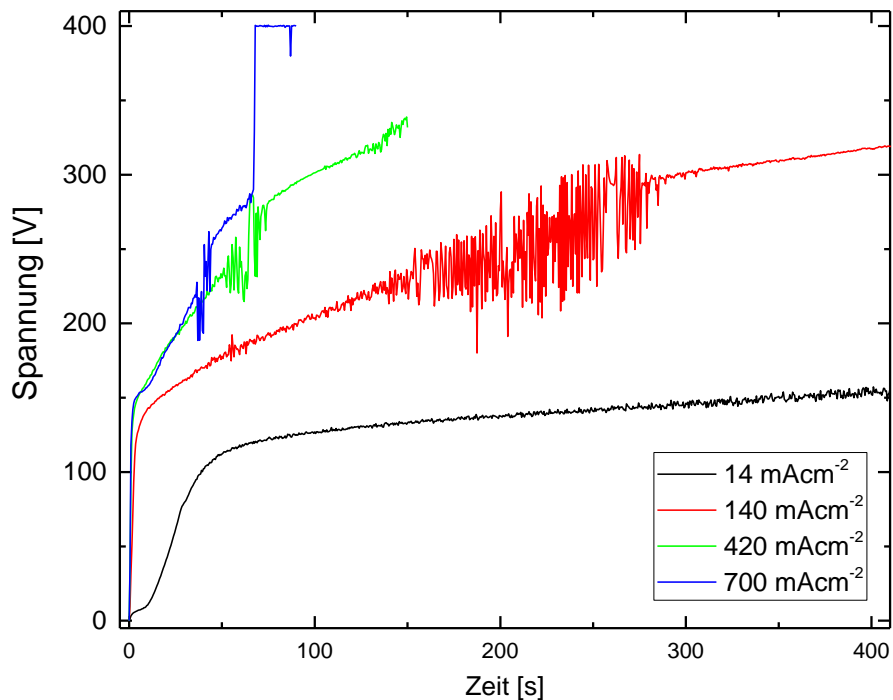


Abbildung 53: Spannungs-Zeit-Verhalten einer PEO-Probe bei verschiedenen Stromdichten.

Bei hinreichend hohen Feldstärken kommt es schließlich zum Durchbruch und der Ausbildung feiner weißer Blitzentladungen sowie einer randomisierten Bewegung der Entladungen über die gesamte Probenoberfläche. Dies kann für Elektrolyt [A] bei etwa 110 V vermerkt werden. Im empirischen Modell von Ikonopisov (100) hängt der Wert des Durchbruchpotentials U_T vom Material und der Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten ab. Neue Arbeiten zeigen jedoch, dass das Durchbruchpotential vielmehr vom spezifischen Vermögen des Elektrolyten für eine Elektroneninjektion an der Elektrolyt/Substrat-Grenzfläche (101) abhängt. Bei den hier verwendeten Elektrolyten erreicht das dielektrische Durchschlagpotential Werte zwischen 110 V und 170 V (Abbildung 54). Das Durchbruchpotential steigt mit der angelegten Stromdichte, ist jedoch unabhängig von der geflossenen Ladung, d.h. die ersten Plasmaentladungen treten auf, sobald eine kritische Schichtdicke erreicht ist. Bei Einsetzen des Micro-Arcings ist aufgrund der höheren Stromdichten die maximal erreichbare Spannung ebenfalls größer.

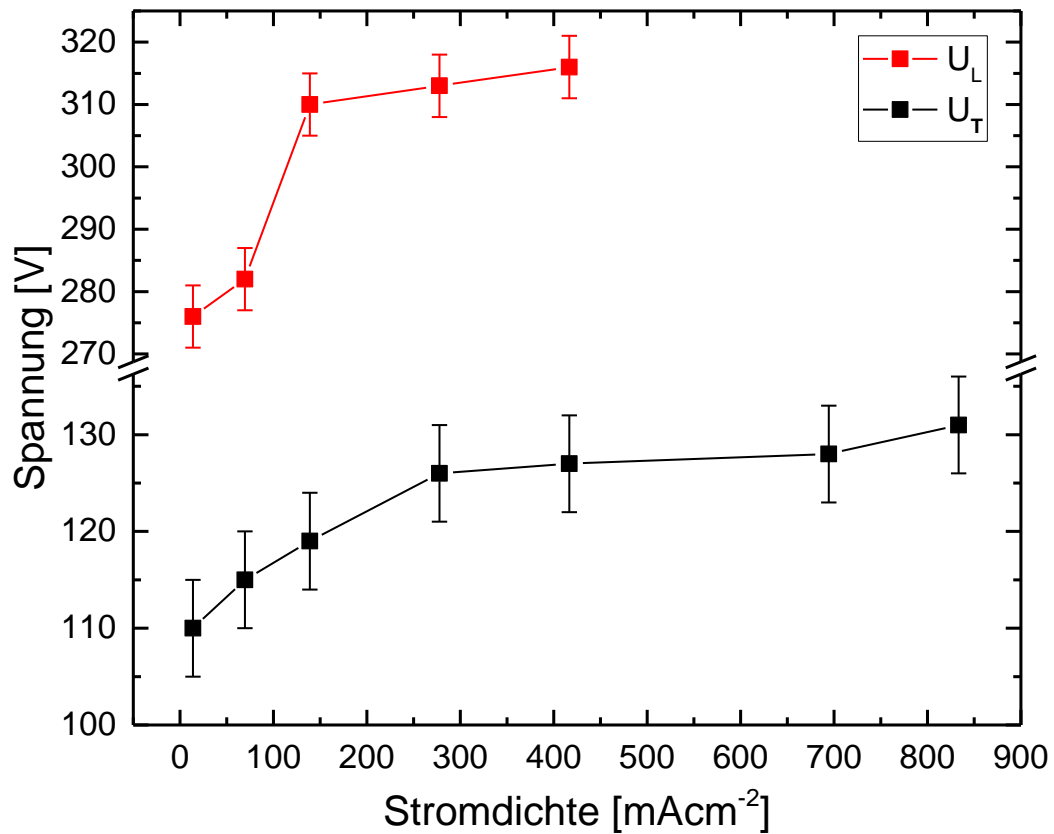


Abbildung 54: Abhängigkeit des Durchbruchpotentials U_T und der maximal erreichbaren Spannung U_L von der Stromdichte.

Wird anstelle der Zeit die Flächenladungsdichte ($q = \int i \cdot dt$) auf der Abszisse aufgetragen, so fallen die Kurven zusammen und sind direkt vergleichbar (Abbildung 55). Die akkumulierte Ladungsdichte auf der Oberfläche wurde durch Bildung des zeitlichen Integrals über die Stromdichte bestimmt. Wie oben bemerkt, ist das Durchbruchpotential offenbar unabhängig von der eingesetzten Gesamtladung, d.h. die ersten Plasmaentladungen treten immer dann auf, wenn eine kritische Ladung akkumuliert ist bzw. die aufgebauten Schichtdicken hinreichend dick sind.

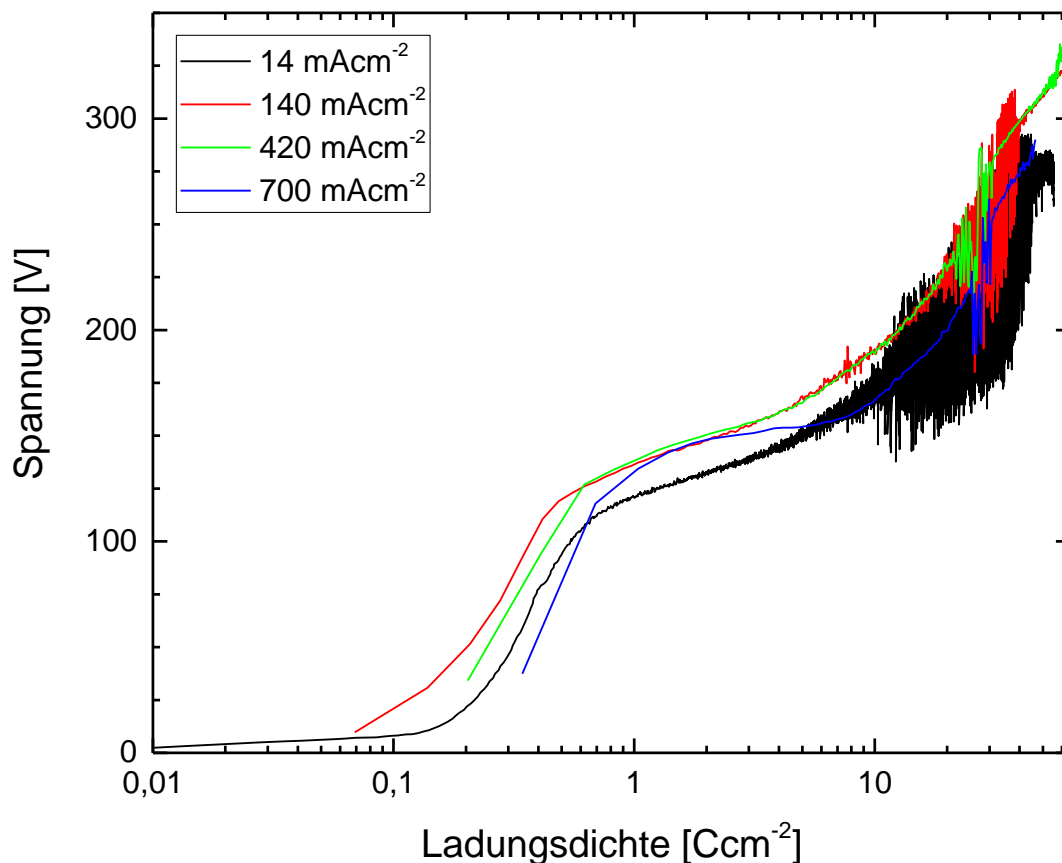


Abbildung 55: Abhängigkeit der Spannung von der Ladungsdichte für verschiedene Stromdichten

In Abbildung 56 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der erzeugten Schichtoberflächen für Ladungsdichten von 10 Ccm^{-2} bzw. 60 Ccm^{-2} gezeigt. Bei kleinen Ladungsdichten kann eine zerfurchte Struktur beobachtet werden, während bei Ladungsdichten über 30 Ccm^{-2} eine homogene poröse Morphologie erreicht wird. Nach (80) kann die Abhängigkeit der Schichtmorphologie und der Übergang von einer zerfurchten zu einer porösen Struktur wie folgt verstanden werden. Wenn das dielektrische Durchbruchpotential erreicht wird, treten die ersten Funkenentladungen auf und die gefurchte Morphologie wird gebildet. Dies ist mit einer Änderung der Steigung im Spannungs-Ladungsdichte-Diagramm um 0,5 Ccm^{-2} verbunden. In diesem Stadium kann eine zufällige Bewegung der Funkenentladungen über die gesamte Probenoberfläche beobachtet werden. Die Bildung der charakteristischen Oberflächenstrukturen in Abbildung 56 oben ist auf das Auftreten der ersten Entladungen an schwächeren Punkten (beispielsweise lokal dünnere Beschichtung, Defekte und Risse) der Oxidschicht zurückzuführen. Infolgedessen wird die Oxidschicht bei diesen Defekten lokal verdickt, und der dielektrische Durchschlag wird an einem anderen Ort auftreten. Dieser Prozess setzt sich weit fort, bis die gesamte Oberfläche mit einer homogenen Oxidschicht bedeckt ist. Zwischen etwa 10-30 Ccm^{-2} kann ein Übergangsbereich beobachtet werden, der durch eine größere Steigung der Spannung im Vergleich zur vorherigen bzw. nachfolgenden Phase gekennzeichnet ist. In diesem Stadium bilden sich Knotenstrukturen,

die sich bei höheren Ladungsdichten in poröse Strukturen umwandeln. Es ist bemerkenswert, dass in diesem Bereich auch die Intensität der Entladungen entsprechend der Bildung von Poren zunimmt, die zufällig über die Oberfläche verteilt sind. Eine weitere Änderung der Spannungssteigerung kann bei etwa 30 Ccm^{-2} ausgemacht werden, ab diesem Stadium ist eine vollständig poröse Oberfläche vorhanden.

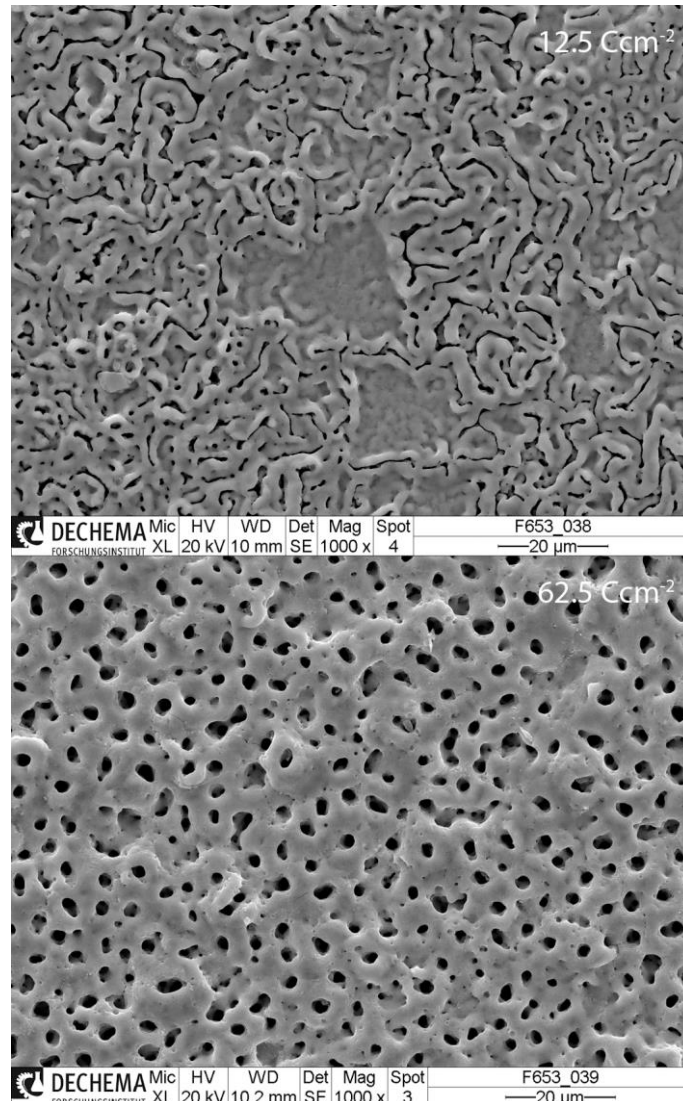


Abbildung 56: Oberflächenmorphologie bei 13 Ccm^{-2} (oben) und 63 Ccm^{-2} (unten).

Es sei bemerkt, dass dieser Mechanismus der Schichtbildung prinzipiell für alle anodisierbaren Metalle (z.B. Al, Mg, Ti) ähnlich verläuft, jedoch in der quantitativen Charakteristik Unterschiede in Abhängigkeit des verwendeten Materials, sowie der elektrischen, chemischen und physikalischen Parameter aufweist. Durch die Kenntnis der maßgeblich beeinflussenden Parameter können die Schichteigenschaften gezielt eingestellt werden.

In Abbildung 57 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichten aus $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / $0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ und einem zehnfach verdünnten Elektrolyten von $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / $0,01 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ bei

PEO-Stromdichten von 14 mA^{-2} und 140 mAcm^{-2} gezeigt. Die akkumulierte Ladungsdichte beträgt für alle Proben $62,5 \text{ Ccm}^{-2}$. Alle Schichten zeigen eine homogene Morphologie, wobei die Poren gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt sind. Die mikroskopische Bildauswertung zeigt, dass der mittlere Porendurchmesser mit steigender Stromdichte bei beiden verwendeten Elektrolyten leicht abnimmt, während die mittlere Porendichte zunimmt (Tabelle 20). Die Porendichte wächst ebenso mit der eingestellten Frequenz, während der mittlere Porendurchmesser abnimmt. Dieses Verhalten wurde auch in (102) über einen weiten Frequenzbereich gefunden und damit erklärt, dass bei höheren Frequenzen mehr Entladungen pro Flächeneinheit auftreten. Grundsätzlich konnten bei geringen Elektrolytkonzentrationen Schichten mit kleineren Poren erzeugt werden (Abbildung 57), was sich positiv auf das Korrosions- und Verschleißverhalten auswirkt. Die Porosität der Schichten liegt zwischen etwa 3 und 12 %.

