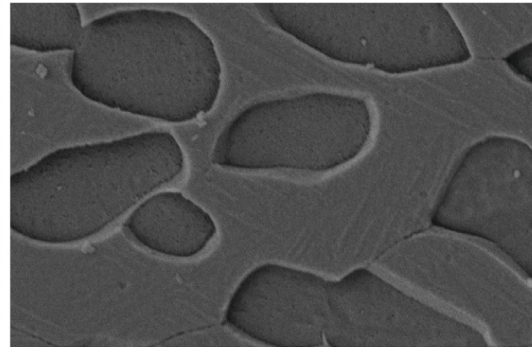
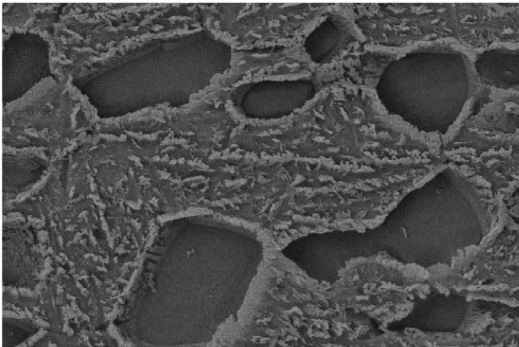
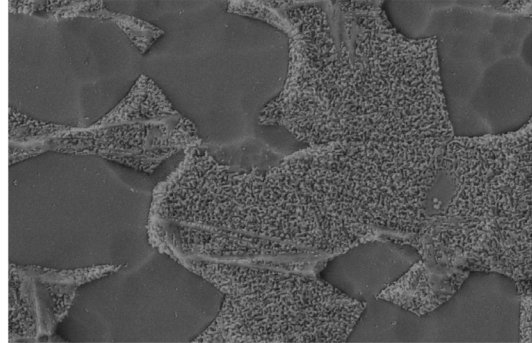
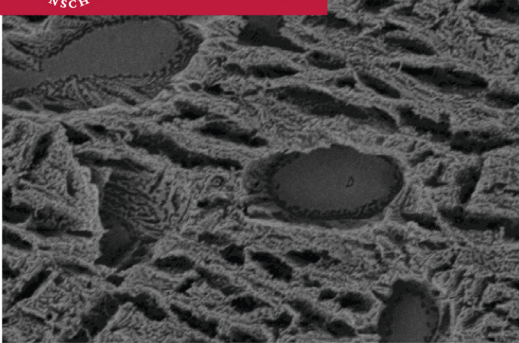




Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr: Qualifizierung von Titanlegierungen der zweiten Generation für den Einsatz in der Medizintechnik

Florian Brunke



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr: Qualifizierung von Titanlegierungen der zweiten Generation für den Einsatz in der Medizintechnik

Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr: Qualifizierung von Titanlegierungen der zweiten Generation für den Einsatz in der Medizintechnik

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Florian Brunke
aus (Geburtsort): Salzgitter

eingereicht am: 26. November 2018
mündliche Prüfung am: 30. April 2019

Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. Joachim Rösler
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. h. c. Klaus Dilger

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7063-2

eISBN 978-3-7369-6063-3

Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr: Qualifizierung von Titanlegierungen der zweiten Generation für den Einsatz in der Medizintechnik

Titan und Titanlegierungen werden seit vielen Jahren in der Medizintechnik eingesetzt, beispielsweise als Osteosyntheseprodukte oder als Implantate. Obwohl die mechanischen Eigenschaften und die Biokompatibilität der zurzeit verwendeten Titanlegierungen den ebenfalls eingesetzten Stählen und Kobalt-Chrom Legierungen überlegen sind, werden auch diese nach wie vor auf Grund der geringeren Herstellkosten genutzt. Untersuchungen haben gezeigt, dass der größte Teil der Implantate durch das sogenannte *Stress Shielding* versagten, das durch den Steifigkeitsunterschied zwischen Knochen und Implantat hervorgerufen wird. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren neue Titanlegierungen für den Einsatz in der Medizintechnik entwickelt, die eine geringere Steifigkeit und eine erhöhte Biokompatibilität im Vergleich zu allen anderen Implantatwerkstoffen besitzen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei dieser Titanlegierungen untersucht, nämlich Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr. Beide Legierungen besitzen zwar eine medizinische Zulassung, werden bisher jedoch nur selten eingesetzt, da die Festigkeit noch unzureichend ist. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurden unterschiedliche Gefüge durch Wärmebehandlungen und thermomechanische Behandlungen eingestellt und untersucht (u. A. mittels Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie). Die mechanischen Eigenschaften lassen sich dabei durch die auftretenden Phasen (α , β , α'' und ω) und ihre Anordnung im Gefüge in weiten Bereichen variieren.

Die Untersuchungen an der Legierung Ti 15Mo haben gezeigt, dass sich durch einfache Wärmebehandlungen keine Gefüge mit ausgewogenen Eigenschaften (Bruchdehnungen von mindestens 10 % bei einer Zugfestigkeit von etwa 1000 N/mm²) herstellen lassen, wie sie beispielsweise von der Legierung Ti 6Al 4V erreicht werden. Vielversprechend sind Wärmebehandlungen mit einer Dauer von wenigen Minuten bei Temperaturen von etwa 250 °C, die durch die Ausscheidung von ω -Phase zu Zugfestigkeiten von über 1000 N/mm² führen und auch die Dauerfestigkeit leicht erhöhen, diese führen aber auch zu einer (unerwünschten) Steifigkeitszunahme.

Deutlich größeres Potential zeigt die Legierung Ti 13Nb 13Zr. Durch eine Wärmebehandlung bei 625 °C kann durch Abschrecken ein Teil des Gefüges in der metastabilen β -Phase eingefroren werden. Diese Wärmebehandlung sowie eine martensitische Umwandlung in die α' -Phase führt zu einer geringen Steifigkeit von ungefähr 50 GPa und eignet sich dadurch hervorragend für den Einsatz im Implantatbereich. Nachteil dieser Zustände ist jedoch die geringe Festigkeit. Um die Festigkeit zu erhöhen, muss durch eine weitere Wärmebehandlung im Bereich zwischen 300 °C und 450 °C feine α -Phase ausgeschieden werden. Die zusätzliche α -Phase führt aber auch bei dieser Legierung zu einer Zunahme der Steifigkeit.

Da die zweite Wärmebehandlung bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann, eignet sich die Legierung für eine partielle induktive Erwärmung. So lassen sich innerhalb eines Werkstücks gradierte Eigenschaften herstellen, die sehr gut an die Anforderungen in den verschiedenen Bereichen eines Implantats angepasst werden können. Die Voruntersuchungen zur Herstellung geeigneter Gefüge wurden in dieser Arbeit erfolgreich abgeschlossen. Der nächste Schritt umfasst die Herstellung von Implantaten aus der Legierung Ti 13Nb 13Zr mit gradierten Eigenschaften und der Test nach der Norm ISO 7206 an fertigen Bauteilen.

Florian Brunke

Ti 15Mo and Ti 13Nb 13Zr: Qualification of second-generation titanium alloys for medical applications

For several years, titanium and titanium alloys are used in medical applications, for example as osteosynthesis products or as implants. Although the mechanical properties and biocompatibility of the used first-generation titanium alloys are superior to these of steels and cobalt-chromium alloys, these materials are still used due to their lower production costs. Investigations have shown that most of the implants fail due to so-called *stress shielding* which is caused by the stiffness difference between bone and implant. For this reason, in recent years, second generation titanium alloys for the use in medical applications with lower stiffness and increased biocompatibility (compared to all other implant materials) have been developed.

In the present work, two second-generation titanium alloys were investigated, namely Ti 15Mo and Ti 13Nb 13Zr. Although both alloys have a medical approval, they are seldom used so far because of insufficient strength. For the qualification of these alloys for medical applications, different microstructures were produced by heat treatments and thermomechanical treatments and afterwards examined for example by light microscopy, electron microscopy and X-ray diffraction. The mechanical properties are strongly influenced by the occurring phases (α , β , α'' and ω) and their arrangement in the microstructure.

The investigations at the alloy Ti 15Mo have shown that common heat treatments do not lead to microstructures with balanced properties as they are, for example, achieved by the alloy Ti 6Al 4V (elongation at rupture between 8 % and 10 % at a tensile strength of approximately 1000 N/mm²). Very promising heat treatments are carried out at

temperatures of approximately 250 °C for a few minutes, which lead to tensile strengths of more than 1000 N/mm² by the precipitation of ω -phase. These heat treatments slightly increase the fatigue strength but also (undesirable) increase the stiffness of the material.

The Ti 13Nb 13Zr alloy has a much greater potential for use in medical applications. A heat treatment at 625 °C enables part of the microstructure to be frozen in the metastable β -phase by fast cooling. This heat treatment as well as a martensitic transformation of β into the α' -phase results in a low stiffness of approximately 50 GPa and makes the material ideal for the use as an implant alloy. A disadvantage of these conditions is the relatively low tensile strength. To increase the tensile strength, fine α -phase must be precipitated by further heat treatments at 300 °C to 450 °C. But as described before, the formation of additional α -phase leads to an increase in stiffness.

Since the second heat treatment can be carried out at relatively low temperatures, the alloy is suitable for partial inductive heating. Here, graded mechanical properties can be produced within a workpiece that can be perfectly adapted to the requirements in the various areas of an implant. Preliminary investigations for the production of suitable microstructures have been successfully completed in this work. The next step is the production of hip implants made of the alloy Ti 13Nb 13Zr with graded properties and the test of these implants according to the standard ISO 7206 on finished components.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Werkstoffe der Technischen Universität Braunschweig im Rahmen meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter, während der Bearbeitung von zwei AiF geförderten Projekten, die ich zusammen mit meinen Projektpartnern Dr. Francesco Depentori, Dr. Stephan Lederer und Prof. Dr. Wolfram Furbeth vom DECHEMA Forschungsinstitut bearbeitet habe und denen ich an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit danken möchte.

Einen besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater und Institutsleiter Prof. Dr. Joachim Rösler aussprechen. Die Anregungen während der regelmäßigen Doktorandengespräche habe ich stets als bereichernd empfunden. Außerdem danke ich Prof. Dr. Klaus Dilger vom Institut für Füge- und Schweißtechnik, dass er sich als Zweitprüfer meiner Arbeit zur Verfügung gestellt hat sowie Prof. Dr. Hans-Rainer Sinning für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft der Kollegen untereinander haben dafür gesorgt, dass ich immer gerne am Institut für Werkstoffe gearbeitet habe. Mein Dank gilt daher Dr. Martin Bäker, Dr. Dirk Berndzen, Jens Bernhard, Martin Bergner, Dr. Torben Fiedler, Dr. Björn Hinze, Dr. Tatiana Hentrich, Maren Kohnke, Dr. Andreas Landefeld, Dr. Nicolas Lippitz, Dr. Debashis Mukherji, Tanja Osterhues, Dr. Michaela Richter, Dr. Nils Rösemann, Tatiana Sazonova, Dr. Philipp Seiler, Dr. Jana Schloesser, Dr. Aviral Shrot, Jörn Tychsen und Christian Voelter. Ohne die Unterstützung des technischen Personals wären viele Experimente nicht möglich gewesen. Daher bedanke ich mich bei Ulrike Schumann, Fabian Graef, Peter Pfeiffer, Winfried Striepe und dem Werkstattpersonal rund um Dietmar Michael und Jens Härtel. Besonders betonen

möchte ich dabei die zahlreichen Ideen und den außerordentlichen Tatendrang mit dem mich Heiko Meißner unterstützt hat.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden unzählige Proben untersucht. Dies wäre ohne die Hilfe der studentischen Hilfskräfte nicht möglich gewesen. Ich danke Kerstin Bühmann, Kai Dörries, Nils Holzapfel, Theodor Schultz und Antje Voßhenrich für ihre Hilfe.