Tabelle 20: Dicke und Porosität der erzeugten Schichten

Strom- dichte [mAcm ⁻²]	Elektro- lyt	Frequenz [Hz]	Schicht- dicke [µm]	Poren- radius [µm]	Poren dichte [mm ⁻²]	Porosität [%]
14	[A]	DC	8.3±2.8	0.95±0.86	24.400	2.72
140	[A]	DC	12.8±3.6	1.04±0.78	28.800	8.02
420	[A]	DC	13.7±1.8	0.90±0.75	29.000	8.79
700	[A]	DC	14.6±1.1	0.78±0.71	29.800	9.79
70	[A]	1	9.3±2.1	1.22±0.54	24.400	11.41
70	[A]	10	6.7±1.9	0.97±0.41	32.400	9.58
70	[A]	50	4.9±1.4	0.76±0.53	38.800	7.04
14	[B]	DC	2.9±0.9	0.52±0.32	37.900	3.22
140	[B]	DC	10.8±2.9	0.64±0.47	44.600	5.74
700	[B]	DC	14.3±1.1	0.78±0.71	54.200	10.36

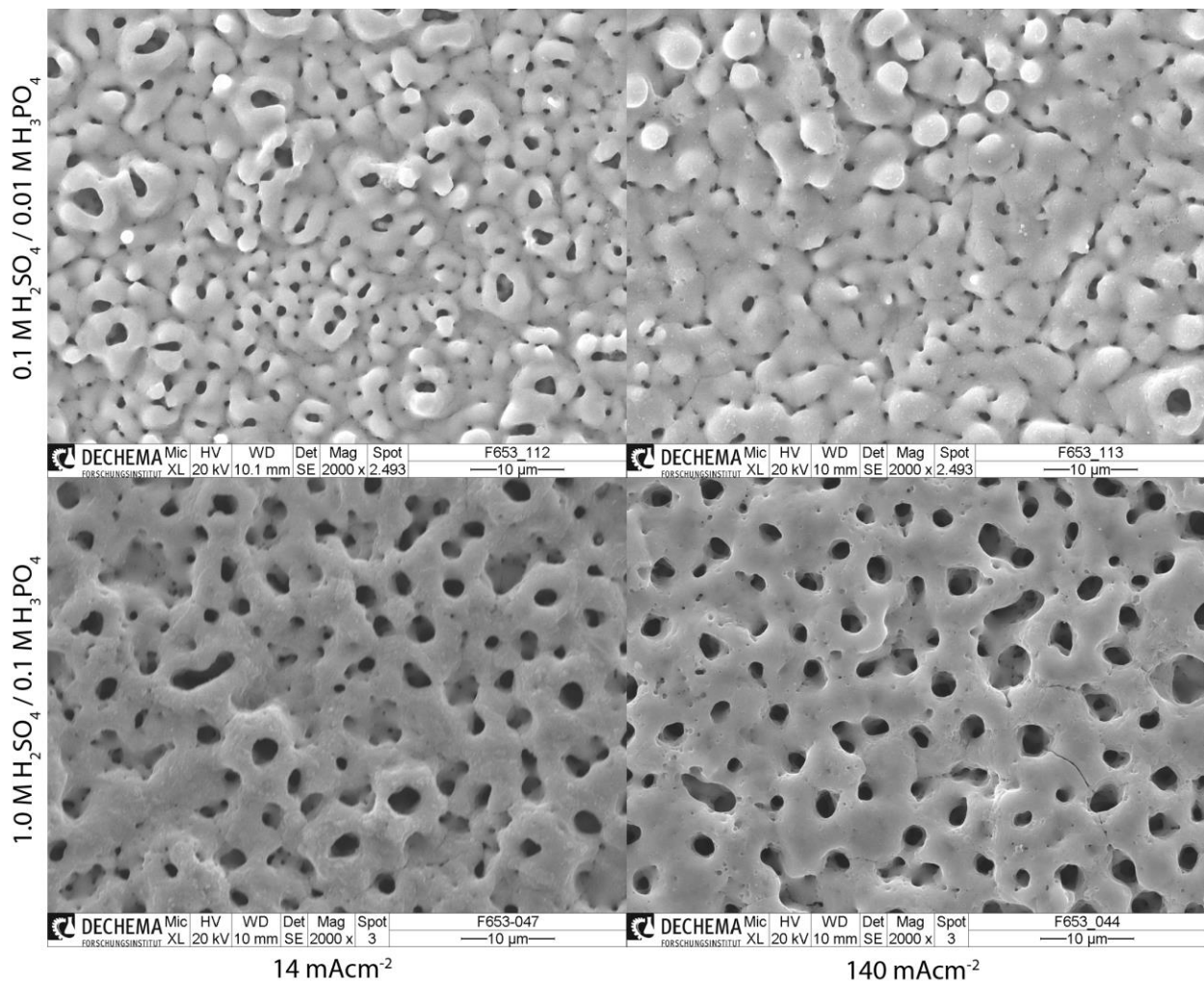


Abbildung 57: REM-Aufnahmen der PEO-Oberflächen bei verschiedenen Stromdichten und Elektrolyten.

In Abbildung 58 sind REM-Aufnahmen der entsprechenden Querschnitte der Proben aus Abbildung 57 dargestellt. Die Bewertung der Schichtdicke wurde automatisch anhand von 100 Messstellen durchgeführt, die Durchschnittswerte sind in Tabelle 20 angegeben. Es zeigt sich, dass die Schichtdicke mit zunehmender Stromdichte und zunehmender Elektrolytkonzentration zunimmt. Die durchschnittlichen Wachstumsraten für 14 mAcm^{-2} , 140 mAcm^{-2} , 420 mAcm^{-2} und 700 mAcm^{-2} betragen $0,1 \text{ µmmin}^{-1}$, $1,7 \text{ µmmin}^{-1}$, $5,4 \text{ µmmin}^{-1}$ bzw. $9,7 \text{ µmmin}^{-1}$. Obwohl die insgesamt akkumulierte Ladungsdichte konstant bei $62,5 \text{ Ccm}^{-2}$ eingestellt ist, nimmt die Beschichtungsdicke mit zunehmender Stromdichte zu, was durch die REM-Querschnittsbilder bestätigt werden kann. Die Bildanalyse zeigt, dass dies mit einer Erhöhung der Schichtporosität einhergeht (Abbildung 57). Mit Erhöhung der Stromdichte nimmt die Porendichte von etwa 24.900 mm^{-2} auf mehr als 36.600 mm^{-2} zu, während der mittlere Porenradius von $1,17 \text{ µm}$ auf $0,80 \text{ µm}$ leicht sinkt. Wenn man die Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und dem Substrat betrachtet, kann man erkennen, dass die Schichtbildung bei niedrigen Stromdichten ($i < 150 \text{ mAcm}^{-2}$) sehr ungleichmä-

ßig ist und eine unregelmäßige Form aufweist. Daraus resultiert auch die stark erhöhte Standardabweichung der Schichtdicken im Vergleich zu höheren Stromdichten, bei denen eine gleichmäßigere Grenzfläche beobachtet werden kann.

Insbesondere sind die unipolaren gepulsten Schichten im Vergleich zu den DC-Proben wesentlich dünner. Bei zunehmenden Frequenzen nimmt die Schichtdicke ebenso ab wie der mittlere Porendurchmesser. Die Wachstumsrate der Beschichtung hängt jedoch stark von der Energie des Einzelpulses der Entladung ab. Bei niedriger Frequenz steigt die Einzelpulsenergie, was eine Zunahme an plasmachemischen Reaktionen bedeutet. Dies wiederum resultiert in höheren Wachstumsrate und kann somit die höheren Dicken der hergestellten Beschichtungen im niederfrequenten Bereich und DC-Modus erklären (103).

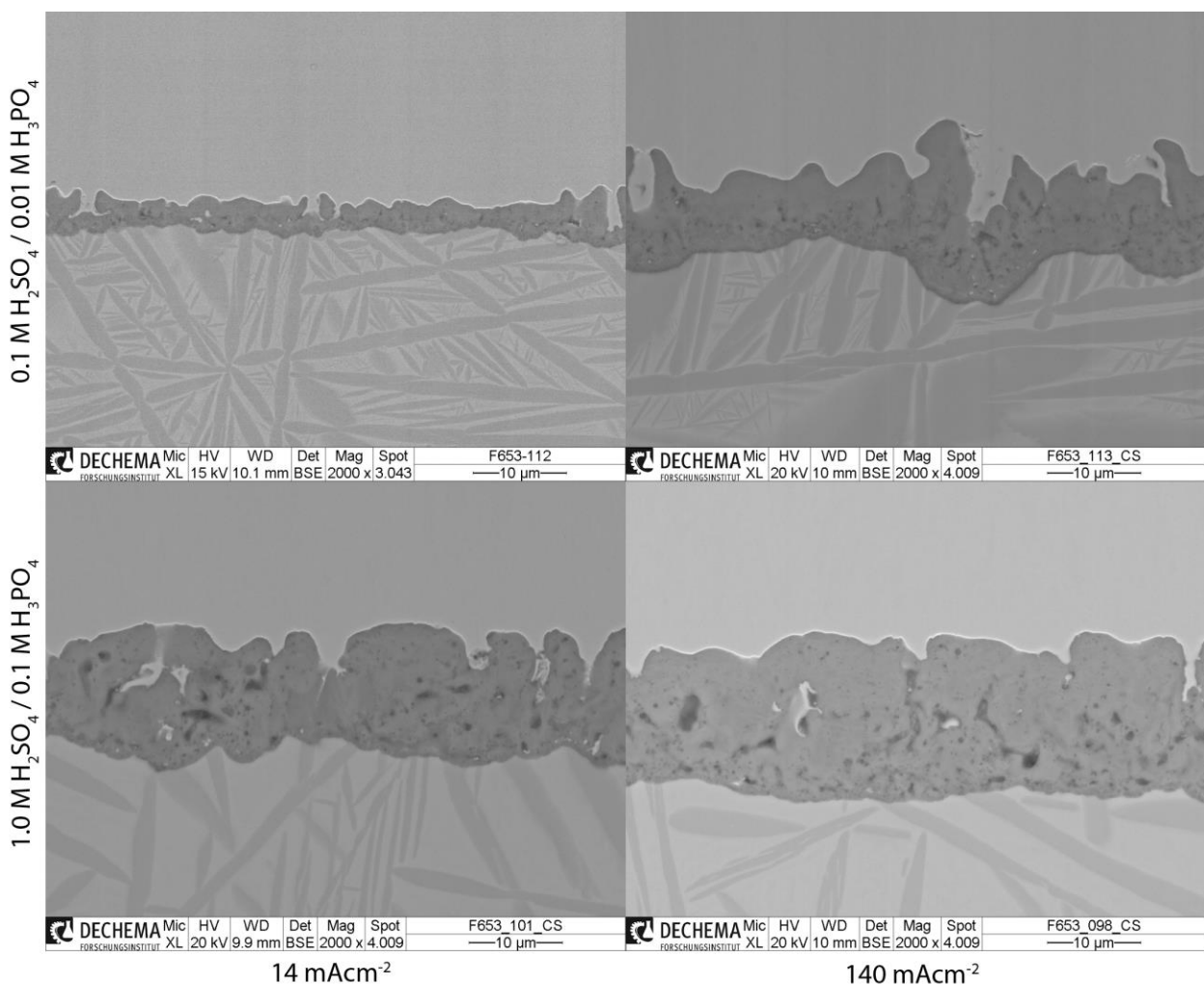


Abbildung 58: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Proben.

Die erzeugten Oxidschichten liegen nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme hauptsächlich in den kristallinen Modifikationen Rutil und Anatas vor (Abbildung 59). Die exakte Quantifizie-

Die Bestimmung der entstandenen Phasen anhand der Diffraktogramme ist jedoch schwierig, da die Oxidschichten unter streifendem Einfall ($\theta=7^\circ$) charakterisiert wurden, wodurch die Röntgenintensität abnimmt und eine seriöse Rietveld-Analyse erschwert wird. Die angegebenen Werte für die Phasenanteile haben daher eine Messungenauigkeit von etwa 5 %. Aus den XRD-Daten geht aber hervor, dass bei geringen Stromdichten fast ausschließlich das Oxid Anatas gebildet wird; mit zunehmender Stromdichte kann die Bildung von Rutil bis zu einem Maximum bei ca. $i=150\text{mAcm}^{-2}$ beobachtet werden. Für höhere Stromdichten nimmt der Rutil-Anteil in der Schicht wieder ab. Durch die Wahl der Stromdichte können so die Phasenanteile in der Schicht gezielt eingestellt werden. Im untersuchten Stromdichtebereich nimmt das Anatas-Rutil-Verhältnis Werte zwischen etwa 0,5 und 3 ein (Abbildung 60).

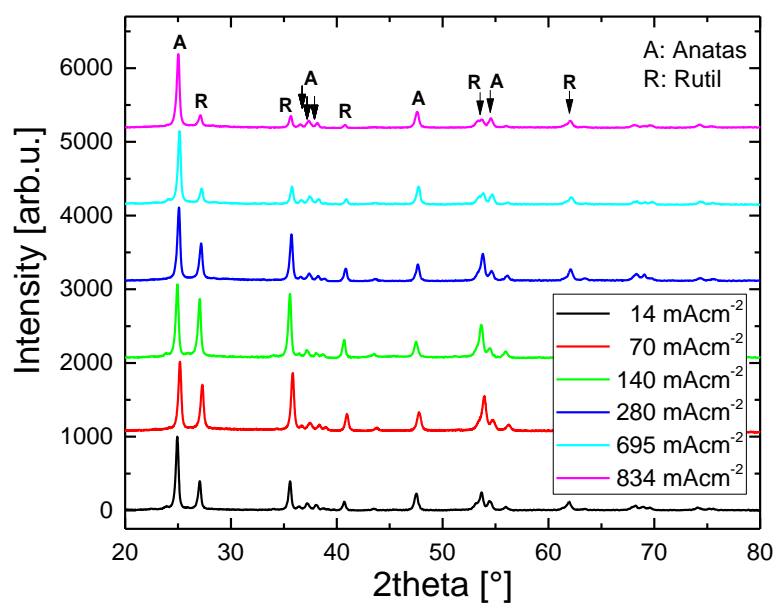


Abbildung 59: Röntgendiffraktogramme der PEO-Schichten, in $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ galvanostatisch anodisiert bei verschiedenen Stromdichten. In Abhängigkeit der Stromdichte kann das Rutil-Anatas-Verhältnis in der PEO-Schicht gezielt eingestellt werden.

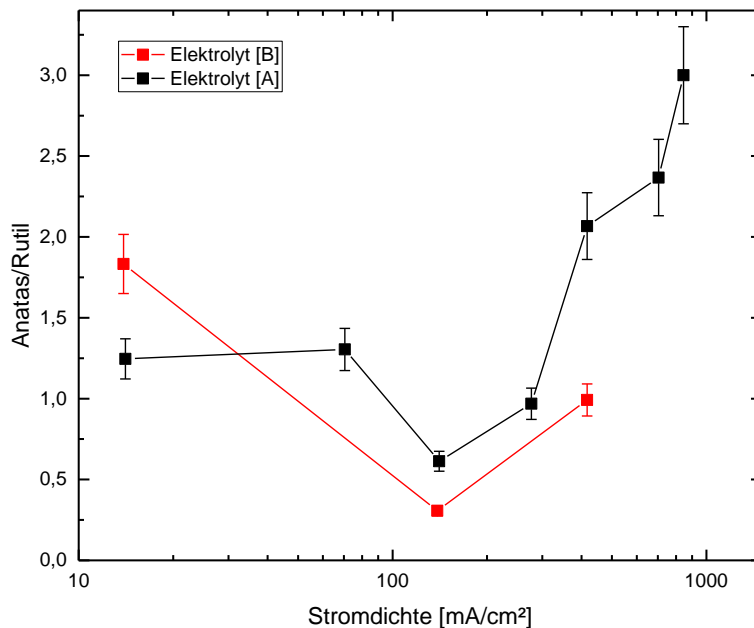


Abbildung 60: Entwicklung des Anatas-Rutil-Verhältnis in Abhängigkeit der Stromdichte.

Die Auswertung der XRD-Daten ergibt weiter, dass der Rutil-Anteil in der Schicht mit zunehmender Ladungsdichte zunimmt, wohingegen bei geringen Flächenladungsdichten zunächst die Bildung der Anatas- bzw. einer trigonalen Ti_6O -Phase einsetzt (Abbildung 61). Durch zusätzliches Pulsen kann die Phasenzusammensetzung zugunsten der Rutil-Phase verschoben werden. Mit zunehmender Frequenz variiert der Rutilgehalt zwischen 52% (DC) und 88% ($f=50$ Hz). Da Rutil die besseren mechanischen Eigenschaften besitzt, ist dies hinsichtlich Verschleißschutz wünschenswert.

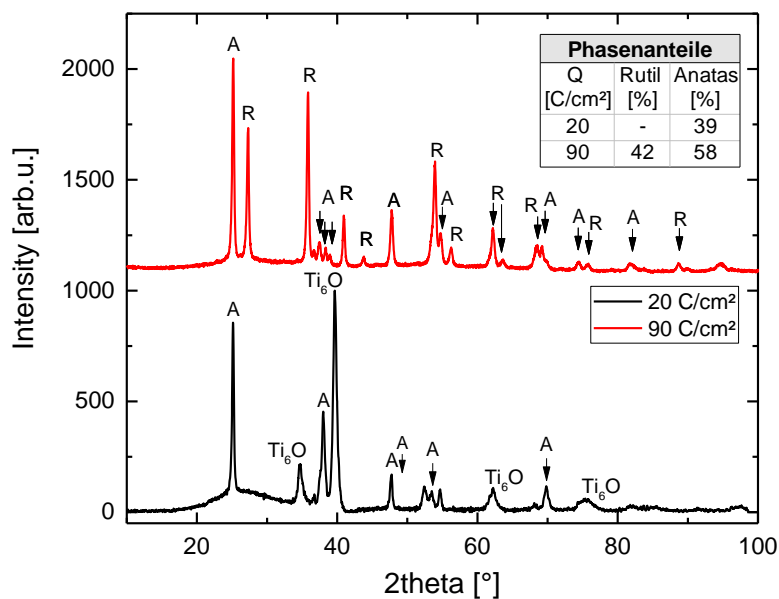


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramme der PEO-Schichten für verschiedene Ladungsdichten

3.7.2 PEO-Schichten für den Implantatkopf

Ein Weg die Verschleißbeständigkeit der Schichten zu erhöhen, besteht in der Inkorporation von (Nano)partikeln. Dies wurde mit der Zugabe monokliner ZrO_2 -Nanopartikel (Primärpartikelgröße 5-25 nm) realisiert. Dafür wurden die Partikel mittels Ultraschall dispergiert und die Proben anschließend in der Dispersion plasmaelektrolytisch oxidiert. Entscheidend ist hierbei, dass die verwendeten Dispersionen stabil bleiben, d.h. dass die Partikel nicht agglomerieren bzw. Es zur Ausfällung der Agglomerate kommt. Als Indikator für die Stabilität einer Dispersion kann das Zeta-Potential betrachtet werden. So führen betragsmäßig niedrige Zeta-Potentiale zu Agglomeration, wohingegen hohe Potentiale stabilisierend wirken ($|\zeta| > 30$ mV). Das Zeta-Potential wird durch die Parameter bestimmt, welche die Oberflächenladung beeinflussen, z.B. den pH-Wert und die Ionenkonzentration der Lösung. Durch eine geeignete Wahl der Ionenstärke und des pH-Werts kann das Zeta-Potential so eingestellt werden, dass die Dispersion aufgrund der elektrostatischen Abstoßung ausreichend gegen Agglomeration durch die Van-der-Waals-Kraft stabilisiert ist.

Der Einfluss der ZrO_2 -Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften der PEO-Schichten wurde mit Nanoindentationsmessungen untersucht. Abbildung 62 zeigt typische Last-Eindringkurven für das ursprüngliche Material Ti 13Nb 13Zr und zwei Titandioxid-Beschichtungen. Die Schichten wurden mit und ohne die Zugabe von Zirkoniumdioxid-Partikeln, aber unter identischen elektrischen Bedingungen bei jeweils 140 mAcm^{-2} bzw. einer Ladungsdichte von $62,5 \text{ Ccm}^{-2}$ erzeugt. Die Werte für Härte und Elastizitätsmoduln wurden mit der Oliver- und Pharr-Methode erhalten. Infolge der Belastung mit einem Berkovich-Indenter tritt sowohl eine elastische als auch plastische Verformung auf. Die Härte lässt sich dabei aus der maximal aufgebrauchten Last und der remanenten Eindringtiefe bestimmen. Der Elastizitätsmodul eines Materials lässt sich aus der Steigung der Tangente der Entlastungskurve ermitteln.