Der größte Dank gebührt Carsten Siemers. Carsten hat mich schon während des Studiums für den Werkstoff der Götter begeistert und spätestens nach der ersten DESY Reise war meine Leidenschaft für die Werkstoffforschung vollends geweckt. Als Projektleiter war er immer mein erster Ansprechpartner und während der Korrekturphase der Dissertation mein größter Kritiker, der mir mit seinen Anmerkungen eine große Hilfe war. Unsere gemeinsamen Dienstreisen und die vielen Titangespräche in unserem Büro werde ich immer in bester Erinnerung behalten. Natürlich auch der gemeinsame Badminton Sport und das viele gesunde Essen im Büro. Und wenn ich mal Lust auf einen guten Tee habe, weiß ich, bei wem ich vorbeischauchen kann.

Natürlich möchte ich mich auch bei meiner ganzen Familie bedanken. Speziell bei meinen Eltern Ernst-Udo und Angela Brunke, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Außerdem bei meinen Geschwistern und Freunden, die eine wahre Freude daran hatten, mich immer wieder zu erinnern, dass ich noch etwas fertig zu stellen habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Titan und Titanlegierungen	5
2.1.1	Grundlagen der Kristallographie und Röntgenbeugung .	11
2.1.2	Übersicht über die Titan-Phasen	20
2.2	Titan in der Medizintechnik	30
2.3	Eigenschaften der Legierung Ti 15Mo	37
2.4	Eigenschaften der Legierung Ti 13Nb 13Zr	40
2.5	Vergleichslegierungen	44
2.6	Thermomechanisches Prozessieren.....	50
2.6.1	Umformung.....	50
2.6.2	Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum	52
2.6.3	Herstellung und Einteilung der verschiedenen Titangefüge	58
2.6.4	Wärmebehandlungen zur Ausscheidung von Teilchen ..	63
3	Experimentelle Methoden	67
3.1	Umschmelzen.....	68

3.2	Abschätzung der β -Transus-Temperatur	71
3.3	Wärmebehandlungen	73
3.4	Thermomechanische Behandlungen	76
3.4.1	Stauchen	77
3.4.2	Walzen	80
3.4.3	Rundkneten	83
3.5	Herstellung von Mikrostrukturschliffen	85
3.6	Optische Analysen.....	87
3.7	Phasenanalysen	91
3.8	Ermittlung mechanischer Eigenschaften	94
3.8.1	Härteprüfung nach Vickers	95
3.8.2	Zugversuche.....	97
3.8.3	Kerbschlagbiegeversuch	99
3.8.4	Untersuchung der Ermüdungsbeständigkeit von Ti 15Mo	101
4	Auswirkung der Präparationsparameter auf die Präparationsergebnisse für metallographische Untersuchungen	105
5	Untersuchungsergebnisse der Legierung Ti 15Mo	121
5.1	Untersuchung der Legierung Ti 15Mo im AR-Zustand .	123
5.2	Untersuchung der Legierung Ti 15Mo im ST-Zustand .	133
5.3	Untersuchung des Temperatur- und Zeiteinflusses auf das Ausscheidungsverhalten von Ti 15Mo	143
5.3.1	Wärmebehandlungen bei 200 °C, 225 °C und 250 °C ..	143

5.3.2	Wärmebehandlungen bei 300 °C, 350 °C und 375 °C ..	148
5.3.3	Wärmebehandlungen bei 400 °C, 425 °C, 450 °C und 475 °C	155
5.3.4	Wärmebehandlungen bei 500 °C, 550 °C und 575 °C ..	169
5.3.5	Wärmebehandlungen bei 600 °C	179
5.3.6	Wärmebehandlungen bei 700 °C	182
5.3.7	Zusammenfassung der Wärmebehandlungsergebnisse	185
5.4	Thermomechanische Untersuchungen an Ti 15Mo.....	192
5.5	Kerbschlagbiegeversuche	212
5.6	Dauerschwingversuche	222
5.7	Ergebnisse der Ti 15Mo Untersuchungen.....	232
6	Untersuchungsergebnisse der Legierung Ti 13Nb 13Zr	235
6.1	Untersuchung der Legierung Ti 13Nb 13Zr im AR-Zustand	239
6.2	Lösungsglühversuche an Ti 13Nb 13Zr	242
6.3	Stabilisierung der β -Phase.....	255
6.4	Wärmebehandlungen zur Maximierung der Härte.....	263
6.5	Thermomechanische Gefügeuntersuchungen	272
6.5.1	Stauchen	273
6.5.2	Walzen	285
6.5.3	Rundkneten	319

6.6	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der thermomechanisch eingestellten Gefüge.....	325
6.6.1	Untersuchung der Härte ausgewählter Zustände.....	325
6.6.2	Zugversuche an ausgewählten Gefügen	333
6.7	Kerbschlagbiegeversuche an der Legierung Ti 13Nb 13Zr	346
6.8	Ergebnisse der Ti 13Nb 13Zr Untersuchungen.....	350
7	Evaluation der Ergebnisse für den Einsatz in der Medizintechnik	355
8	Zusammenfassung und Ausblick	361
9	Anhang	369
A	Titanphasen.....	369
B	Fit2D Parameter (Beispiel)	373
C	Abschätzung kritischer Risslängen für Ti 15Mo	378
D	Übersicht Ti 15Mo Wärmebehandlungen.....	381
E	Gefügeübersicht Stauchproben (Ti 13Nb 13Zr)	382
F	Übersicht Walzversuche Ti 13Nb 13Zr	389
G	Quantitative Phasenbestimmung	399
H	Internes Abbildungsverzeichnis	409
10	Literaturverzeichnis	417

Abkürzungen

Legierungselemente

Al	Aluminium
C	Kohlenstoff
Cr	Chrom
Fe	Eisen
Mo	Molybdän
N	Stickstoff
Nb	Niob
O	Sauerstoff
Sn	Zinn
Ti	Titan
V	Vanadium

Röntgenbeugung / Kristallographie

2θ bzw. θ	Glanzwinkel
a, b, c	Gitterparameter
α , β , γ	Winkel im Kristallgitter
krz	kubisch-raumzentriert
hdp	hexagonal dichtest gepackt
hex	hexagonal
α	Phase im Titan (hexagonal, annähernd dichtest gepackt)