Die mit Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln hergestellten Schichten weisen eine kleinere plastische Verformung auf als das blanke Metall und solche Schichten, welche ohne Partikel hergestellt wurden. Dies impliziert, dass die Schichten durch Zugabe der Zirkoniumoxid-Partikel wesentlich härter werden.

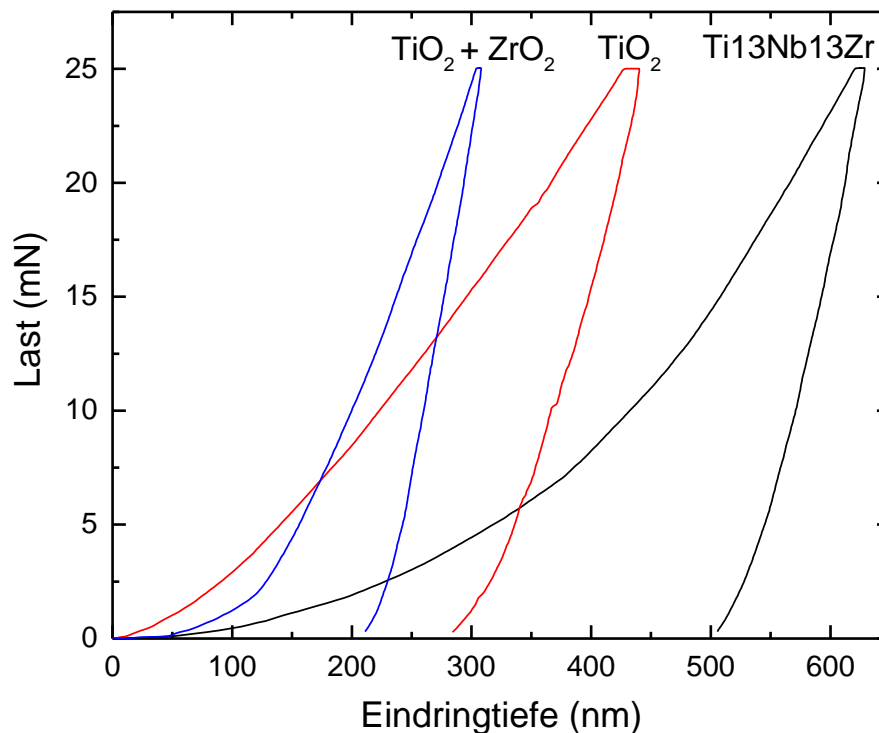


Abbildung 62: Typischer Verlauf von Last-Weg-Kurven für die unbehandelte Legierung, sowie PEO-Schichten mit und ohne Zusatz von ZrO_2 -Partikeln (prozessiert in Elektrolyt [A]).

In Abbildung 63 sind die Werte für Härten und Elastizitätsmodul des Ti 13Nb 13Zr-Substrats, einer im Elektrolyten [A] bei 139 mA/cm^2 anodisierten Probe sowie unter Zugabe von ZrO_2 -Partikeln (Elektrolyt [C]) dargestellt. Die Werte für Härten und E-Moduln steigen deutlich an, so übersteigt die Härte der gebildeten Titandioxidschicht die des Substrats um einen Faktor 2, der E-Modul liegt bei $156 \pm 63 \text{ GPa}$. Die hohe Standardabweichung der Messwerte resultiert vor allem aus der porenreichen Oberflächenstruktur der Schichten. Mikrohärtmessungen an metallographischen Querschliffen ergaben keine Abweichungen der Mittelwerte für Härte und Elastizitätsmodul. Die Standardabweichung für die im Querschnitt gemessenen Werte ist jedoch deutlich reduziert. Dies impliziert, dass der Einfluss des Substrats aufgrund der relativ großen Schichtdicke von einigen Mikrometern vernachlässigt werden kann, aber die Porosität der Beschichtung erheblich die Messung beeinflusst.

Durch die Zugabe der Nanopartikel steigen Härte und E-Modul nochmals deutlich an ($H_{IT} = 12,8 \pm 3,5 \text{ GPa}$, $E^* = 205 \pm 70 \text{ GPa}$). Dies entspricht in etwa den Bulk-Werten für monoklines Zirkoniumoxid (104). Die EDX-Analyse der Oberfläche zeigt, dass der Zirkonium-Gehalt im Vergleich zum Substrat leicht erhöht ist. XRD-Untersuchungen ergeben, dass die Partikel sowohl in ihrer ursprünglichen monoklinen Zirkoniumoxidphase und in einer orthorhombischen $Ti_{0,6}Zr_{0,4}O_2$ -Phase vorliegen. (Abbildung 64). Nach (105), (106) können die Zirkoniumoxidpartikel direkt in die tetragonale oder die orthorhombische Hochtemperaturphase überführt werden oder im Falle einer

(partiellen) Reaktion mit dem Substrat in ein geordnetes $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ -Mischoxid übergehen (107). Diese Umwandlungsreaktion kann in diesem Fall teilweise bestätigt werden.

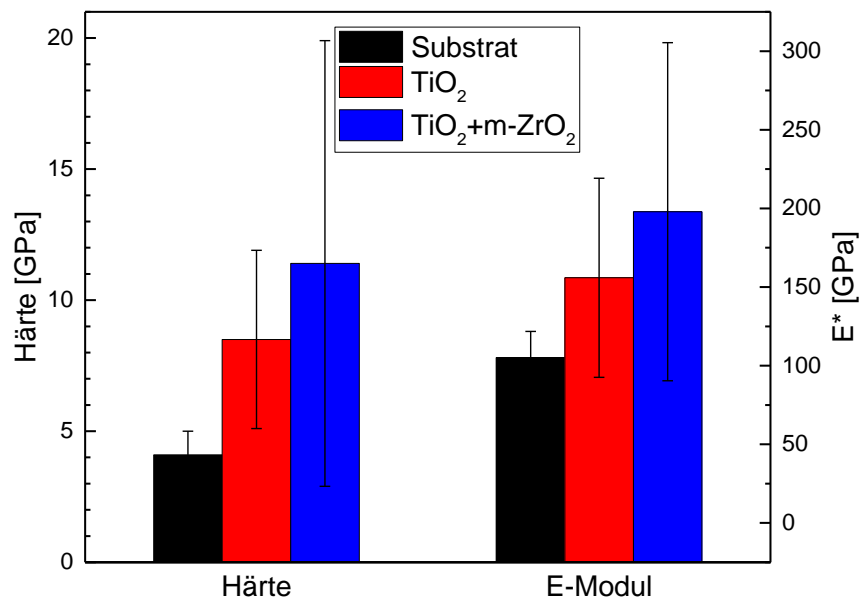


Abbildung 63: Vergleich der Härten und E-Moduln für den Ti 13Nb 13Zr-Grundwerkstoff, eine plasmaanodisierte Probe sowie eine PEO-Probe mit Zusatz von ZrO₂-Nanopartikeln.

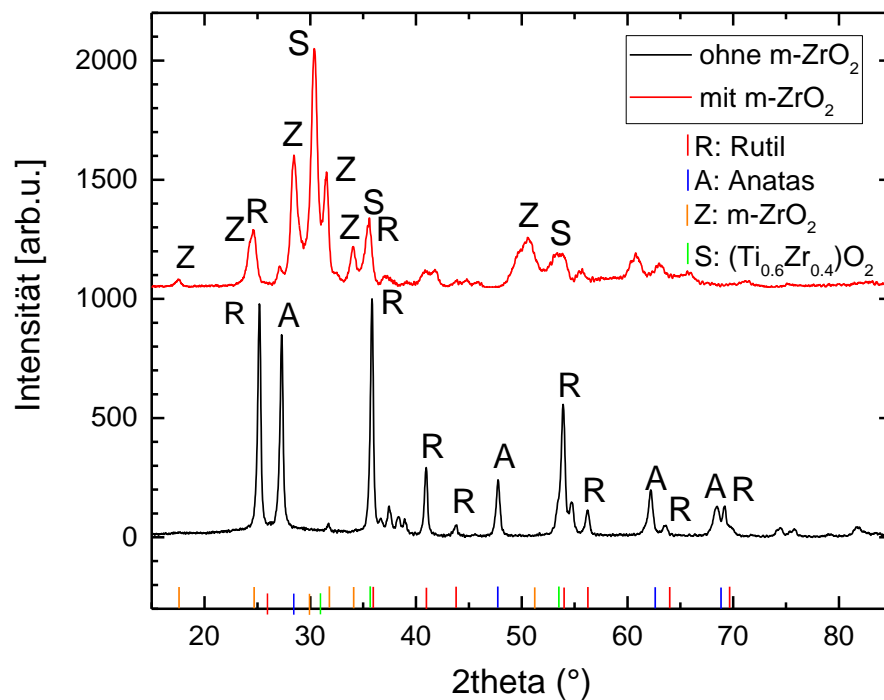


Abbildung 64: Diffraktogramm der Ti13Nb13Zr Probenoberfläche nach der plasmaelektrolytischen Oxidation in Elektrolyt [A], unten und Elektrolyt [C], oben.

Um den Einfluss der PEO-Prozessparameter zu bestimmen, wurden die Stromdichte ($14 \text{ mAcm}^{-2} < i < 700 \text{ mAcm}^{-2}$) und die Frequenz ($\text{DC} < f < 50 \text{ Hz}$) modifiziert. In Abbildung 65 sind die Verläufe

von Härte und E-Modul der Zirkoniumoxid enthaltenden Schichten als eine Funktion der Stromdichte und der Frequenz aufgetragen. Prinzipiell zeigen die Zirkoniumoxid enthaltenden Beschichtungen eine höhere Härte und einen höheren Elastizitätsmodul als das unbeschichtete Substrat und die Beschichtungen ohne Zirkoniumoxid. Bei den Stromdichte-modifizierten Proben wurde zwischen 100-200 mAcm^{-2} ein Maximum der Härte von $H=11,4 \text{ GPa}$ und des E-Modul $E^*=198 \text{ GPa}$ erhalten. Dies entspricht auch dem Maximum des erzielbaren Rutilanteils (Abbildung 60), der im Allgemeinen bessere mechanische Eigenschaften aufweist als die Anatasmodifikation (108). In Abbildung 65 unten sind H und E^* als eine Funktion der angelegten Frequenz gezeigt. Sowohl H als auch E^* nehmen mit zunehmender Frequenz innerhalb des untersuchten Frequenzbereichs zu. Dies ist auf die abnehmende Porosität der Beschichtungen zurückzuführen (Tabelle 20). Daher sollte die Porosität verringert und die Menge der Rutilphase möglichst erhöht werden, um verschleißfeste Beschichtungen herzustellen.

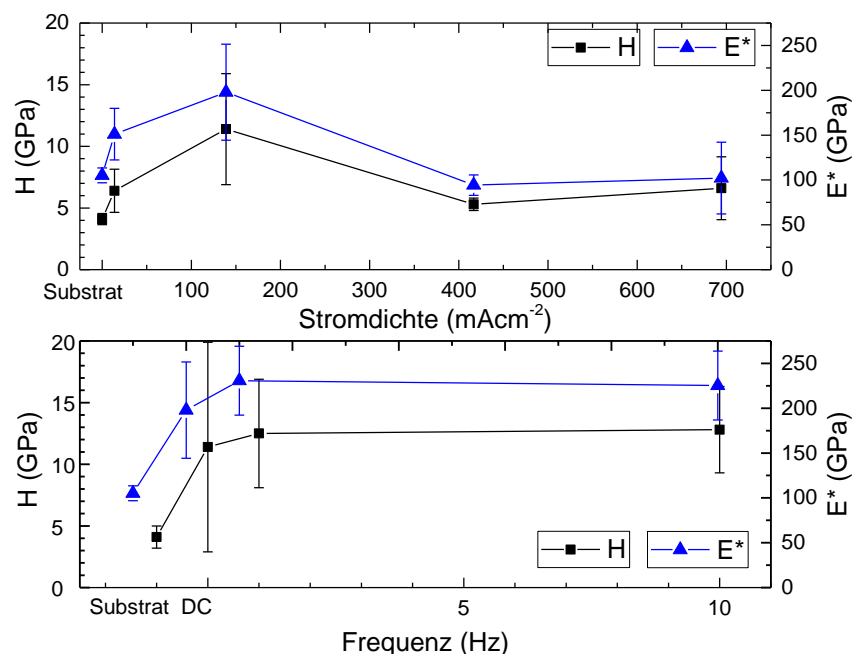


Abbildung 65: Verlauf von Härte H und E-Modul E^* in Abhängigkeit der Stromdichte und Frequenz.

3.7.3 PEO-Schichten für den Implantatschaft

Der allgemein anerkannte Mechanismus der Osseointegration geht davon aus, dass sich zunächst Osteoblasten (für die Bildung von Knochengewebe zuständige Zellen) an der Implantatoberfläche anlagern und dort die Grundlage zur Bildung neuer Knochensubstanz schaffen, indem sie Kollagene ausscheiden bzw. zu Hydroxylapatit (HA) mineralisieren (109). Das Mineral Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$) ist ein Calciumphosphat mit einem stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Ca}:\text{P}=1,67$. Es weist eine hexagonale Symmetrie auf und bildet in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen nadel- oder plättchenförmige Kristallite aus. Ein Ansatz, die Integration des

Implantats zu verbessern, besteht daher darin, eine Calciumphosphat-haltige Schicht auf der Implantatoberfläche einzustellen. Für eine erfolgreiche Osseointegration sollten die Schichten möglichst hohe Rauheiten und Schichtdicken ($d \sim 50\text{-}200 \mu\text{m}$) sowie einen hohen Anteil kristallinen HAs ($>90\%$) aufweisen (110). Die Erzeugung von HA wurde bereits auf verschiedenen Titanlegierungen mit variierenden Elektrolytzusammensetzungen realisiert (109) (111), (112). Zur Erzeugung stöchiometrischen Hydroxylapatits wird oftmals ein basischer Elektrolyt gewählt, es wurde aber auch schon erfolgreich HA in neutralen oder leicht sauren Milieus erzeugt (113).

In diesem Fall wurde zur Erzeugung der biokompatiblen Schichten ein Elektrolyt aus $0,1 \text{ M}$ Calciumacetat und $0,05 \text{ M}$ Natriumhydrogenphosphat eingesetzt ($\text{pH}=5,5$). Das Ca:P-Verhältnis von 2:1 wurde so gewählt, dass möglichst viel Hydroxylapatit erzeugt werden kann. Die Proben wurden potentiostatisch sowie galvanostatisch anodisiert. Weiter wurden Repetitionsrate, Duty Cycle und die Badtemperatur variiert.

In Abbildung 66 lassen sich die in Kapitel 3.7.1 beschriebenen Schichtbildungsmechanismen nachvollziehen. Auf das klassische Anodisieren folgt auch hier das micro-arcing. Der Übergang ist optisch nicht nachzuvollziehen, da die sich im Elektrolyt bildenden, schwer löslichen Calciumphosphatpartikel eine Beobachtung der Probe während der PEO einschränken. Aus dem Spannungsverlauf kann man jedoch, anhand der Steigungsänderung bei ca. 180 V , auf dort zahlreich auftretende Entladungen schließen. Im Vergleich mit den Spannungs-Flächenladungs-Diagrammen aus Abbildung 55 treten in Elektrolyt [D] wesentlich höhere Spannungen in Bezug auf die Ladungsdichte auf als in Elektrolyt [A].

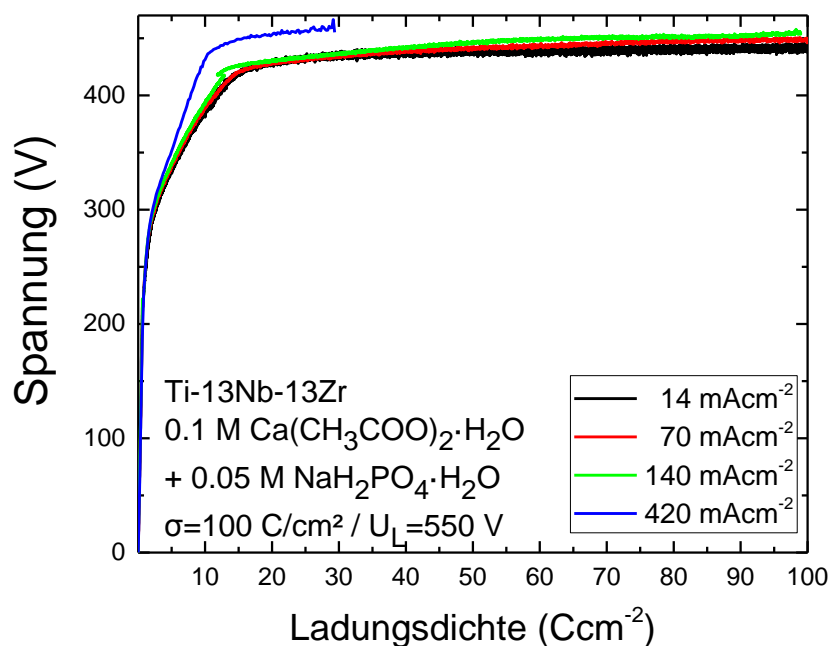


Abbildung 66: Spannungs-Ladungsdichte-Diagramm von Ti 13Nb 13Zr in einem Ca-Acetat/Na-Phosphat-Elektrolyt bei verschiedenen Stromdichten.

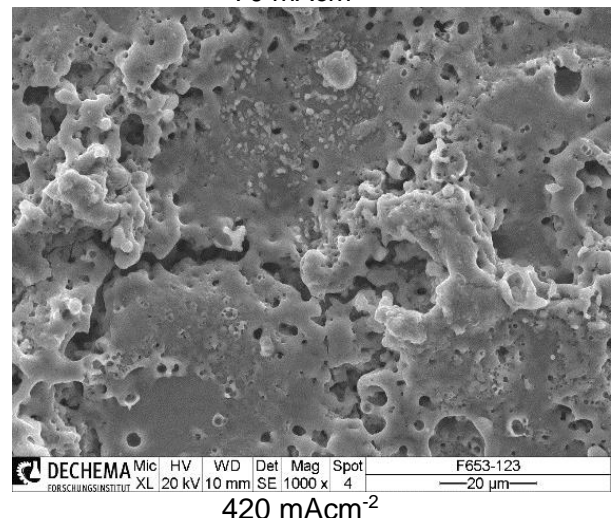
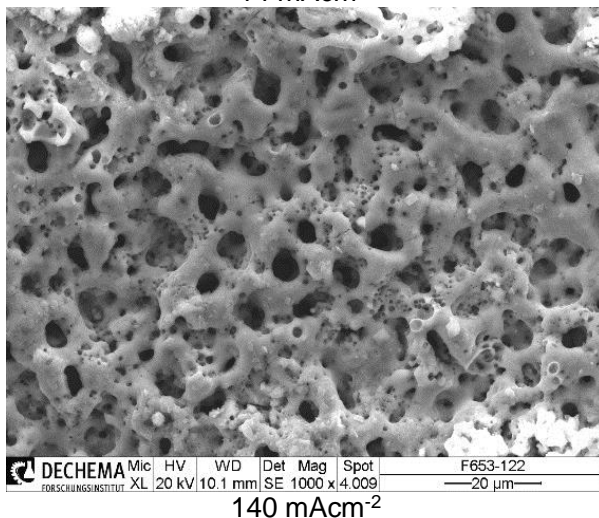
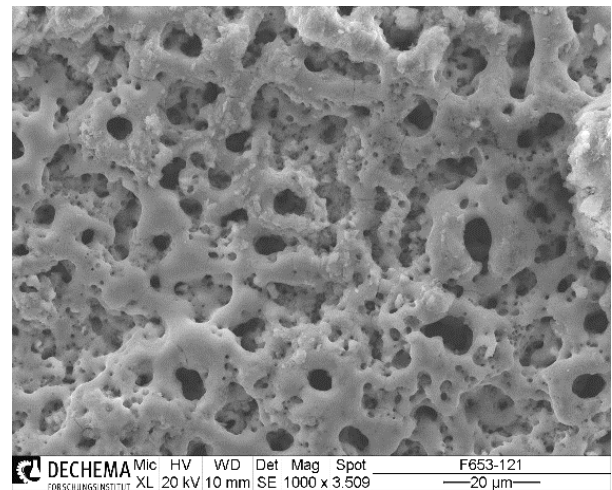
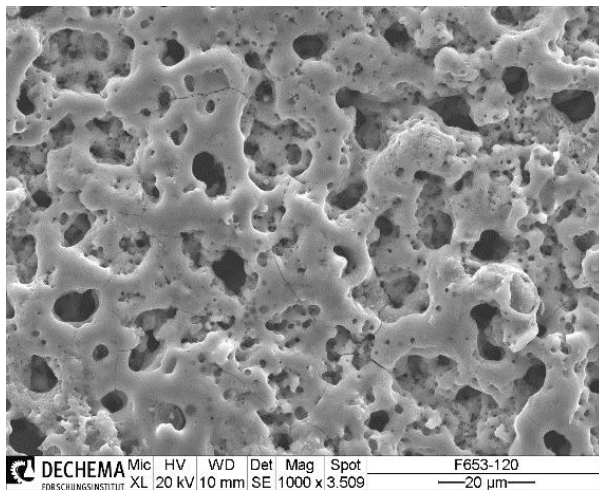


Abbildung 67: SE-Aufnahmen der in Elektrolyt [D] erzeugten PEO-Oberflächen bei 14, 70, 140 und 420 mAcm⁻² ($\sigma = \text{const.} = 100 \text{ Ccm}^{-2}$).

In Abbildung 67 sind SE-Aufnahmen der Oberflächen der im DC-Modus bei verschiedenen Stromdichten erzeugten Schichten dargestellt. Für alle Stromdichten wird eine inhomogene Oberfläche mit sowohl großen, als auch vielen kleinen Poren erhalten. Die Oberflächenstruktur der 14 mAcm⁻²-, 70 mAcm⁻²- und 140 mAcm⁻²-Probe wirkt stark zerklüftet durch die ausgeprägten Entladungskrater. Betrachtet man die 420 mAcm⁻²-Probe, erkennt man flächigere, relativ ebene Bereiche mit sehr kleinen Poren, die neben stark aufgeschmolzenen, rauen Strukturen auftreten und zu einer insgesamt sehr rauen unregelmäßigen Oberfläche führen. Die hier erzeugten Poren erreichen einen Durchmesser von bis zu 10 µm und sind damit im Vergleich zu den im Durchschnitt ca. 1-2 µm messenden Poren in Elektrolyt [A] und [B] deutlich größer.

Sowohl die Porosität, als auch die Oberflächenrauheit spielen eine wichtige Rolle bei der Proteinanlagerung, dem Zellwachstum und der anschließenden Adhäsion der Zellen im Falle der Biointegration eines Titanimplantats (114). Eine optimale Rauheit und Porengröße ist nicht bekannt. Zhu et al. zeigen, dass rauere Oberflächen und eine steigende Porenanzahl die Zellanlagerung begünstigen (115). Erklärt werden kann dies durch die erhöhte Benetzbarkeit der Oberfläche. De

Groot untersuchte die Anlagerung und Entwicklung einer Knochenmatrix durch knochenbildende Zellen an plasmaelektrolytisch behandelten Titanoberflächen (116). Es wurde gezeigt, dass kleinere Poren und größere Porendichten die anfängliche Zellausbreitung begünstigen. Eine raue Oberfläche erhöht zudem die mechanische Verankerung innerhalb des Knochens.

Die Rauheit der Oberflächen wurden mit einem taktilen Profilometer MarSurf XR 1 der Fa. Mahr ermittelt. Es kann gezeigt werden, dass die Rauheitskennwerte stark von den Prozessparametern abhängen. In Abbildung 68 ist der Verlauf der mittleren Rauheit R_a und die mittlere Rautiefe R_z in Abhängigkeit der Stromdichte aufgetragen. Sowohl R_a als auch R_z nehmen mit steigender Stromdichte zu. Die Rauheit des Ti 13Nb 13Zr Substrats beträgt $R_a=0,2 \mu\text{m}$ bzw. $R_z=2 \mu\text{m}$. Mit zunehmender Stromdichte steigen die Werte auf bis zu $R_a=20\mu\text{m}$ bzw. $R_z=120\mu\text{m}$ an. Dies wird auf das mit steigender Stromdichte verstärkte Aufschmelzen des Materials zurückgeführt.

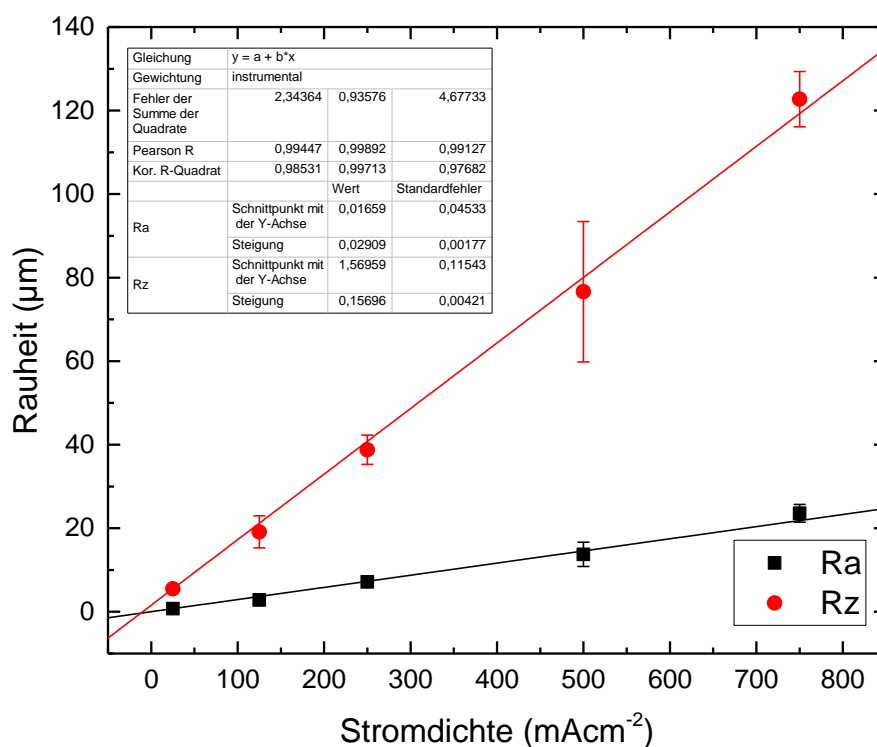


Abbildung 68: Mittlere Rauheit R_a und gemittelte Rautiefe R_z in Abhängigkeit der eingestellten PEO-Stromdichte.

Auf den Probenoberflächen ist die Agglomeration von Partikeln erkennbar. Hierbei könnte es sich um Calciumphosphate handeln. Generell lässt sich sowohl Calcium als auch Phosphor im EDX-Spektrum (Abbildung 69) nachweisen. Das genaue Ca/P-Verhältnis kann mit 2:1 grob abgeschätzt werden. Dies lässt die Existenz von Hydroxylapatit vermuten, da es sich hierbei um die thermodynamisch günstigste Verbindung der Calciumphosphate handelt und ein Calciumüberschuss vorliegt. Eine Erhöhung des Calciumanteils verbessert generell die Zellreaktion (117).

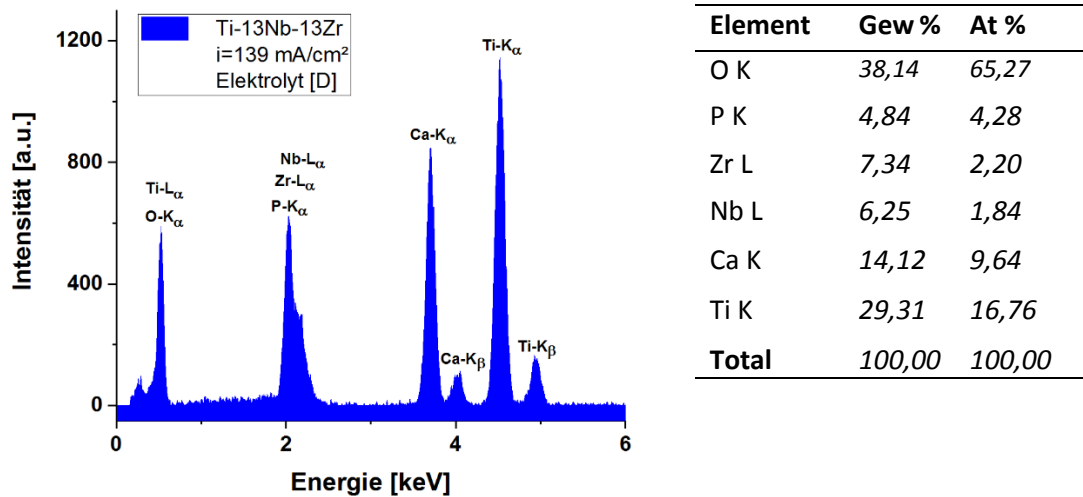


Abbildung 69: EDX-Spektrum der in Elektrolyt [D] bei 14 mA/cm² hergestellten Oberflächenschicht.

Genauen Aufschluss über die Zusammensetzung der erzeugten Schichten liefern die durchgeführten XRD-Messungen. In Abbildung 70 sind unter streifendem Einfall gemessene Diffraktogramme von bei 14, 140 und 420 mA/cm² erzeugten Oberflächen dargestellt. Alle Proben wurden in Elektrolyt [D] bei konstanten Ladungsdichten von 100 Ccm⁻² behandelt. Bei niedrigen Stromdichten können kristalline Schichten erzeugt werden, welche ausschließlich aus Rutil und Anatas bestehen. Erst bei erhöhten Stromdichten bildet sich das Mineral Hydroxylapatit auf der Probenoberfläche aus. Ein ähnlicher Einfluss kann in Bezug auf die Spannung festgestellt werden. So wurden bei niedrigen Spannungen ($U < 250$ V) ausschließlich Rutil und Anatas erzeugt. Erst mit Erhöhen der Spannungsbegrenzung ($U > 400$ V) kann die Abscheidung von Hydroxylapatit nachgewiesen werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit Erreichen der eingestellten Spannungsbegrenzung der Strom an der Probe stetig abfällt und somit die eingebrachte Leistung nicht mehr ausreicht, um das Apatit zu erzeugen.

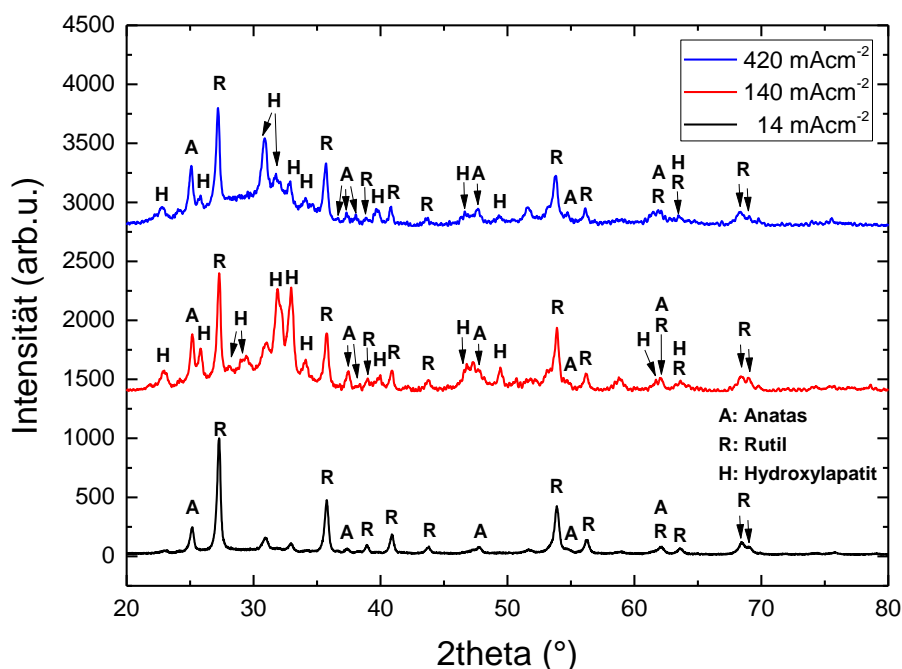


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramme der HA-haltigen PEO-Schichten anodisiert bei 14, 140 und 420 mAcm⁻²

Durch den Betrieb im gepulsten Modus können zusätzlich glattere und porenarme Schichten hergestellt werden, was die Korrosionseigenschaften deutlich verbessert. Dabei kann mit zunehmender Repetitionsrate die Rauheit minimiert werden. Es ist aber auch bekannt, dass durch raue bzw. poröse Oxidschichten das Anwachsen von Knochenzellen verbessert wird (118). Allerdings muss der Duty Cycle größer 50 % sein, um möglichst viel Hydroxylapatit zu erzeugen. Für sehr kleine Duty Cycle (dc < 20 %) konnte auch bei hohen Spannungen bzw. Stromdichten kein Hydroxylapatit erzeugt werden.

Die Morphologie der HA-TiO₂-Oberfläche ist typischerweise porös mit runden, bis zu 2 µm großen Poren, welche zufällig aber gleichmäßig über die gesamte Probenoberfläche verteilt vorliegen. Durch ein Erhöhen der Badtemperatur von 20 °C auf 40 °C wird das Wachstum plättchenförmiger HA-Kristallite befördert (Abbildung 71). Durch diesen einfachen Schritt kann die Kristallinität und der Gehalt an Hydroxylapatit deutlich gesteigert werden. Das gebildete Apatit ist in wässrigen Lösungen oberhalb pH=4,4 stabil. Beträgt die Elektrolyttemperatur 0 °C oder 20 °C, lässt sich bei rein optischer Betrachtung kein Calciumphosphat bzw. Hydroxylapatit ausmachen. Die Oberflächenmorphologie unterscheidet sich nicht von den in Elektrolyt [A], [B] und [C] behandelten Ti 13Nb 13Zr-Proben. Im EDX-Spektrum der 0°C-Probe in Abbildung 72a) kann man jedoch Calcium und Phosphat bestimmen. Dies legt ein mögliches Vorhandensein von Hydroxylapatit nahe. Erhöht man die Elektrolyttemperatur auf 40 °C, so ist die Probe nach dem PEO-Prozess von einer weißen Schicht überzogen. Diese haftet allerdings nur schlecht auf der Oberfläche des Probenkörpers. In Abbildung 71, rechts ist diese zusätzlich erzeugte Schicht in 2000facher Vergrößerung

dargestellt. Es ist eine Vielzahl plättchenförmiger Strukturen zu erkennen, welche gestapelt übereinanderliegen. Im unteren rechten Bereich zeigt sich ein größerer Entladungskrater, der die darunterliegende, typische Porenschicht offenlegt. Die Porenstruktur wird auch erkennbar, wenn sich die weiße Schicht ablöst. Das EDX-Spektrum der plättchenartigen Strukturen (Abbildung 72b)) weist auf einen sehr großen Calciumphosphatanteil hin.