β	Phase im Titan (krz)		
α'	martensitische Phase im Titan (hexagonal)		
α''	martensitische Phase im Titan (orthorhombisch)		
ω	Phase im Titan (hexagonal)		
ω_{ath}	athermische (diffusionslose) ω -Phase		
α_{p}	primär ausgeschiedene α -Phase		
Verschiedenes			
mm	Millimeter	–	10^{-3} m
μm	Mikrometer	–	10^{-6} m
nm	Nanometer	–	10^{-9} m
pm	Picometer	–	10^{-12} m
T_{β}	β -Transus-Temperatur (Umwandlung von β nach α)		
M_{s}	Martensitstarttemperatur		
PB-CHM	Plasma Beam – Cold Hearth Melting		
EB-CHM	Electron Beam – Cold Hearth Melting		
VAR	Vacuum Arc Remelting		
HDI	High Density Inclusion		
REM	Rasterelektronenmikroskop		
SEM	Sekundärelektronenmikroskop		
BSE	back scattered electrons		
EDX	electron dispersive X-ray		
XRD	X-ray diffraction		

C-DIC	circular polarized light – differential interference contrast
WQ	Water quenched /Wasserabschreckung
AC	Air cooled / Luftabkühlung
FC	Furnace cooled / Ofenabkühlung

1

Einleitung

Die weltweit hergestellte Menge an Titan ist in den letzten Jahren relativ stabil gewachsen. Die wichtigsten Hersteller befinden sich in Japan, China, den USA und in den CIS (*Commonwealth of Independent States* – „Die Gemeinschaft unabhängiger Staaten“). Der mit Abstand größte Anteil des hergestellten Titans wird in der Luft- und Raumfahrt verwendet. Titan und Titanlegierungen zeichnen sich durch ihre hohe spezifische Festigkeit (statisch und dynamisch), ihre hohe Korrosionsstabilität und ihre besonders gute Biokompatibilität aus. Diese Eigenschaftskombination prädestiniert sie ebenfalls für einen Einsatz in der Medizintechnik [75,117,146,168].

In der Medizintechnik kommen, neben Keramiken und Polymeren, hauptsächlich drei metallische Werkstoffe zum Einsatz: Stähle, Kobalt-Chrom Legierungen und Titanlegierungen. Von diesen drei unterschiedlichen Werkstoffen eignen sich die Titanlegierungen am besten, dennoch werden häufig Stähle und Kobalt-Chrom Legierungen eingesetzt, da bei diesen die Produktionskosten geringer sind. Gegenwärtig gibt es im menschlichen Körper nur noch wenige Körperteile, die nicht durch künstliche Medizintechnikprodukte ersetzt oder unterstützt werden können. Das Anwendungsspektrum ist äußerst vielfältig, es gibt Osteosyntheseprodukte wie Knochenplatten, Marknägels, Nägel und Schrauben, die zur Heilung von Brüchen eingesetzt werden, sowie Implantate, mit denen ganze Gelenke ersetzt werden können. Auch

bei Gefäßerkrankungen kommen Metalllegierungen in Form von Stents zum Einsatz oder es werden Schrittmacher eingesetzt [41].

Die Anforderungen an Implantate haben sich in den vergangenen Jahrzehnten verändert. Die Menschen in den Industrienationen leben heute länger. Gleichzeitig leiden viele an einem Bewegungsmangel oder bewegen sich falsch. Hinzu kommt, dass viele Personen unter Übergewicht leiden. Dies führt zu einseitigen oder falschen Belastungen der Gelenke, die sich dann stark abnutzen. Um die Mobilität des Einzelnen zu erhalten oder wiederherzustellen, werden heute deutlich mehr Gelenke durch Implantate ersetzt, als noch vor zehn oder zwanzig Jahren [41]. Diese müssen einerseits die höhere Last ertragen (auf Grund des gestiegenen Körpergewichts), andererseits sollen sie deutlich länger halten (wegen der gestiegenen Lebenserwartung und der Tatsache, dass auch immer mehr jüngere Menschen ein Implantat eingesetzt bekommen). Dies hat zu einer intensiven Erforschung von neuen Titanlegierungen geführt.

Die ersten Titanlegierungen, die bisher in der Medizintechnik zum Einsatz gekommen sind und noch heute eingesetzt werden (z. B. CP Titan Grad 2, Grad 4 und Ti 6Al 4V), werden als „Titanlegierungen der ersten Generation“ bezeichnet. Diese Legierungen stammen ursprünglich aus dem Flugzeugbereich und wurden nicht explizit für die Medizintechnik entwickelt. Die neuen „Titanlegierungen der zweiten Generation“ für den Einsatz in der Medizintechnik wurden dagegen speziell für die Anforderungen von Implantaten designt. Um die Biokompatibilität weiter zu verbessern, wird bei diesen Legierungen auf die Verwendung von potentiell kritischen Elementen verzichtet (die gängigen Legierungselemente Aluminium und Vanadium sind schädlich für den Körper [59]).

Durch die Erfahrungen der vergangenen Jahrzehnte werden Implantate heute so ausgelegt, dass es nur noch selten zu einem

Bruch des Implantats kommt. Die bei weitem häufigste Ursache für das Versagen von Implantaten ist das Herauslösen auf Grund der unterschiedlichen Steifigkeit von Knochen und Implantat (*stress shielding*). Hier besitzen bereits die ersten Titanlegierungen ihren mit Abstand größten Vorteil gegenüber Stählen und Kobalt-Chrom Legierungen. Die Legierungen der zweiten Generation verwenden größere Mengen an β -Stabilisatoren, so dass metastabile oder stabile β -Legierungen vorliegen, deren Steifigkeit dadurch noch näher an die der Knochen herangebracht wird. Jedoch haben diese noch relativ jungen Legierungen den Nachteil, dass sie oftmals keine ausreichende Festigkeit besitzen und daher nicht eingesetzt werden können.