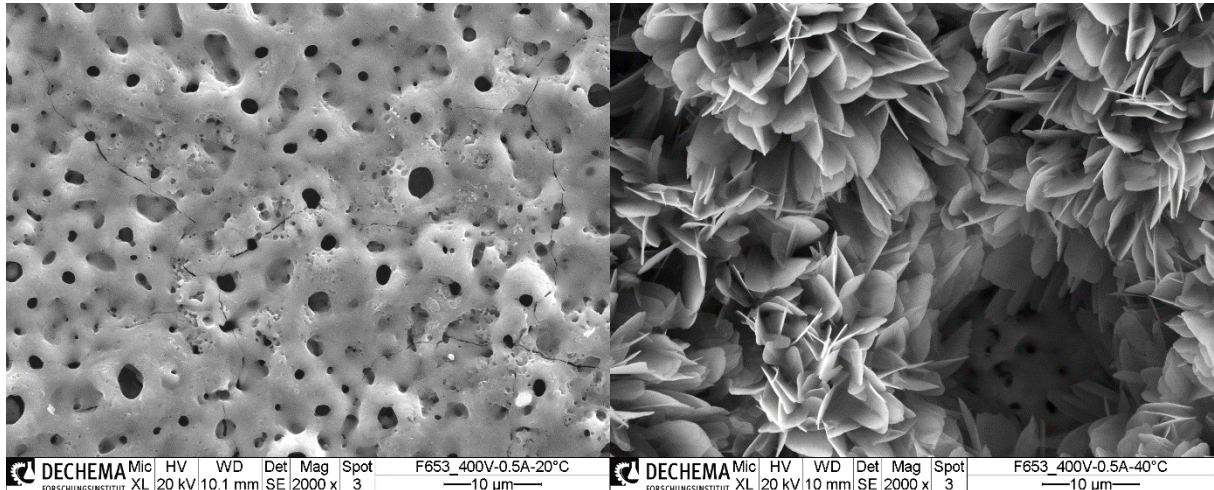
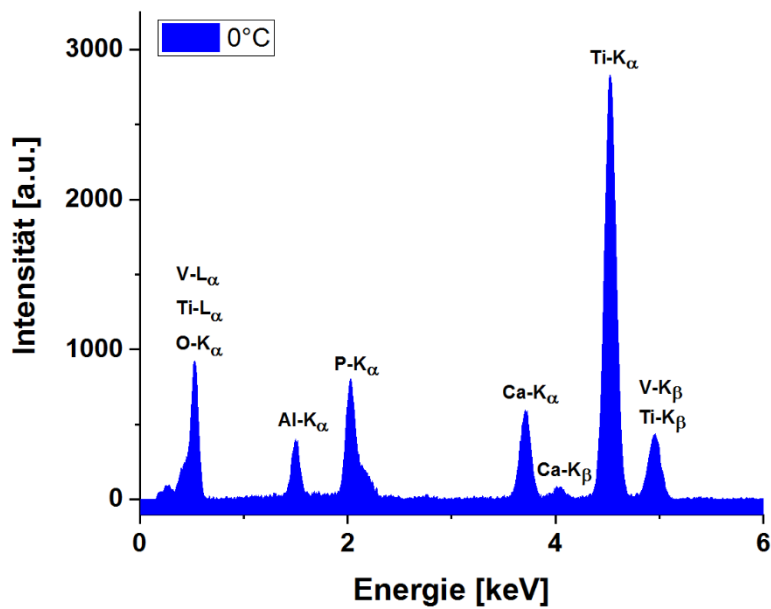
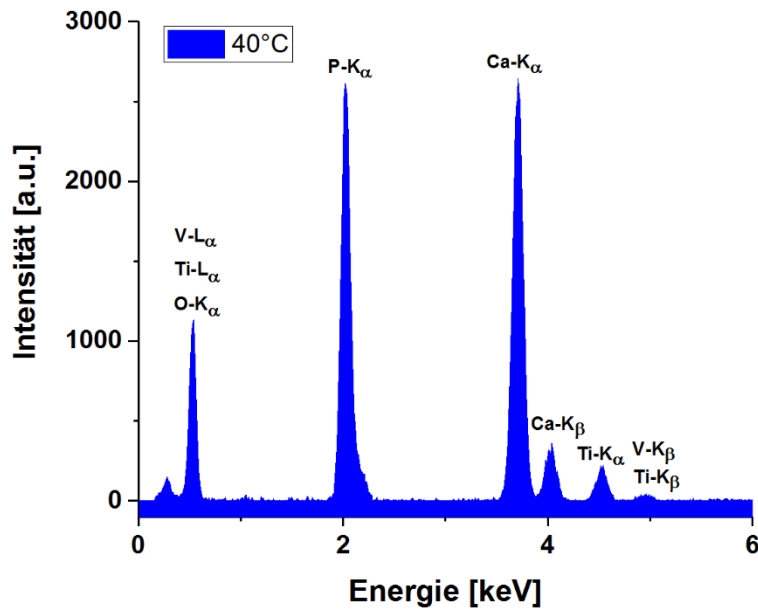


Abbildung 71: HA-haltige TiO₂-Oberflächen auf Ti 6Al 4V nach PEO-Prozess bei $i=125 \text{ mA/cm}^2$ und Badtemperaturen von 20 °C (links) sowie 40 °C (rechts).



a)



b)

Abbildung 72: EDX-Spektren der Oberfläche bei einer Elektrolyttemperatur von a) 0°C und b) 40°C.

3.7.4 Korrosionsuntersuchungen an PEO-Schichten

Es wurden integrale Korrosionsuntersuchungen an plasmalektrolytisch oxidierten Proben des Werkstoffs Ti 13Nb 13Zr durchgeführt. Hierbei wurden potentiodynamische Polarisation und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt. Die Untersuchungen wurden in einer simulierten Körperflüssigkeit mit und ohne Zusatz von Fluorid („Zahnpastasimulation“) sowie Wasserstoffperoxid („Entzündungssimulation“) bei 37 °C durchgeführt. Durch die Zugabe von NaF wird die Anwendung für Dentalprothesen simuliert, der Zusatz von H₂O₂ hingegen simuliert eine natürliche Entzündungsreaktion, wie sie beim Einbringen eines Fremdkörpers in den menschlichen Körper hervorgerufen wird.

In Abbildung 73 ist die zeitliche Entwicklung des Ruhepotentials des Grundwerkstoffs Ti 13Nb 13Zr sowie plasmaanodisierter Proben in SBF + 0,1 M H₂O₂ dargestellt. Die Proben wurden in Elektrolyt [A] bei verschiedenen Stromdichten bis zu einer konstanten Ladungsdichte von jeweils 62,5 Ccm⁻² behandelt. Die Ruhepotentiale der anodisierten Proben sind gegenüber dem nicht-anodisierten Grundwerkstoff zu deutlich edleren Werten verschoben (+180 mV gegen NHE nach 12 h in einer simulierten Körperflüssigkeit bei 37 °C). Für die plasmalektrolytisch oxidierten Proben fällt das Ruhepotential von anfangs ca. +900 mV bis +650 mV gegen NHE im Verlauf von 12 h auf ca. +730 mV bis +600 mV gegen NHE ab und verharrt dann weitgehend stabil. Dieses charakteristische Verhalten stellt sich unabhängig von den verschiedenen Gefügeständen des Grundwerkstoffs für alle anodisierten Proben ein und wird einer anfänglichen Restoxidation der TiO₂-Passivschicht zugeschrieben.

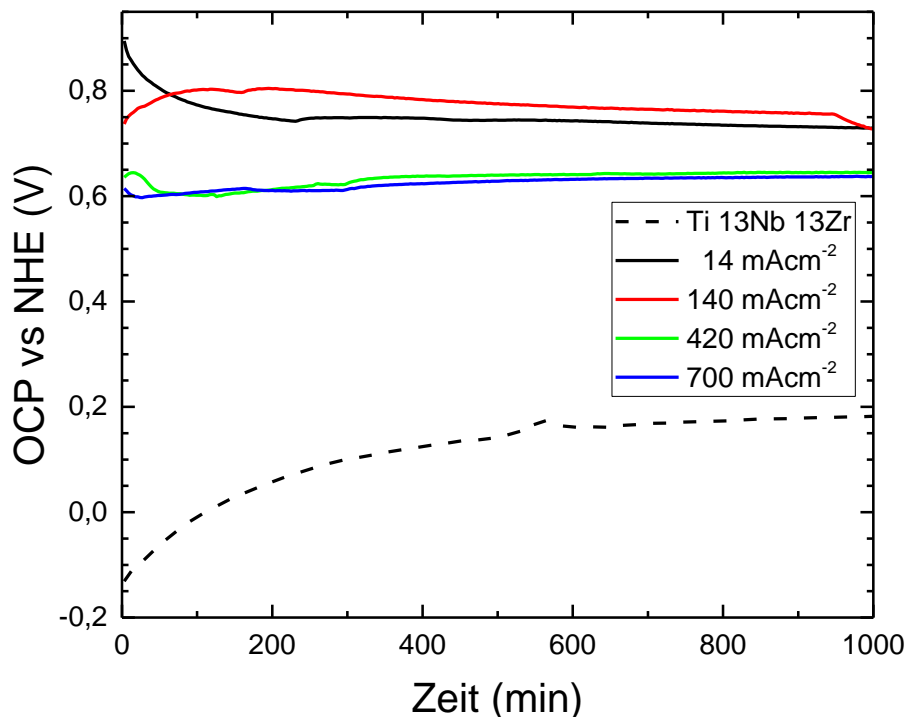


Abbildung 73: Zeitliche Entwicklung des Ruhepotentials des Grundwerkstoffs Ti 13Nb 13Zr und von PEO-Proben, plasmaanodisiert bei verschiedenen Stromdichten. Verwendeter Elektrolyt: SBF + 0,1 M H₂O₂.

Die Stromdichte-Potentialmessungen zeigen in allen Fällen eine klare Passivierung (Abbildung 74). Für die nicht-anodisierten Proben in einer simulierten Körperflüssigkeit (SBF) mit Zusatz von Wasserstoffperoxid bei 37 °C steigen die maximalen Stromdichten bei 2 V vs. NHE bis auf ca. 10 μAcm^{-2} an, bei Zusatz von 2000 ppm Fluorid werden sogar noch höhere Werte von bis zu mehreren 100 μAcm^{-2} erreicht. Bei den galvanostatisch DC-anodisierten Proben hingegen kann eine deutliche Abnahme des Korrosionsstromes verzeichnet werden. In einer simulierten Körperflüssigkeit bei 37 °C liegen die Stromdichten hier bei 2 V vs. NHE zwischen 15 nAcm^{-2} bis 1 μAcm^{-2} . Es erfolgt kein Durchbruch im Bereich bis zu 8 V gegen NHE. Eine Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens von dem eingestellten Gefügestand kann bei den PEO-Proben nicht ausgemacht werden, vielmehr ist die Korrosionsbeständigkeit abhängig von der Qualität der erzeugten Oxidschicht. So nimmt die Korrosionsbeständigkeit mit steigender Stromdichte zu, obwohl die akkumulierte Ladungsdichte mit 62,5 Ccm^{-2} konstant ist. Sowohl die Porosität als auch Schichtdicke der Oxidschichten nehmen mit steigender Stromdichte ebenfalls zu (siehe Tabelle 20), sodass die gesteigerte Korrosionsbeständigkeit auf die Zunahme der Schichtdicke zurückgeführt wird.

In Abbildung 75 sind die Stromdichte-Potential-Kurven von in Elektrolyt [A] plasmaanodisierten Ti 13Nb 13Zr-Proben in SBF + 0,1 M H₂O₂ dargestellt. Die Proben wurden im DC-Modus, sowie bei 1 Hz, 10 Hz und 50 Hz in Elektrolyt [A] unter einer konstanten Stromdichte von 140 mAcm^{-2} und einer Flächenladungsdichte von jeweils 62,5 Ccm^{-2} anodisiert. In Abhängigkeit der Frequenz kann eine Abnahme der Korrosionsbeständigkeit festgestellt werden. Dies wird auf eine Abnahme

der Schichtdicke von 11 μm auf 5 μm zurückgeführt. Ebenso wird Zunahme der Porendichte von ca. 24.000 cm^{-2} auf mehr als 38.000 cm^{-2} beobachtet.

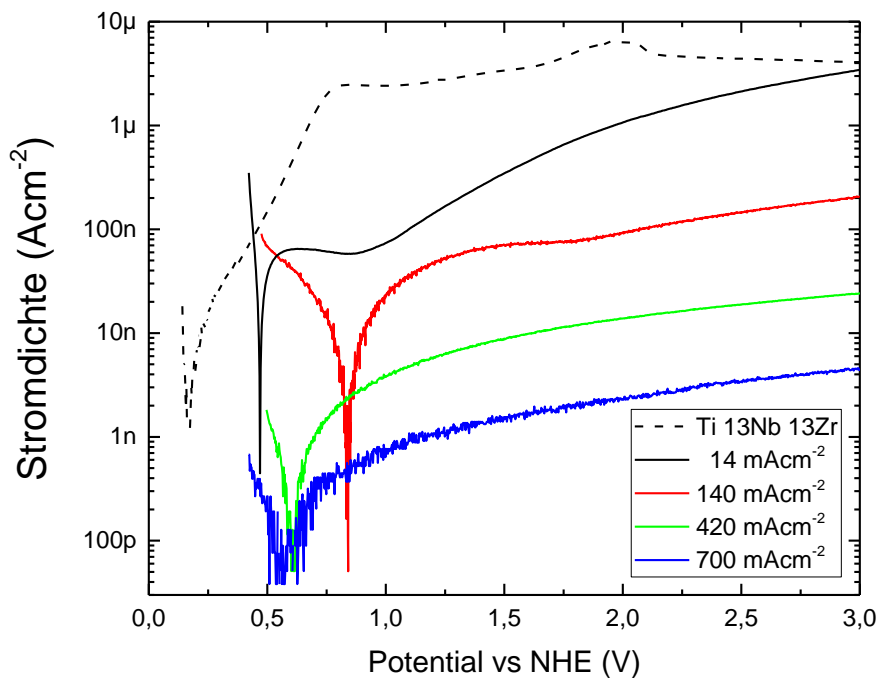


Abbildung 74: Stromdichte-Potential-Kurven von bei verschiedenen Stromdichten plasmaanodisierten Ti 13Nb 13Zr Proben in SBF + 0,1 M H_2O_2 .

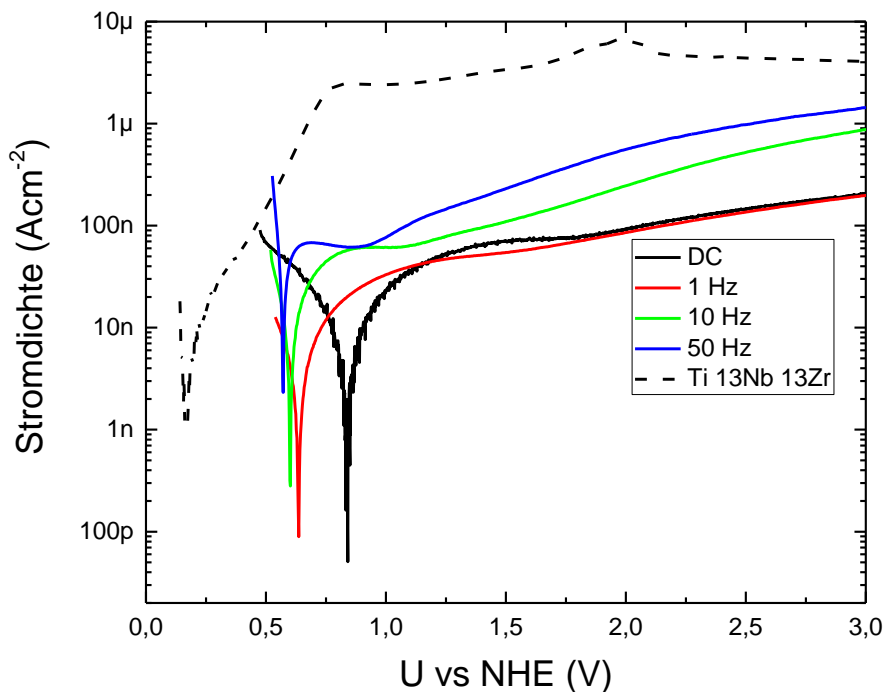


Abbildung 75: Stromdichte-Potential-Kurven von bei verschiedenen Frequenzen ($i=140 \text{ mAcm}^{-2}$, Duty Cycle=50 %) plasmaanodisierten Ti 13Nb 13Zr Proben in SBF + 0,1 M H_2O_2 .

Die Korrosionsbeständigkeit der Hydroxylapatit-haltigen (in Elektrolyt [D] hergestellten) Oberflächenschichten wurde ebenfalls in SBF + 0,1 M H₂O₂ analysiert. In Abbildung 76 sind die Verläufe der Ruhepotentiale von bei verschiedenen Stromdichten plasmaanodisierten Proben über 20 h dargestellt. Die beschichteten Proben zeigen insgesamt ein sehr ähnliches Verhalten. Die Ruhepotentiale pendeln sich in den ersten 200 min nach Starten des Korrosionsversuchs auf ein relativ konstantes Niveau von 450 - 550 mV vs. NHE ein. Nach ca. 800 min bricht das Ruhepotential dann, wie auch schon zuvor bei den in Elektrolyt [A] und [B] plasmaelektrolytisch oxidierten Proben zu beobachten, ein. Dieses Verhalten deutet auf das Eindringen von Elektrolyt in die poröse Beschichtung hin. Sämtliche Ruhepotentiale der plasmaanodisierten Proben befinden sich, trotz Potentialeinbruch, am Ende der Messzeit im Mittel um ungefähr 200 mV über dem Potential der unbeschichteten Probe, was eine grundsätzliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens darstellt.

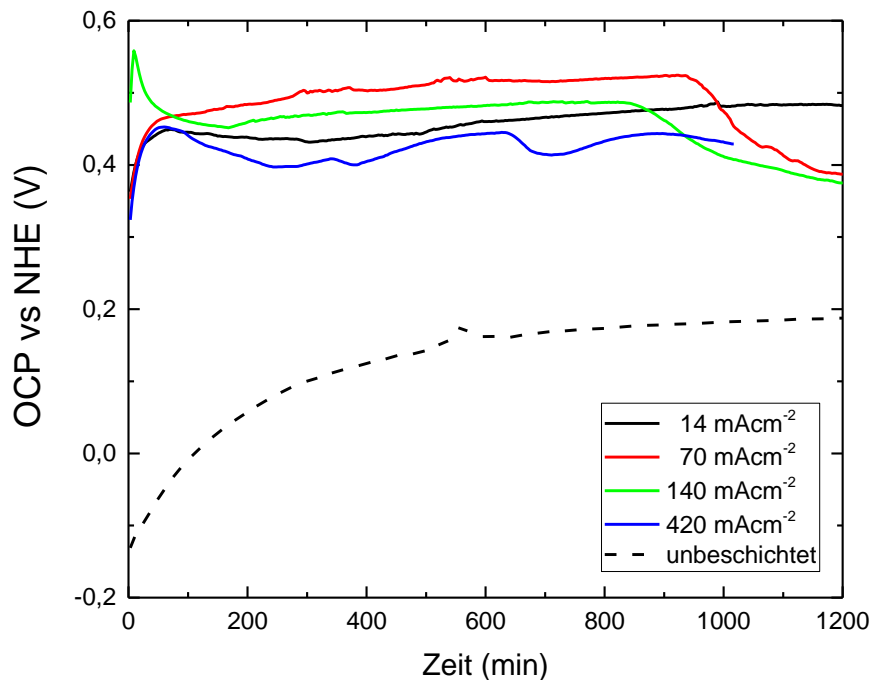
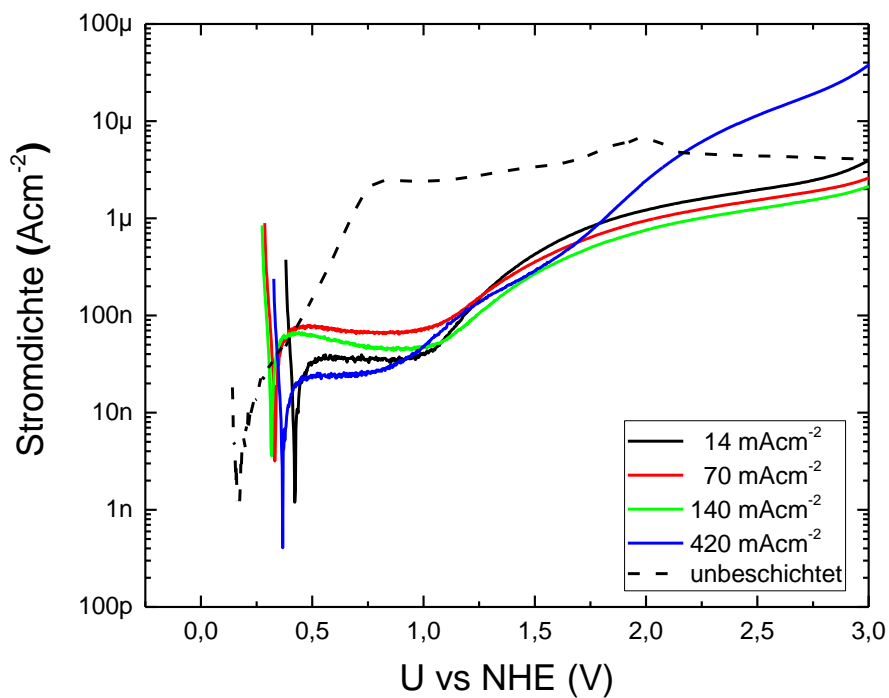
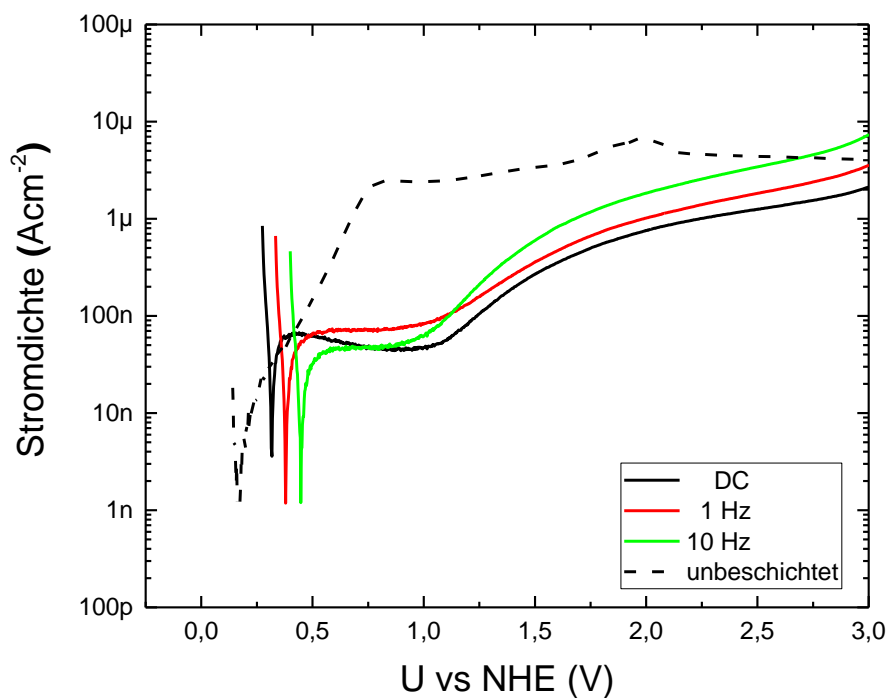


Abbildung 76: Ruhepotentiale des Grundwerkstoffs Ti 13Nb 13Zr und von PEO-Proben, plasmaanodisiert in Elektrolyt [D] bei verschiedenen Stromdichten.



a)



b)

Abbildung 77: Stromdichte-Potential-Kurven der in Elektrolyt [D] hergestellten Ti 13Nb 13Zr-Proben; a) im DC-Modus und b) im gepulsten Modus behandelt.

In Abbildung 77a) und b) sind die Stromdichte-Potential-Kurven der mit verschiedenen elektrischen Parametern in Elektrolyt [D] oxidierten Ti 13Nb 13Zr-Proben dargestellt. Dazu ist jeweils

eine Messung im unbeschichteten Ausgangszustand vergleichend gezeigt. Die Korrosionsstromdichten sind gegenüber der unbeschichteten Probe deutlich reduziert. Diese weist nach einem stärkeren Stromdichteanstieg im anodischen Ast eine um bis zu 2 Größenordnungen erhöhte Stromdichte als die mittels PEO beschichteten Proben auf. Allerdings ist die Korrosionsbeständigkeit der Hydroxylapatit-haltigen Schichten nicht so hoch wie die der reinen Titanoxidschichten (vgl. Abbildung 74). Begründet werden kann dies durch die im PEO-Prozess erreichten größeren Spannungen und das damit verbundene heftigere Arcing. Daraus resultieren größere Aufschmelzungen in der Oberflächenschicht bzw. poröse Strukturen mit Porendurchmessern von bis zu 10 μm . Die hier eingebrachten Defekte in der Oxidschicht führen in der Folge zu einer Verschlechterung des Korrosionswiderstandes.

Des Weiteren ist eine eindeutige Verbesserung des Korrosionsverhaltens in Abhängigkeit der angelegten Frequenz zu beobachten. Mit steigender Frequenz nehmen sowohl das Korrosionspotential, als auch die Korrosionsstromdichte leicht ab. Im weiteren Polarisationsverlauf ab ca. 1200 mV vs. NHE übersteigen allerdings die Stromdichten der gepulsten Proben die der im DC-Modus behandelten Probe.

Dennoch ist die Austauschstromdichte und damit der Massenverlust bezogen auf die Oberfläche bei allen Proben sehr gering.

3.7.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zur Aufklärung der Schichtstruktur bzw. der Barriereigenschaften wurden am Ruhepotential elektrochemische Impedanzspektren der beschichteten und unbeschichteten Proben ermittelt. In Abbildung 78 ist der Bode-Plot der unbehandelten Legierung und einer PEO-Probe gezeigt, die in Elektrolyt [A] bei 140 mAcm^{-2} behandelt wurde. Die Proben wurden in SBF+0,1 M H_2O_2 getestet.

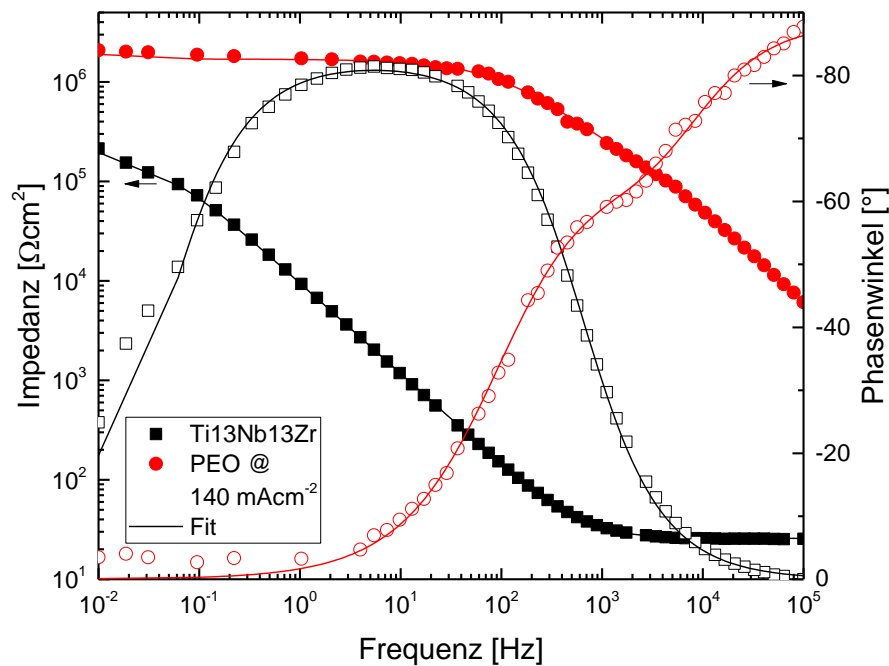


Abbildung 78: Bode-Plot der unbehandelten Ti 13Nb 13Zr Legierung und einer plasmaanodisierten Probe.

Es wurden zwei Äquivalent-Schaltkreise zum Anpassen der Impedanzdaten gewählt. Das erste Modell R_{el} (R_i CPE_i) in Abbildung 79 (a) beschreibt das Verhalten einer kompakten Passivschicht im Korrosionsmedium (119). Das zweite Modell R_{el} (CPE_p (R_p (R_i CPE_i)) in Abbildung 79(b) wurde verwendet, um die poröse Beschichtung der plasmaanodisierten Proben zu simulieren. Die Schaltkreise wurden in Anlehnung an Bai et al. (99) und Nabavi et al. (120) verwendet, wobei die ideale Kapazität C_i durch ein konstantes Phasenelement CPE_i ersetzt wurde. In beiden Schaltkreisen repräsentiert das Element R_{el} den Widerstand des Elektrolyten. Die erste Ersatzschaltung stellt eine kompakte Struktur dar, die aus einer dichten inneren Sperrschicht (R_i und CPE_i) besteht. R_i entspricht dem Widerstand der inneren Sperrschicht. Um das nicht ideale Verhalten der Schicht zu berücksichtigen, wird die reine Kapazität durch ein konstantes Phasenelement CPE_i ersetzt. Die Impedanz eines CPE ist definiert als $Z_{CPE} = 1/(j\omega)^n Q$, wobei Q den numerischen Wert der Admittanz des CPE hat, $\omega = 2\pi f$ die Winkelfrequenz ist und $0 < n < 1$ den Grad der idealen Kapazität beschreibt. In dem zweiten Modell beschreiben R_i und CPE_i eine dichte innere Schicht und R_p und CPE_p eine poröse äußere Schicht, die aufgrund der erhöhten Tortuosität und Dicke der Beschichtung eine verbesserte Diffusionsbarriere darstellt. Die aus der Datenanpassung erhaltenen Werte sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

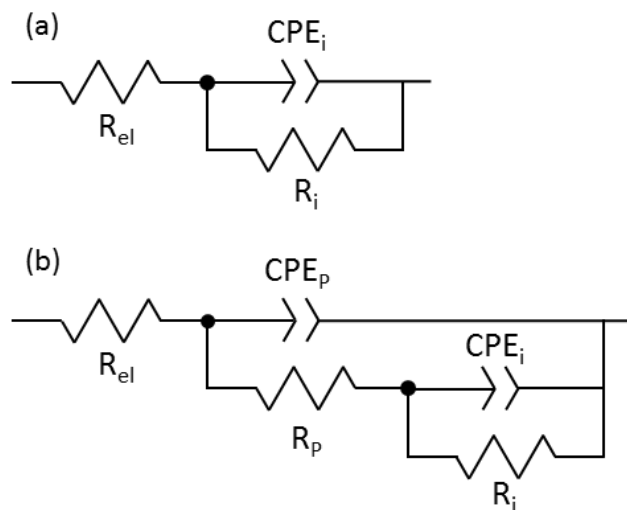


Abbildung 79: Äquivalent-Schaltkreise für die unbeschichtete Legierung (a) und ein Metall mit Oxidschicht (b).

Im Allgemeinen können die verwendeten Modelle die gemessenen Daten sehr gut abbilden. So beträgt der totale Fehler des Fittings im Falle des unbehandelten Substrats 3,1 %, für die PEO-Probe 6,5 %. Wenn man die gefitteten Werte für die unbeschichtete Probe betrachtet, kann man aus dem Widerstand der Schicht ($R_i=160 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) erkennen, dass die Korrosionsbeständigkeit durch den Widerstand der dünnen Sperrschicht bestimmt wird. Der Wert für die passive Schichtkapazität ist relativ niedrig, ungefähr $9 \mu\text{Fcm}^{-2}$. Im Allgemeinen ist die native Titandioxidschicht einem herkömmlichen elektrischen Doppelschichtkondensator ähnlich, der mit einer sehr niedrigen spezifischen Kapazität von $5\text{-}40 \mu\text{Fcm}^{-2}$ im Lade-Entlade-Prozess auskommt. Unter der Annahme einer idealen nicht-porösen nicht-gerissenen passiven Schicht und unter Anwendung der einfachen Beziehung $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$, mit $\epsilon_r = 85$ als statische Dielektrizitätszahl für Rutil (121), kann eine Passivschichtdicke von $d=7 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Die angepassten Werte für den Exponenten n zeigen ein nahezu ideales kapazitives Verhalten (0,91).

Das oben diskutierte Impedanzverhalten einer rein kapazitiven Beschichtung trifft auf die plasma-anodisierten Proben nicht mehr zu. Hier sorgt die offene Porosität der Schichten dafür, dass nach einer gewissen Auslagerungszeit Elektrolyt in die Beschichtung eindringt und sich eine Elektrolyt/Metall-Grenzfläche ausbildet. An dieser neugebildeten Grenzschicht können dann Korrosionsvorgänge stattfinden. Das Impedanzverhalten von beschichteten Metallen wurde eingehend untersucht. Die Interpretation von Impedanzdaten ausgefallener Beschichtungen kann hingegen sehr kompliziert sein, so dass hier nur die in Abbildung 79 gezeigte einfache Ersatzschaltung diskutiert wird. Selbst dieses einfache Modell war in der Literatur Anlass für einige Kontroversen, da Uneinigkeit über die Zuordnung von Impedanzen zu physikalischen Prozessen, die in der Zelle

auftreten können, herrscht. Die nachfolgende Diskussion ist daher nur eine von mehreren Interpretationen dieses Modells. Für die plasmaanodisierten Proben zeigen die hohen Werte der inneren Sperrschicht $R_i=1,54 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ und der äußeren porösen Schicht $R_p=162 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, dass der Widerstand der inneren Schicht eine entscheidende Rolle für die verbesserte Korrosionsbeständigkeit spielt. Wegen der offenen porösen Struktur ist es jedoch schwierig, hier die Schichtdicke aus den berechneten Kapazitäten abzuschätzen.

Um abschätzen zu können, ob die gefitteten Daten realistischen Werten entsprechen, muss die Berechnung umgekehrt nachvollzogen werden. Die verwendeten Daten dafür sind Tabelle 20 entnommen. So wird eine Fläche von 1 cm^2 der Ti 13Nb 13Zr Legierung mit einer ca. $12 \mu\text{m}$ dicken Oxidschicht versehen. Die Schicht besitzt eine Porosität von ca. 8 %. Die Poren werden als mit Elektrolyt gefüllte Zylinder betrachtet, mit Durchmessern von ca. $1 \mu\text{m}$. Mit $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$ werden theoretische Kapazitäten von $\text{CPE}_p=4 \text{ nF}$ und $\text{CPE}_i=5 \text{ nF}$ erhalten. Diese grob abgeschätzten Werte weichen um einen Faktor 10 von den gefitteten Werten ab, was die Unvollständigkeit des Modells aufzeigt. Mögliche Fehler liegen in heterogenen Schichtzusammensetzung. So wurde für die Abschätzung die Dielektrizitätszahl für Rutil ($\epsilon_r = 85$) verwendet. Bei Verwendung des entsprechenden Wertes für Anatas ($\epsilon_a = 50$) werden die Kapazitäten entsprechend kleiner und nähern sich den gefitteten Werten an. Weitere Fehlerquellen sind in der real nicht-vorhandenen zylindrischen Porosität zu suchen. Hier sorgt v.a. das Vorhandensein geschlossener bzw. nicht bis auf das Substrat durchgehender Poren dafür, dass die abgeschätzte Kapazität von der gefitteten abweicht. Bei Annahme einer reduzierten Porosität auf $P=5 \%$ stimmen gefittete und berechnete Werte überein.

Tabelle 21: Parameterfit der EIS Äquivalent-Schaltkreise

Element		Pristine	PEO @ 140 mAcm ⁻²
R_{el}	[Ωcm^2]	26	10
R_p	[$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	-	162
CPE_p	[$\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$]	-	$2.9 \cdot 10^{-10}$
n_p		-	0.982
R_i	[$\text{k}\Omega\text{cm}^{-2}$]	160	1543
CPE_i	[$\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$]	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{-10}$
n_i		0.914	0.709
mittl. Fehler Imp.	[%]	0.2	0.6
mittl. Fehler Phasenwinkel	[deg]	0.1	0.2

4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an der Legierung Ti 13Nb 13Zr haben gezeigt, dass es sich nicht um eine metastabile β -Legierung oder near- β Legierung handelt, wie an vielen Stellen in der Literatur behauptet wird. Stattdessen handelt es sich um eine $(\alpha+\beta)$ -Legierung mit höherem Anteil an β -Phase im Gleichgewicht (β -rich). Die Voruntersuchungen lassen außerdem darauf schließen, dass es bei der Wasserabschreckung von oberhalb der β -Transus-Temperatur zur Umwandlung in den orthorhombischen Martensit kommt und nicht zum hexagonalen α' -Martensit. Die Diffusion der β -stabilisierenden Elemente (Niob und Zirconium) verläuft sehr langsam, durch eine geeignete Wärmeleitung lässt sich aber bei 625 °C ein größerer Volumenanteil der β -Phase metastabil einfrieren (800 °C-30min---625 °C-8h-WQ; für grob-lamellare Gefüge).

Die Legierung lässt sich gut umformen. Eine Umformung bei 650 °C ($\varphi \approx 1$) eignet sich zur Bildung globularer α -Phase. Die Wahl der Rekristallisationstemperatur beeinflusst stark die Umwandlung und die entstehenden Gefüge. Bei 675 °C-8h-WQ und 700 °C-4h-WQ entstehen rekristallisierte α -Gefüge mit globular ausgeschiedener α -Phase. Eine Rekristallisation direkt bei 625 °C (um β -Phase metastabil einzufrieren) ist nicht möglich, aber durch eine zweistufige Wärmebehandlung lassen sich fein-globulare Gefüge mit α -Phase und metastabiler β -Phase einstellen (675 °C-6h---625 °C-8h-WQ). Sowohl die Proben mit metastabil eingefrorener β -Phase als auch die Proben mit hohem Anteil an Martensit haben einen geringen E-Modul (maximal 55 GPa), der sich für eine Anwendung im Schaftbereich eignet. Durch eine weitere Wärmebehandlung lässt sich α -Phase in der metastabilen β -Phase oder zwischen den Martensitplatten ausscheiden, so dass es zu einem Anstieg der Zugfestigkeit kommt. Dabei werden Werte von 900 N/mm² ($\alpha+\beta$) bis 1000 N/mm² ($\alpha+\alpha'$) erreicht, die für eine Anwendung im Kopfbereich von z.B. Hüftimplantaten benötigt werden.