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei Titanlegierungen der zweiten Generation: Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr. Beide Legierungen werden in der Literatur als metastabile β -Titanlegierungen bezeichnet und sind für den Einsatz in der Medizintechnik vorgesehen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, in einem ersten Schritt ein umfassendes Verständnis für das Zusammenspiel der auftretenden Phasen und die damit einhergehenden mechanischen Eigenschaften zu erarbeiten, um im Anschluss die Mikrostruktur hinsichtlich der Anwendung im medizinischen Bereich zu optimieren. Die Untersuchungen fanden dabei im Rahmen von zwei durch die AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen) geförderten Projekten – AiF-Projekt 16841 ¹ und AiF-Projekt 18116² – statt. Teile dieser Arbeit wurden bereits in den

¹ Optimierung der spanenden Bearbeitung der molybdänhaltigen Titanlegierung Ti 15Mo für den Einsatz in der Medizintechnik

² Qualifizierung der metastabilen β -Titanlegierung Ti 13Nb 13Zr für den Einsatz als Implantatwerkstoff durch das Einstellen gradiertener mechanischer Eigenschaften und partieller Oberflächenmodifikationen

entsprechenden Abschlussberichten der Projekte veröffentlicht [120,131].

Der Aufbau dieser Arbeit beginnt mit den theoretischen Grundlagen von Titanlegierungen (Kapitel 2). Hierbei wird neben den allgemeinen Grundlagen speziell auf die Eigenschaften von metastabilen Legierungen und die Anforderungen in der Medizintechnik eingegangen. Außerdem werden die Kristallgitter der einzelnen Titanphasen systematisch aufgearbeitet. Kapitel 3 beschäftigt sich mit den verwendeten experimentellen Methoden, die für die Untersuchungen an den Legierungen verwendet werden.

Die Präparation von Titanlegierungen ist auf Grund der chemischen Eigenschaften besonders schwierig. Das große Interesse an den in dieser Arbeit verwendeten Präparationsstrategien auf verschiedenen Konferenzen wurde zum Anlass genommen, in dieser Arbeit ein eigenständiges Kapitel zu verfassen, in dem unterschiedliche Strategien für unterschiedliche Legierungen aufgearbeitet werden (Kapitel 4).

Beide Legierungen werden zunächst getrennt voneinander ausführlich untersucht (Mikrostruktur, Röntgenbeugung, mechanische Eigenschaften, Umformungen). Die Ergebnisse sind in den Kapiteln 5 und 6 zusammengefasst. In Kapitel 7 werden einzelne der erarbeiteten Gefüge beider Legierungen noch einmal miteinander verglichen und bezüglich eines Einsatzes in der Medizintechnik bewertet. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und Ausblick auf weitere Untersuchungen ab (Kapitel 8).

2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen aufgearbeitet. Dabei wird zunächst auf die wichtigsten Grundlagen von Titan und Titanlegierungen eingegangen und es werden die verwendeten Legierungen vorgestellt. Ein Augenmerk liegt dabei auf den verschiedenen Kristallgittern und der Charakterisierung mittels Röntgenstrahlung. Außerdem wird die Verwendung von Titan in der Medizintechnik diskutiert, welche Vorteile Titanlegierungen haben und wo weiterer Forschungsbedarf besteht.

2.1 Titan und Titanlegierungen

Reines Titan kommt in der Natur nicht vor, es findet sich aber in großen Mengen in Erzen wie Ilmenit und Rutil. In diesen Erzen liegt es in oxidischer Verbindung vor, zumeist mit weiteren Elementen wie zum Beispiel Eisen. Gewonnen wird es meist durch den kosten- und energieintensiven Kroll Prozess [49].

Titan gehört zu den allotropen Metallen, das heißt, es liegt je nach Temperatur und Druck in unterschiedlichen Gittermodifikationen vor [88]. Die Schmelztemperatur von reinem Titan liegt bei 1668 °C [39]. Unterhalb dieser Temperatur erstarrt Titan zunächst in der kubisch-raumzentrierten (krz) Hochtemperaturphase, der β -Phase. Eine Abkühlung unter Gleichgewichtsbedingungen führt bei ungefähr 882 °C, der sogenannten β -Transus-Temperatur (T_β), zu einer Umwandlung des Gitters: Es entsteht die hexagonale α -Phase. Diese

Tieftemperaturphase ist dann die bei Raumtemperatur stabile Phase des reinen Titans. Das hexagonale Kristallgitter des Titans ist im Vergleich zum hexagonal dichtest gepackten (hdp) Kristall des Magnesiums leicht gestaucht (c/a Verhältnis im Titan liegt bei 1,587 - für eine ideale Zelle liegt das Verhältnis bei 1,633 [88]), so dass man beim Titan nur vom hexagonalen Gitter (hex) oder hexagonalem Gitter annähernd dichtester Kugelpackung spricht [88,92]. Die Dichte des Titans bei Raumtemperatur, also der hexagonalen Phase, liegt bei ungefähr $4,5 \text{ g/cm}^3$, der Atomradius beträgt 145 pm [39].

Diese beiden Titangitter bzw. Titanphasen haben unterschiedliche Eigenschaften. Die β -Phase besitzt im Vergleich zur α -Phase eine geringere Steifigkeit aber auch eine geringere Festigkeit. Außerdem ist die Diffusionsgeschwindigkeit in der β -Phase bis zu zwei Größenordnungen höher als in der α -Phase, so dass Umwandlungsprozesse im Allgemeinen in der β -Phase schneller ablaufen [88].