Die Umformungen ab 700 °C eignen sich nur bedingt für die Herstellung von globularen Gefügen, da der Anteil an lamellarer α -Phase bei der Umformung unter Umständen zu gering ist. Die Verformung der lamellaren Ausscheidungen dient aber als Ausgangspunkt für die globulare Rekristallisation. Für die Rekristallisation der β -Körner und die Herstellung von lamellaren oder martensitischen Gefügen kann die Umformung aber bei diesen Temperaturen durchgeführt werden. Auch großtechnische Umformungen, bei denen die ersten Umformschritte oberhalb von T_β durchgeführt werden, können für die Herstellung von allen Gefügen verwendet werden. Für globulare Gefüge muss dann aber mindestens der letzte Schritt unterhalb von T_β durchgeführt werden. Dabei sollte ein Umformgrad von mindestens $\varphi = 0,5$ erreicht werden.

Die Kerbversuche zeigen keinen Steilabfall im untersuchten Temperaturintervall und es treten nur duktile Gewaltbrüche auf. Der α '-Martensit scheint dabei am wenigsten empfindlich gegenüber Kerben und schlagartig auftretender Belastung zu sein.

Die am Institut für Werkstoffe der TU Braunschweig entwickelten Legierungszustände von Ti 13Nb 13Zr wurden am DECHEMA-Forschungsinstitut hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens untersucht. Es lagen aufgrund verschiedener vorangegangener Wärmebehandlungen vier Gefügestände der Legierung vor: $\alpha+\beta$; α'' ; $\alpha+\alpha''$; $\alpha+\beta+\alpha$. Die Proben wurden in SBF + 0,1 M H₂O₂ sowie in künstlichem Speichel + 2000 ppm Fluorid getestet. Dabei können Unterschiede in der Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit des vorliegenden Gefüges gefunden werden. Treten gleichzeitig α - und β -Phasen in einem Gefüge auf, kommt es aufgrund der an Niob verarmten α -Phase zur Ausbildung eines Lokalelementes. Das $\alpha+\beta$ - und das $\alpha+\beta+\alpha''$ -Gefüge weisen also eine schlechtere Korrosionsresistenz auf. Dies gilt auch dann, wenn die Proben mittels PEO beschichtet wurden. Die Korrosionsstromdichten sind bei Verwendung des Fluorid-haltigen Elektrolyten um mindestens eine Größenordnung erhöht und steigen zusätzlich bei ausbleibender Konvektion.

Die plasmaelektrolytische Oxidation von Titanwerkstoffen ermöglicht es, eine schützende Oxidschicht auf der Oberfläche zu erzeugen, deren Dicke und Morphologie über einen weiten Bereich eingestellt werden kann. Die erzeugten Schichten bestehen im Wesentlichen aus Rutil und Anatas, die Phasenzusammensetzung kann durch Variation der Stromdichte eingestellt werden. Es wurden neben der chemischen Zusammensetzung der Elektrolyte auch die elektrischen und physikalischen Parameter des Prozesses variiert. In den beiden Elektrolyten 1 M H₂SO₄ + 0,1 M H₃PO₄ und 0,1 M H₂SO₄ + 1 M H₃PO₄, die sich lediglich in ihrer Konzentration unterscheiden, konnten die natürlich auftretenden Titanoxidschichten entscheidend verstärkt werden. Nach der Behandlung mittels PEO zeigen sich im Querschliff der Proben mehrere Mikrometer dicke poröse Schichten. Zwischen der äußeren, porösen Oberflächenschicht und dem Substrat ist in den REM-Aufnahmen eine dichte innere Titanoxidschicht auszumachen. Das nach den Daten der Impedanzspektroskopie gefittete Modell belegt, dass diese Barrierschicht hauptsächlich für die gesteigerte Korrosionsbeständigkeit verantwortlich ist. Ferner zeigen Proben mit höherer Schichtdicke niedrigere Stromdichten in den Stromdichte-Potential-Messungen.

Die mechanischen Eigenschaften wie Schichthärte und Elastizitätsmodul können durch Zugabe nanokristalliner Zirkoniumoxid-Partikel nochmals deutlich gesteigert werden und liegen im Bereich von Zirkoniumoxid-Bulk-Keramik. So kann die Schichthärte gegenüber dem Ausgangsmaterial um das fast Dreifache von durchschnittlich 4,1 GPa auf 11,4 GPa gesteigert werden. Es kann jedoch nicht eindeutig belegt werden, in welcher Form das ZrO₂ in die Schicht eingebaut wird.

Die Versuche zur Bildung und Anlagerung von Hydroxylapatit auf der Legierung waren insgesamt erfolgreich. Es ist gelungen auf der Oberfläche der behandelten Ti-13Nb-13Zr-Proben Hydroxylapatit in situ zu erzeugen, was mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden kann. Dazu waren jedoch stärkere Einzelentladungen notwendig, welche erst ab Stromdichten von ca. 140 mAcm^{-2} auftraten. Dies lässt sich durch entsprechende REM-Aufnahmen, in welchen sich einzelne, calciumphosphathaltige Partikel auf den Probenoberflächen zeigen. Der Gehalt und die Kristallinität des Hydroxylapatits kann mit einer Erhöhung der Badtemperatur gesteigert werden. Es bildete sich bei einer Elektrolyttemperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ein dichter, weißer Belag auf der Oberfläche aus. Die Haftung dieser aus plättchenförmigen Calciumphosphaten bestehenden Schicht ist allerdings sehr gering. Es kann auch keine Aussage darüber getroffen, wie hoch der Hydroxylapatitgehalt direkt auf der Oberfläche ist, bzw. wie viel Hydroxylapatit sich im Inneren der Schicht gebildet hat. Die Korrosionsbeständigkeit der Hydroxylapatit-haltigen Schichten liegt generell niedriger als die der Titanoxidschichten, was auf die erhöhte Porosität zurückzuführen ist.

5 Ausblick

Die α/α' -Gefüge zeigen bereits die höchsten Festigkeiten nach der Ausscheidungs-wärmebehandlung. Dennoch besteht sowohl bei der Rekristallisation des Grundgefüges bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Umformung als auch bei der Ausscheidung noch die Möglichkeit weiterer Optimierung. Wie bei den Voruntersuchungen könnten auch bei den gewalzten Gefügen Wärmebehandlungen bei $425 \text{ }^\circ\text{C}$ und $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Außerdem fehlt noch die Bestimmung der auftretenden Phasen. Für die industrielle Nutzung müssen die bisherigen Ergebnisse an die größeren Materialmengen angepasst werden. Dies sollte aber auf Grund der umfassenden Untersuchungen dieses Projektes ohne weitere Probleme möglich sein. Hier sollte vor allem untersucht werden, ob durch eine Umformung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $725 \text{ }^\circ\text{C}$ und Zwischenglühungen ein feineres β -Korn erzeugt werden kann (und damit kürzere und kleinere Lamellenpakete), um bei den letzten Umformschritten im Zweiphasengebiet ein noch feineres Gefüge einzustellen.

Die erarbeiteten Wärmebehandlungen und eingestellten Gefüge eignen sich ohne Einschränkung für die Herstellung gradierter Gefüge. Erste Versuche mit induktiver Erwärmung wurden bereits am IfW durchgeführt. Da bei den verwendeten Temperaturen für die Ausscheidungswärmebehandlungen (bis maximal $475 \text{ }^\circ\text{C}$) keine Oxidation auftritt, können diese am fertigen Implantat durchgeführt werden. So lange der Bereich des Schaftes, der nicht verfestigt werden soll, dabei eingespannt und gegengekühlt wird, treten in diesem Bereich keine Gefügeveränderungen auf. Abschließend müssen die so hergestellten Implantate hinsichtlich ihrer Dauerfestigkeit überprüft werden. Diese Arbeitsschritte waren auf Grund der Laufzeit des Projektes und fehlender Prüfeinrichtungen für Implantate nicht mehr umsetzbar.

Die Verschleißfestigkeit der Beschichtungen wurde in dieser Arbeit nur anhand der Härtemessungen diskutiert. Durch zusätzliche Ritztest (*scratch tests*) sollte die zur Delamination notwendige Last genauer ermittelt und diskutiert werden.

Ebenfalls denkbar wäre der Versuch weitere Nanopartikeln in situ einzubauen, mit dem Ziel Titanoberflächen spezifisch zu funktionalisieren. Zu nennen wäre hierbei der direkte Einsatz von Hydroxylapatit-Partikeln, wodurch untersucht werden könnte, ob bioaktive Beschichtungen auch schon bei niedrigen Stromstärken energieeffizient herzustellen sind. Ein anderes Beispiel wäre die Anlagerung von Silberpartikeln, die eine bereits nachgewiesene antibakterielle Wirkung zeigen. Zur Abschätzung des Zellwachstums, sowie der Zellproliferation auf den Hydroxylapatit beschichteten Proben sollten Versuche mit Zellkulturen durchgeführt werden.

Allgemein könnte ein bipolarer Pulsgenerator mit unabhängig voneinander einstellbaren Parametern, wie Pulsdauer, *Duty Cycle* und Frequenz, die weitere Untersuchung von elektrischen Einflussfaktoren auf die Schichtbildung vorantreiben.

Damit die neu gewonnenen Erkenntnisse in der Industrie schneller und direkter Verbreitung finden, wäre eine Optimierung der Herstellkosten über die Prozessparameter hilfreich.

Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Der voraussichtliche Nutzen erfolgt v.a. in den Fachgebieten *A Gesundheits- und Medizintechnik*, *IA Luftfahrttechnik*, *KB Werkstoffe/Materialien* und *MB Oberflächentechnik* sowie den Wirtschaftszweigen *24 Metallerzeugung und-bearbeitung* und *51 Luftfahrt*.

Die Fertigung von medizinischen Implantaten ist bisher auf wenige Unternehmen beschränkt, die zu einem großen Teil in der Schweiz oder den USA ansässig sind. Der Marktanteil deutscher Unternehmen in Europa ist relativ klein. Zurzeit werden in allen Firmen vornehmlich Implantate aus Ti Al6 V4 und Ti Al6 Nb7 hergestellt. Die Ergebnisse des durchgeführten Forschungsprojektes stellen den deutschen mittelständischen Unternehmen eine biokompatible Titanlegierung zur Verfügung, die ohne die für den menschlichen Organismus schädlichen Legierungselemente Aluminium und Vanadium auskommt, so dass hier ein Wettbewerbsvorteil entsteht.

In der Literatur finden sich aber nur wenige Publikationen zu dieser Legierung. Bisher findet die Legierung nur in Einzelfällen ihren Einsatz und es ist für die KMU schwierig diese zu beziehen. Es besteht nur die Möglichkeit eine eigene Schmelze in Auftrag zu geben, zusätzlich benötigen die Firmen das Wissen, welche Gefüge und Eigenschaften wie eingestellt werden können. Folgende Informationen fehlten dabei bisher ganz oder waren nur unvollständig verfügbar:

- Es gab keine ausführlichen Untersuchungen zu den auftretenden Phasen der Legierung
- Keine Grundlegende Untersuchung der Rekristallisation der Legierung
- Keine globularen Gefüge oder Gefüge mit metastabil eingefrorener β -Phase (obwohl die β -Phase die geringste Steifigkeit besitzt)
- Bisher gab es nur Untersuchungen zur Verfestigung des Martensits keine zur Verfestigung der metastabilen β -Phase

Die durchgeführten Untersuchungen an der Legierung Ti 13Nb 13Zr haben zu einem umfassenden Verständnis der Metallurgie der Legierung und zu einem Parametersatz für die Herstellung geführt und ermöglichen es nun KMU diese Legierung nach ihren Wünschen herstellen zu lassen. Damit steht ihnen eine neue Legierung zur Verfügung für die Weiterentwicklung von Implantaten, die ohne Aluminium und Vanadium auskommt und einen im Vergleich zu Ti 6Al 4V deutlich geringeren E-Modul besitzt und damit weniger anfällig für *stress-shielding* sein sollte. Die Einstellung gradierter Eigenschaften ist ein weiterer Vorteil dieser Legierung. Dies ermöglicht den KMU sich durch innovative Produkte ihren Anteil am Medizintechnikmarkt zu sichern.

Transfer der Forschungsergebnisse

Durchgeführte Maßnahmen:

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	PA bei Fluor Technik System	22.05.2014
		PA bei MTU	16.07.2015
		PA bei DECHEMA e.V.	28.06.2016
		PA bei DECHEMA e.V.	17.01.2017
		PA bei DECHEMA e.V.	29.06.2017
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	Titananwenderseminar, Köln	18.-19.03.2015
		Titananwenderseminar, Essen	07.06.2015
		Weltkonferenz Titan, San Diego	16.-20.08.2015
		Titananwenderseminar, Köln	16.-17.03.2016
		IMPC 2016, Québec	10.-14.09.2016
		DGM FA Titan, Braunschweig	24.09.2015
		DGM FA Titan, Nürnberg	22.09.2016
		Kurt-Schwabe-Symposium, Mittweida	05.-07.09.2016
		EUROCORR 2017, Prag	03.-07.09.2017

Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	S. Lederer, P. Lutz, W. Fürbeth, Jahrbuch Oberflächentechnik Bd. 73, S. 169-180, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau 2017.	01/2018
		S. Lederer, P. Lutz, W. Fürbeth, Surf. Coat. Technol. 335 (2018) 62-71, DOI:10.1016/j.surf-coat.2017.12.022	02/2018
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller; Darstellung der Ergebnisse in der Internetplattform XING, Foren „Medizintechnik“ (ca. 9000 Mitglieder aus Forschung und Industrie, 4500 Beiträge), „Titan und Titan-guss“ (80/60), sowie „Netzwerk Innovativer Werkstoffe“ (134/94)	laufend
Angebot an KMU-Mitarbeiter zur zeitlich begrenzten Mitarbeit an einer Forschungsstelle	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektarbeit in den Forschungsstellen	ab 2016

Geplante Maßnahmen:

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Schlussbericht im Fachausschuss „Biomaterialien“ der DGM	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	AK-Sitzung in Unternehmen oder Forschungseinrichtung	2018

Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	RWTH Aachen TU Braunschweig	ab WS 2017/2018 ab WS 2017/2018
Übernahme von Ergebnissen in den DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosion, Grundlagen und Untersuchungsmethoden“	Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter	Tageskurs im DECHEMA-Haus	ab Ende 2017
Übernahme von Ergebnissen in den Weiterbildungskurs Titananwenderseminar im Haus der Technik Essen e. V.	Weiterbildung industrieller Mitarbeiter	eintägiger Kurs in Essen (halbjährlich)	ab Ende 2017
Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse	Galvanotechnik	2019
Zusammenfassende Darstellung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	ab Ende 2017
Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Technische Umsetzung	Beratung in Unternehmen durch die Forschungsstellen	ab 2018
Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder durch FSt. 1 nach Erstellung	02/2018
Angebot zum Download des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Einstellen auf Internetseiten der Forschungsstellen	ab 02/2018

Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Die Legierung Ti 13Nb 13Zr wurde umfassend charakterisiert und so der Wissenstand über den Werkstoff deutlich erweitert. Zusätzlich wurde eine Strategie zur thermo-mechanischen Behandlung der Legierung erarbeitet, die zu einer geringen Steifigkeit (E-Modul ca. 60 GPa) und Festigkeiten von etwa 1000 MPa führt. Die entwickelte thermo-mechanische Behandlung ist für KMU einfach umzusetzen und zu handhaben sowie tolerant gegenüber Abweichungen im Prozess. Durch eine partielle Wärmebehandlung können unterschiedliche mechanische Eigenschaften in verschiedenen Bereichen eines Bauteils eingestellt werden. Eine gute Korrosionsbeständigkeit der Legierung selbst ist gegeben. Durch eine Oberflächenmodifikation mittels Plasma-elektrolytischer Oxidation ist es möglich, sowohl Verschleiß- als auch Korrosionsbeständigkeiten nochmals deutlich zu erhöhen bzw. die Biokompatibilität zu verbessern, so dass sich die Legierung Ti 13N 13Zr in den genannten Zuständen für einen Einsatz als Implantatwerkstoff sehr gut eignet.

Die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen haben den Fortgang der Arbeiten durch Wissen und Erfahrung unterstützt sowie Interesse daran gezeigt, den Werkstoff zu nutzen. Zusätzlich verbreitet wurden die Ergebnisse durch Teilnahmen an wissenschaftlichen Konferenzen und Veröffentlichungen in Fachzeitschriften.

Verwendung der Zuwendung

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde planmäßig eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurden 1 wissenschaftlicher Mitarbeiter mit 30 Personenmonaten (PM), 1 Techniker mit 10 PM sowie 2 studentische Hilfskräfte mit 11,5 PM beschäftigt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 2 wurde planmäßig eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurden 1 Wissenschaftler mit 30 Personenmonaten (PM), 1 Metallograph mit 1,5 PM sowie ein Chemotechniker mit 7 PM beschäftigt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 18116 N gefördert.

Literaturverzeichnis

1. **J. Donarchie (Ed.)**. "Titanium – A Technical Guide". *ASM International*. 1988.
2. **M. Peters, C. Leyens**,. "Titan und Titanlegierungen". *Weinheim*. 2002.
3. **M. Geetha et al.** "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants - a review". *Progress in Materials Science*. 2009, Bd. 54, S. 397 -425.
4. **R. Boyer, G. Welsh, E.W. Collings**,. "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys". 1994.
5. **B. Hickman**. "The Formation of Omega Phase in Titanium and Zirconium Alloys: A Review". *Journal of Materials Science*. 1969, Bd. 4, S. 554 -563.
6. **V. Jablokov et al.** "The Application of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy in High Strength Structural Orthopaedic Applications". *Journal of ASTM*. 2005, Bd. DOI 10.1520/JAI13033.
7. **A.G. Robling, A.B. Castillo, C.H. Turner**,. "Biochemical and Molecular Regulation of Bone Remodeling,". *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2006, Bd. 8, S. 455 -498.
8. **G. A. Taylor et al.** "Alzheimer's disease and the relationship between silicon and aluminium in water supplies in northern England". *Journal of Epidemiology & Community Health*. 3, 1995, Bd. 49, S. 323 -324.
9. **P. G. Laing, A. B. Fergosun Jr., E. S. Hodge**,. "Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants". *Journal of Biomedical Material Research*. 1967, Bd. 1, S. 135 -149.
10. **E. F. Di Carlo, P. G. Bullough**,. "The Biological Responses to Orthopedic Implants and Their Wear Debris". *Clinical Materials*. 1992, Bd. 9, S. 235 -260.
11. **F. Guillemot et al.** "Development of New High Strength Beta Ti Alloy for Biomedical Applications". *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*. 2003, S. 3165 - 3172.
12. **H. Freese et al.** "Characterization of ASTM F2066 Alpha Plus Beta Ti-15Molybdenum". *Proceedings of the Materials and Processes 2009 Conference*. 2009.
13. **M. Metikos-Hukovic et al.** "The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution". *Biomaterials*. 24, 2003, S. 3765 - 3775.
14. **P. Pennekamp et al.** "Microvasculatory reaction of skeletal muscle to Ti-15Mo in comparison to well-established titanium alloys". *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*. 10, 2007, Bd. 18, S. 2053 - 2060.
15. **K. Wang**. "The use of titanium for medical applications in the USA". *Materials Science and Engineering: A*. 1 - 2, 1996, Bd. 213, S. 134 - 137.
16. **G. Lütjering, J. C. Williams**,. "Titanium". [Hrsg.] Springer. 2007.
17. **M. Ikeda, S. Komatsu, Y. Nakamura**,. "The Effect of Ta Content on Phase Constitution and Aging Behavior of Ti-Ta Binary Alloys". *Materials Transactions*. 12, 2002, Bd. 43, S. 2984 - 2990.
18. **M. Balazic et al.** "Review: titanium and titanium alloy applications in medicine". *International Journal of Nano and Biomaterials*. 1, 2008, Bd. 1, S. 3 -34.

19. **S. Kobayashi et al.** "Phase decomposition of Ti 13Nb 13Zr alloy during ageing at 600°C". *Materials Transactions*. 43, 2002, Bd. 12, S. 2956 - 2963.
20. **M. Geetha et al.** "Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy". *Journal of Alloys and Compounds*. 329, 2001, S. 264 -271.
21. **M.A. Baker et al.** "Nanocomposite hydroxyapatite formation on a Ti–13Nb–13Zr alloy exposed in a MEM cell culture medium and the effect of H₂O₂ addition". *Acta Biomaterialica*. 5, 2009, S. 63 - 75.
22. **Niinomi, M.** "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods". *Science and Technology of Advanced Materials*. 4, 2003, S. 445.
23. **G. Bolat et al.** "Electrochemical characterization of ZrTi alloys for biomedical applications". *Electrochimica Acta*. 88, 2013, S. 447 - 456.
24. **R. Banerjee et al.** "Phase Transformations in Compositionally Graded Titanium Alloys". *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*. 2003, S. 533 - 541.
25. **M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams,.** "Conjoint corrosion and wear in titanium alloys". *Biomaterials*. 20, 1999, Bd. 8, S. 765 - 772.
26. **S. L. Assis, I. Costa.** "Electrochemical evaluation of Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys for biomedical application by long-term immersion tests". *Materials and Corrosion*. 58, 2007, Bd. 5, S. 329 - 333.
27. **L. Duisabeau, P. Combrade, B. Forest,.** "Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants". *Wear*. 256, 2004, S. 805 - 816.
28. **M. Viceconti et al.** "Fretting wear in a modular neck hip prosthesis". *Journal of Biomedical Materials Research*,. 35, 1997, S. 207 - 216.
29. **Modularisierter Femor eines Hüftgelenkimplantats.** [Online] [Zitat vom: 15. 02. 2013.] "<http://www.orthoteam.com/wp-content/uploads/2010/12/hipModularNeckTEchnology.jpg>".
30. **J. L. Gilbert, C. A. Buckley, J. J. Jacobs.** "In vivo corrosion of modular hip prosthesis components in mixed and similar metal combinations. The effect of crevice, stress, motion, and alloy coupling". *Journal of Biomedical Materials Research*. 27, 1993, S. 1533 - 1544.
31. **G.R. Yantio Njankeu Sabeya, J.-Y. Paris, J. Denape,.** "Fretting wear of a coated titanium alloy under free displacement". *Wear*. 264, 2008, S. 166 - 176.
32. **E. W. Kellogg, J. Friedrich,.** "Superoxide, hydrogen peroxide and singlet oxygen in lipid peroxidation by xanthin oxidase system". *Journal of Biological Chemistry*. 250, 1975, S. 8812 - 8817.
33. **A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey.** Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 122. 1999, S. 73-93.
34. **P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov.** Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview. *Surf. Coat. Technol.* 201. 2007, 8746-8760.
35. **F.C. Walsh, C.T.J. Low, R.J.K. Wood, K.T. Stevens, J. Arcer, A.R. Poeton, A. Ryder.** Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Trans. Inst. Met. Finish.* 87. 2009, 122-135.

36. **S. Gowtham, T. Arunnellaiappan, N. Rameshbabu.** An investigation on pulsed DC plasma electrolytic oxidation of cp-Ti and its corrosion behaviour in simulated body fluid. *Surf. Coat. Technol.* 301. 2016, 63-73.
37. **M. Shokoufar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran.** Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance. *Appl. Surf. Sci.* 257. 2011, 2617-2624.
38. **S. Aliasghari, P. Skeldon, G.E. Thompson.** Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Appl. Surf. Sci.* 316. 2014, 463-476.
39. **M. Shokoufar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran.** Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Appl. Surf. Sci.* 258 . (2012), 463-476.
40. **R.H.U. Khan, A.L. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews.** Influence of current density and electrolyte concentration on DC PEO titania coatings. *Surf. Eng.* 30. (2014), 102-108.
41. **A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews.** Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 200. (2002), 172-184.
42. **V. Dehnavi, B.L. Luan, X.Y. Liu, D.W. Shoosmith, S. Rohani.** Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode. *Surf. Coat. Technol.* 269. (2015), 91-99.
43. **Kellogg, H.H.** Anode effect in the aqueous electrolyses. *J. Electrochem. Soc.* 97. (1950), 133-142.
44. **S.K. Sengupta, O.P. Singh.** Contact glow discharge electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 301, 1991, 189-197.
45. **A.S. Shatrov.** WO 9931303 1999.
46. **E.L. Schmeling, B. Roschenbleck, M.H. Weidemann.** EP 333049 1989.
47. **C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne.** Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 203, 2009, 3410-3419.
48. **X. Yang, L. Chen, Y. Qua, R. Liu, K. Wei, W. Xue.** Optical emission spectroscopy of plasma electrolytic oxidation process on 7075 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.* In press, 2017.
49. **H. Dong.** *Surface engineering of light alloys.* Boca Raton : CRC Press, 2010.
50. **W. Simka et al.** "Electrochemical polishing of Ti-13Nb-13Zr alloy". *Surface & Coatings Technology.* 213, 2012, S. 239 - 246.
51. **M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokoufar, A. Baradaran.** Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior. *Appl. Surf. Sci.* 257. 2011, 7268-7275.

52. **W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, A. Maciej.** Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. *Electrochim. Acta* 56. 2011, 8962-8968.
53. **T. H. Teh et al.** "Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium". *Corrosion Scienc3*. 45, 2003, S. 2757 - 2768.
54. **E. Rabinowicz.** "Lubrication of Metal Surfaces by Oxide Films". *Tribology*. 4, 1967, Bd. 10, S. 400 - 407.
55. **S. Minaga et al.** "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces". *Acta Biomaterialica*. 8, 2012, S. 2875 - 2888.
56. **D. J. LeClere et al.** "Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania". *Journal of The Electrochemical Society*. 155, 2008, Bd. 9, S. 487 - 494.
57. **X. Cui et al.** "Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation". *Dental Materials*. 25, 2009, S. 80 - 86.
58. **P. Huang, K.-W. Xu, Y. Han,.** "Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application". *Materials Letters*. 59, 2005, S. 185 - 189.
59. **K. R. Shina, Y. G. Kob, D. H. Shina,.** "Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation". *Journal of Alloys and Compounds*. 509, 2011, S. 478 - 481.
60. **C. Y. C. Pak et al.** "Anabolic Effects of Fluoride on the Bone". *TEM*. 6, 1995, Bd. 7, S. 229 - 234.
61. **A.K. Shukla, R. Balasubramaniam,.** "Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid". *Corrosion Science*. 48, 2006, S. 1696 - 1720.
62. **I. Cvijović-Alagić et al.** "Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution". *Corrosion Science*. 2011, Bd. 53, S. 796-808.
63. **P. Majumdar et al.** "The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical load bearing applications". *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2011, Bd. 4, S. 1132-1144.
64. **M. Dettmer.** "Ermittlung der Umformparameter für lanthanhaltige Titanlegierungen". TU Braunschweig, Institut für Werkstoffe : Diplomarbeit, 2007.
65. **Schlussbericht IGF 16841 N.** *Optimierung der spanenden Bearbeitung der molybdänhaltigen Titanlegierung Ti 15Mo für den Einsatz in der Medizintechnik*. 2015.
66. **Schlussbericht IGF 16112 N.** *Entwicklung einer kostengünstigen, gut gießbaren und leicht bearbeitbaren Titanlegierung*. 2012.
67. **G. Petzow und V. Carle.** "Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen". Berlin : Borntraeger, 1994.
68. **N. Schell et al.** "The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at PETRA III". *MSF*. 2013, 772, S. 57-61.

69. **Perkin Elmer Detektor**. [Online] [Zitat vom: 21. 10. 2017.] http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p07_high_energy_materials_science/unified_data_sheet_p07/index_eng.html.
70. **L.B. McCusker et al.** "Rietveld refinement guidelines". *J Appl Crystallogr.* 32, 1999, S. 36-50.
71. **A.P. Hammersley et al.** "Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan". *High Pressure Research.* 1996, Bd. 14, S. 235-248.
72. **W. Kraus, G. Nolze.** POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J Appl Crystallogr.* 29, 1996, S. 301-303.
73. **B.H. Toby.** "CMPR – a powder diffraction toolkit". *J Appl Crystallogr.* 2005, Bd. 38, S. 1040-1041.
74. **P. Villars.** "*Pearson's handbook*". Materials Park OH : ASM International, 1997.
75. **S. Banumathy et al.** "Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys". *J.Appl.Phys.* 106, 2009.
76. **A.R. Brown et al.** "The Titanium–Niobium System". *Nature.* 1964, Bd. 201, S. 914-915.
77. **A. Pathak et al.** "The Titanium–Niobium System: A first principles study". *Computational Materials Science.* 2014, Bd. 83, S. 222-228.
78. **X.D. Wang et al.** "Tensile behavior of orthorhombic α' -titanium alloy studied by in situ X-ray diffraction". *Materials Science and Engineering A.* 527, 2010, S. 6596-6600.
79. **H.Y. Kim et al.** "Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys". *Acta Materialia.* 54, 2006, S. 2419-2429.
80. **O.A. Galvis, D. Quintero, J.G. Castano, H. Liu, G.E. Thompson, P. Skeldon, F. Echeverria.** Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. *Surf. Coat. Technol.* 269. (2015), 238-249.
81. **A. Lugovskoy, S. Lugovskoy.** Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. C* 43. (2014), 527-532.
82. **J.-H. Ni, Y.-L. Shi, F.-Y. Yan, J.-Z. Chen, L. Wang.** Preparation of hydroxy-apatite-containing titania coating on titanium substrate by micro-arc oxidation. *Mat. Res. Bull.* 43. (2008), 45-53.
83. **L. Snizhko, A. Yerokhin, A. Pilkington, N. Gurevina, D. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews.** Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochim. Acta* 49. (2004), 2085-2095.
84. **T. Kokubo, H. Takadama.** How useful is SBF in predicting in vivo bone bi-oactivity? *Biomaterials* 27. (2006), 2907-2915.
85. **E. Matykina, R. Arrabal, M. Mohedano, A. Pardo, M.C. Merino, E. Rivero.** Stability of plasma electrolytic oxidation coating on titanium in artificial saliva. *J. Mater. Sci.* 24. (2013), 37-51.

86. **Schmidt, V.M.** *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Somerset: Wiley, 2012. ISBN 9783527660643 : s.n.
87. **W.C. Oliver, G.M. Pharr.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* . 7, 1992, 1564-1583.
88. **J. Murray.** "The Nb-Ti (Niobium-Titanium) system". *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 2, 1981, S. 55-61.
89. **O. Florêncio et al.** "Dynamical Elastic Moduli of the Ti-13Nb-13Zr biomaterial alloy by mechanical spectroscopy". *Mat. Res.* 16, 2012, S. 911-914.
90. **K. Lee, J. Song.** "Estimation methods for strain-life fatigue properties from hardness". *International Journal of Fatigue*. 28, 2006, S. 386-400.
91. **N. Holzapfel.** "Charakterisierung des Umformverhaltens der Titanlegierung Ti-13Nb-13Zr". TU Braunschweig, Institut für Werkstoffe : Masterarbeit, 2016.
92. **F. Brunke et al.** "Deformability of the Rare Earth Metal Modified Metastable- β Alloy Ti-15Mo". *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 8, 2014, S. 1205-1209.
93. —. "Influence of Iron on the Size and Distribution of Metallic Lanthanum Particles in Free-Machining Titanium Alloys Ti 6Al 7Nb xFe 0.9La". *MSF (Materials Science Forum)*. 765, 2013, S. 42-46.
94. **D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen.** *Titanium in Medicine. Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medecial Applications*. Berlin : Springer, 2001. 978-3-642-56486-4.
95. **E. McCferty, J. Wightman.** An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. *Appl. Surf.Sci.* 143. (1999), 92-100.
96. **S.L. Asis, S. Wolyneec, I. Costa.** The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions. *Mater. Corros.* 59. (2008), 739-743.
97. **M. Lopez, A. Gutierrez, J. Jimenez.** In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. *Electrochim. Acta* 47. (2002), 1359-1364.
98. **S.Y. Yu, J.R. Scully.** Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to other Biomedical Implant Alloys. *Corrosion* 53. (1997), 965-976.
99. **Y.J. Bai, Y.B. Wang, Y. Chen, F. Deng, Y.F. Zheng, S.C. Wei.** Comparative study on the corrosion behavior of Ti-Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions. *Mater. Sci. Eng. C31.* (2011), 702-711.
100. **Ikonopisov, S.** Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *Electrochim. Acta* 22. (1977), 1077-1082.
101. **F. Simchen, M. Sieber, T. Lampke.** Electrolyte influence on ignition of plasma electrolytic oxidation processes on light metals. *Surf. Coat. Technol.* 315, 2017, 205-213.
102. **Y. Wang, L. Wang, H. Zheng, C. Du, C. Ning, Z. Shi, C. Xu.** Effect of frequency on the structure and cell response of Ca- and P-containing MAO films. *Appl. Surf. Sci.* 256. (2010), 2018-2024.

103. **P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel.** Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 256. (2010), 3928-3935.
104. **J. Eichler, U. Eisele, J. Rödel.** Mechanical Properties of Monoclinic Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 2004, 1401-1403.
105. **E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson.** Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminum by AC plasma electrolytic oxidation. *J. Appl. Electrochem.* 38, 2008, 1375-1383.
106. **E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, G.E. Thompson.** Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. *Appl. Surf. Sci.* 255, 2008, 2830-2839.
107. **H. Li, Y. Sun, J. Zhang.** Effect of ZrO₂ particle on the performance of micro-arc oxidation coatings on Ti6Al4V. *Appl. Surf. Sci.* 342. (2015), 183-190.
108. **A.D. Wilson, J.W. Nicholson, H.J. Prosser.** *Surface Coatings 2.* Dordrecht : Springer Netherlands, 1988. 978-94-009-1351-6.
109. **S.K. Han, Y.J. Chang, Y.S. Kim, J.Y. Lee, Y.W. Lim.** Effect of surface modification on biomechanical properties of titanium alloy Ti6Al4V. *Tissue Eng. Regen. Med.* 7, 2010, 38-343.
110. **Heimann, R.B.** Structure, properties and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings. *Surf. Coat. Technol.* 233, 2012, 27-38.
111. **S. Abbasi, F. Golestani-Fard, S.M.M. Mirhosseini, A. Ziaee, M. Mehrjoo.** Effect of electrolyte concentration on microstructure and properties of micro arc oxidized hydroxyapatite/titania nanostructured composite. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 33, 2013, 2555-2561.
112. **J. Chen, Y. Shi, L. Wang, F. Yan, F. Zhang.** Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation. *Mater. Lett.* 60, 2006, 2538-2543.
113. **C.J. Chung, R.T. Su, H.J. Chu, H.T. Chen, H.K. Tsou, J.L. He.** Plasma electrolytic oxidation of titanium and improvement in osseointegration. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* . 101B, 2013, 1023-1030.
114. **C.A.H. Laurindo, R.D. Torres, S.A. Mali, J.L. Gilbert, P. Soares.** Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density. *Mat. Sci. Eng. C* 37. (2014), 223-231.
115. **X. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, J. Geis-Gerstorfer.** Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. *Biomaterials* 25. (2004), 4087-4103.
116. **Groot, N. de.** *The response of SV-HFO cell to Ti6Al7Nb surfaces modified by Plasma Electrolytic Oxidation.* TU Delft : Masterthesis, 2012.
117. **L. Badihi Hauslich, M.N. Sela, D. teinberg, G. Rosen, D. Kohavi.** The adhesion of oral bacteria to modified titanium surfaces. Role of plasma proteins and electrostatic forces. *Clin. Oral Implants Res.* 24. (2013), 49-56.

118. **M. Wong, J. Eulenberger, R. Schenk, E. Hunziker.** Effect of the surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone. *J. Biomed. Mater. Res.* . 29, 1995, 1567-1575.

119. **J. Gonzalez, J. Mirza-Rosca.** Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *J. Electroanal. Chem.* 471. (1999), 109-115.

120. **H.F. Nabavi, M. Aliofkhazarei, A.S. Rouhaghdam.** Morphology and corrosion resistance of hybrid plasma electrolytic oxidation on CP-Ti. *Surf. Coat. Technol.* 322. (2017), 59-69.

121. **Hecht, A.** *Elektrokeramik: Werkstoffe, Herstellung, Prüfung, Anwendungen.* Heidelberg : Springer-Verlag, 2013.