Wird reines Titan nicht unter Gleichgewichtsbedingungen abgekühlt, sondern durch eine ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit (zum Beispiel Wasserabschreckung) stark unterkühlt, wandelt Titan bei einer Temperatur unterhalb von T_β diffusionslos um. Durch diese displazive Phasenumwandlung entsteht ein martensitisches Gefüge und die Temperatur, bei der die Umwandlung beginnt, wird Martensitstarttemperatur M_s genannt. Der thermisch induzierte Martensit im Titan hat ebenfalls eine hexagonale Gitterstruktur, nur wird diese nicht α -Phase, sondern α' -Phase genannt. Damit soll der Unterschied zur durch Diffusion entstandenen α -Phase hervorgehoben werden. Außerdem kommt es bei der martensitischen Umwandlung zu einer Zwangslösung von Legierungselementen (auch bei technisch reinem Titan gibt es Legierungselemente wie Stickstoff (N), Sauerstoff (O) und Eisen (Fe), die für eine leichte

Verfestigung sorgen³), die zu einer Veränderung der Gitterkonstanten führen können. Diese Zwangslösung der Elemente führt nicht zu einer starken Verfestigung wie zum Beispiel der Kohlenstoff im Stahl, dennoch besitzen die martensitischen α' -Gefüge im Titan eine etwas höhere Festigkeit auf Grund ihrer höheren Grenzschildtdicke [88,92,189].

Wie bei anderen Metallen auch können die Eigenschaften von Titan durch das Legieren mit anderen Elementen verändert werden. Die Legierungselemente werden dabei grundsätzlich in drei Gruppen eingeteilt (siehe Abbildung 1): Die erste Gruppe besteht aus Elementen wie Aluminium (Al) und Sauerstoff. Diese stabilisieren die α -Phase (α -Stabilisatoren) und bewirken eine Erhöhung der β -Transus-Temperatur. Die zweite Gruppe besteht aus Elementen, die im binären System Ti-X keine oder nur eine geringe Wirkung auf T_β auswirken und werden daher neutrale Elemente genannt. Zu dieser Gruppe zählen Zinn (Sn) und Zirkonium (Zr), die zur Mischkristallverfestigung eingesetzt werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass durch Wechselwirkungen mit anderen Elementen sehr wohl ein stabilisierender Effekt eintreten kann. Als Beispiel sei an dieser Stelle eine leicht α -stabilisierende Wirkung des Sn in Verbindung mit Al genannt (zusätzlich kann Sn bei der Bildung von Ti_3Al – Titanaluminiden – das Aluminium teilweise ersetzen [92]). Die dritte Gruppe besteht aus Elementen, die die β -Phase stabilisieren (β -Stabilisatoren). Durch das Legieren mit diesen Elementen wird die β -Phase auch bei Raumtemperatur stabil (T_β wird herabgesetzt). In geringen Mengen sind sie in der α -Phase löslich, in größeren Mengen entstehen zweiphasige ($\alpha+\beta$)-Legierungen. Dabei wird innerhalb dieser Gruppe noch einmal zwischen isomorphen und eutektoiden

³ Die technisch reinen Titansorten sind im *Grade*-System genormt. Die Legierungen CP-Titan Grad 1 bis Grad 4 (CP steht dabei für *commercial pure*) unterscheiden sich hauptsächlich in der zulässigen Menge an Fe, C, O und N.

Stabilisatoren unterschieden. Die isomorphen Legierungselemente wie Niob (Nb), Vanadium (V) und Molybdän (Mo) sind im Titan vollständig löslich und sorgen bei ausreichend hoher Konzentration dafür, dass Titan bei Raumtemperatur vollständig in der β -Phase vorliegt. Die Löslichkeit der eutektoiden Legierungselemente wie Eisen und Chrom (Cr) ist begrenzt. Beim Unterschreiten einer Grenztemperatur zerfällt der mit diesen Elementen stabilisierte β -Mischkristall in einer eutektoiden Reaktion. Es entstehen α -Phase und intermetallische Titanverbindungen (zum Beispiel Ti-Fe) [88,92].

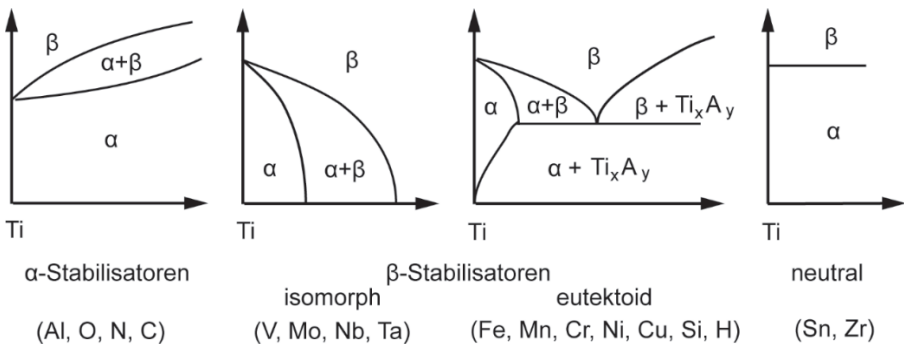


Abbildung 1: Einfluss der Legierungselemente auf α - und β -Phase (nach [92]).

Die Legierungselemente neigen dazu, sich bei Wärmebehandlungen unterhalb von T_β in den Phasen aufzukonzentrieren, die sie stabilisieren, wodurch es zu einer partiellen Entmischung kommt. Diese Entmischung wird bei den Titanlegierungen *element partitioning effect* genannt und führt dazu, dass T_β und M_s immer lokal betrachtet werden müssen, da z. B. eine Anreicherung der β -Stabilisatoren in kleinen β -Bereichen M_s stark herabsetzen kann und diese Bereiche beim Abschrecken dann nicht mehr martensitisch umwandeln.

In Abhängigkeit von der Menge an verwendeten Legierungselementen entstehen unterschiedliche Titanlegierungen, die an Hand des bei Raumtemperatur vorliegenden Volumenanteils an α - und β -Phasen in vier verschiedene Legierungsklassen eingeteilt werden. Titanlegierungen, die hauptsächlich α -Stabilisatoren und nur einen geringen Anteil β -Stabilisatoren besitzen, liegen unter Gleichgewichtsbedingungen praktisch vollständig in der α -Phase vor und werden folglich α -Legierungen genannt. Zu diesen werden unter anderem die Reintitansorten von Grad 1 bis 4 gezählt. Ein höherer Anteil an β -Stabilisatoren bewirkt, wie bereits erwähnt, die Ausbildung eines Zweiphasengebietes, das auch bei Raumtemperatur stabil ist. Die Titanlegierungen dieser Kategorie werden den $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen zugeordnet. β -Titanlegierungen liegen bei Raumtemperatur vollständig und stabil in der β -Phase vor. Eine Ausscheidungshärtung dieser Gruppe mit α -Phase ist nicht möglich.

Die Gruppe der $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen wird in der Regel noch einmal in zwei Untergruppen unterteilt. Die klassischen $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen, wie zum Beispiel die Legierung Ti 6Al 4V, wandeln sich bei entsprechend hoher Abkühlungsgeschwindigkeit von oberhalb T_β vollständig martensitisch um. Bei der zweiten Untergruppe ist die martensitische Umwandlung unterdrückt. Hier führt eine rasche Abkühlung (Wasserabschreckung) von oberhalb T_β dazu, dass die β -Phase eingefroren wird und als übersättigter β -Mischkristall in einem metastabilen Zustand vorliegt. Dieser metastabile Zustand kann durch eine nachfolgende Wärmebehandlung mit α -Phase ausscheidungsverfestigt werden. Legierungen, auf die dies zutrifft, nennt man metastabile β -Titanlegierungen, bei ihnen liegt M_s unterhalb der Raumtemperatur [92]. Eine Übersicht über die Unterteilung in diese Legierungsklassen wurde in Abbildung 2 an Hand eines pseudo-binären Phasendiagramms vorgenommen.

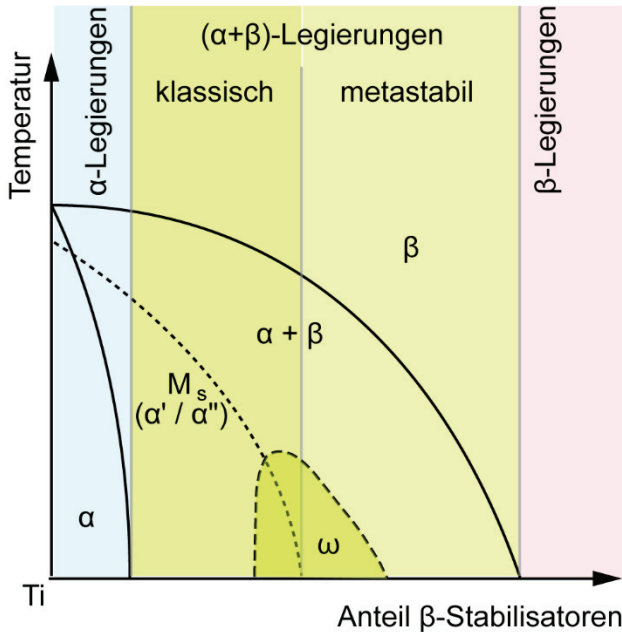


Abbildung 2: Unterteilung in unterschiedliche Legierungsklassen in einem pseudo-binären Phasendiagramm.

Je nach Zusammensetzung der Legierung und durchgeführter Wärmebehandlung sind weitere Ungleichgewichtsphasen wie zum Beispiel die ω - und die α'' -Phase möglich⁴. Auf diese wird in Abschnitt 2.1.2 näher eingegangen. Außerdem werden in der Literatur teilweise auch noch andere Unterteilungen vorgenommen, von denen einige an dieser Stelle der Vollständigkeit halber kurz genannt werden sollen:

- *near- α* und *near- α - $(\alpha+\beta)$* Legierungen haben neben α -Stabilisatoren einen oder mehrere β -Stabilisatoren, der

⁴ In reinem Titan ist die ω -Phase bei sehr niedrigen Temperaturen oder hohen Drücken eine Gleichgewichtsphase.

β -Phasenanteil im Gleichgewicht liegt aber bei unter 5 % (zum Beispiel Ti 6Al 2Sn 4Zr 2Mo)

- *β -rich* ($\alpha+\beta$)-Legierungen gehören zu der Gruppe der klassischen ($\alpha+\beta$)-Legierungen, sie wandeln martensitisch (meist orthorhombisch in die α'' -Phase) um, besitzen aber im Gleichgewicht einen deutlich höheren Anteil an β -Phase
- *near- β* Legierungen sind das Pendant zu den *near- α* Legierungen, sie gehören zu den metastabilen β -Legierungen, der Anteil ausscheidbarer α -Phase ist gering

2.1.1 Grundlagen der Kristallographie und Röntgenbeugung

Metallische Werkstoffe besitzen in der Regel eine kristalline Struktur, das heißt, es gibt eine strenge periodische Anordnung der Atome [62] im dreidimensionalen Raum und der Kristall ist form- und volumenbeständig [159]. Alle möglichen Symmetrien und Formen von kristallinen Strukturen lassen sich auf nur sieben Kristallsysteme zurückführen: kubisch, tetragonal, orthorhombisch, rhomboedrisch (trigonal), hexagonal und triklin. Dabei nimmt die Symmetrie von kubisch nach triklin ab [62].

Um den atomaren Aufbau von Metallen mit den Kristallsystemen zusammenzubringen, wurde von Bravais das Raumgitter eingeführt. In diesem Gedankenexperiment stellt das Raumgitter ein räumliches, also dreidimensionales, mathematisches und periodisches Punktmuster da. Jedem Punkt kann theoretisch der Mittelpunkt eines Atoms zugeordnet werden. Die kleinste periodische Einheit ist die Elementarzelle [62]. Eine Elementarzelle wird durch drei Vektoren aufgespannt und kann durch insgesamt sechs Gitterparameter (die drei Kantenlängen der Zelle und die drei eingeschlossenen Winkel)

beschrieben werden. Da eine Elementarzelle die gesamte Information des Raumgitters enthält, führt jede (zulässige) Drehung oder Verschiebung der Elementarzelle quasi zu einer Abbildung auf sich selbst [17] und eine Aneinanderreihung der Elementarzellen zum Raumgitter [62]. Durch diese Fernordnung kann man exakt vorhersagen, wo sich das nächste Atom im Raum befindet, sobald man die Position eines Atoms kennt. Bei den primitiven Gittern befinden sich nur auf den Ecken der Elementarzelle Atome. Um die Symmetriebedingungen (z. B. Translation oder Rotation) zu erfüllen, kommen nur noch Atompositionen im Zentrum der Elementarzellen (raumzentrierte oder innenzentrierte Raumgitter) oder auf gegenüberliegenden Flächen (flächenzentrierte Raumgitter) in Frage. Insgesamt gibt es somit vierzehn verschiedene Raum- oder Bravaisgitter [62]. Für die eindeutige Festlegung oder Beschreibung einer Kristallstruktur (Kristallstruktur = Raumgitter + Basis) eines Metalls muss dem Raumgitter noch eine Basis (Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle) zugewiesen werden, da die Symmetriebeziehungen des Raumgitters nicht im Ursprung, sondern in jedem beliebigen Punkt des Raumgitters liegen können und es somit für die Basis unendlich viele Möglichkeiten gibt [17,62].

Die beiden Gleichgewichtsphasen des Titans sind hexagonal bzw. kubisch-raumzentriert. Dabei kann man sich das kubisch-raumzentrierte Gitter der β -Phase auch als primitive kubische Gitter vorstellen, die ineinander gestellt werden (siehe Abbildung 3). Für die räumliche Darstellung der hexagonalen Zelle wird ähnlich vorgegangen: Hier werden zunächst insgesamt drei Elementarzellen kombiniert, so dass der hexagonale Charakter deutlich wird [62]. Der Längenunterschied zwischen der c- und der a-Achse ist bei den Metallen groß, so dass zwischen den zwei Basalebene eine weitere versetzte Basalebene eingeschoben werden kann und man eine Stapelfolge des Typs ABA erhält. Stellt man sich diese „erweiterte“

hexagonale Zelle in Kugelform vor, bei der alle Kugeln die gleiche Größe haben, so berühren sich die Kugeln der Basalebenen und der eingeschobenen Ebene gerade, wenn das c/a -Verhältnis 1,63 beträgt. In diesem Fall spricht man von einem hexagonal dichtest gepackten Gitter wie es annähernd von Magnesium erreicht wird [62]. Um bestimmte Schichten oder (Netz-) Ebenen innerhalb einer Elementarzelle oder des Materials zu beschreiben, verwendet man die Millerschen Indizes (vergleiche Abschnitt 2.1.2 die Abbildung 7).

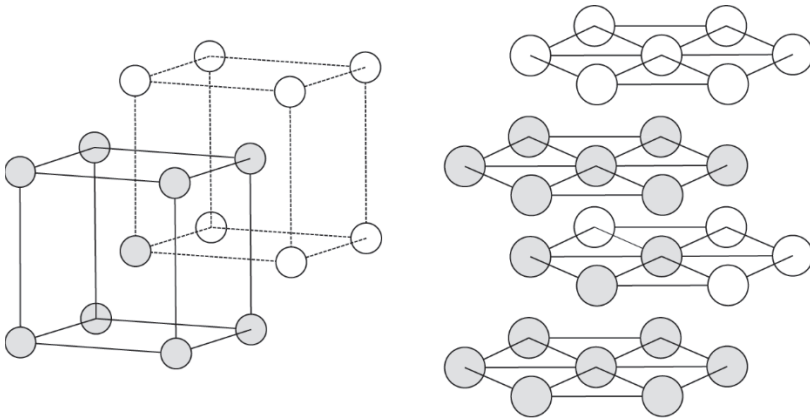


Abbildung 3: Darstellung der h -Elementarzelle durch die Stapelung von 2 primitiven kubischen Zellen (links) und der hexagonalen Elementarzelle durch das Einschieben einer weiteren Basalebene (rechts).

Zu einer vollständigen Charakterisierung eines Werkstoffes gehört unter anderem eine Aussage darüber, in welcher Kristallstruktur der Werkstoff vorliegt. Ist die Kristallstruktur nicht bekannt, so muss eine qualitative Phasenanalyse durchgeführt werden. Dafür eignet sich die Röntgendiffraktometrie [93], bei der die Beugung von Röntgenstrahlung am Kristall untersucht wird.

Röntgenstrahlung ist eine energiereiche Strahlung, die sich wellenförmig ausbreitet. Trifft die Strahlung auf Materie, so kommt es

zu Wechselwirkungen. Nimmt die Intensität der Strahlung bei der Wechselwirkung ab, so spricht man von Absorption, ändert sich die Ausbreitungsrichtung, so spricht man von der Streuung des Strahls. Trifft die Röntgenstrahlung auf die regelmäßige Anordnung des Metallgitters, wechselwirken die Elektronen mit der Strahlung und der Strahl wird abgelenkt. In diesem Fall spricht man auch von der Beugung des Strahls und das Metallgitter fungiert als Beugungsgitter. Die Röntgenbeugung ist eine elastische, kohärente Streuung. Es findet keine Absorption statt (die Frequenz ändert sich nicht gegenüber dem Primärstrahl) und der gebeugte Sekundärstrahl steht in einem festen Phasenverhältnis zum Primärstrahl [159].

Bei der konventionellen Röntgenuntersuchung, der XRD-Untersuchung (XRD – *X-ray diffraction*), wird die Röntgenstrahlung mittels einer Röntgenröhre erzeugt. Dazu werden Elektronen, die durch eine Glühemission erzeugt wurden, in Richtung einer Anode (Target) beschleunigt [62]. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Target werden die Elektronen durch das elektrische Feld der Atomkerne abgebremst und senden dabei energiereiche Röntgenquanten aus. Dies passiert in unregelmäßig starken, meist unvollständigen Abbremsungen bzw. Mehrfachbremsungen (schwache Abbremsungen geben weniger Energie bei größeren Wellenlängen ab), so dass über einen größeren Wellenlängenbereich ein kontinuierliches Spektrum entsteht [159]. Schlagen die eintreffenden Elektronen gerade ein Elektron aus der inneren Atomhülle eines Targetatoms heraus, so rückt aus einer der äußeren Hüllen ein Elektron nach und sendet dabei ein für das Material charakteristisches Röntgenquant aus. Diese charakteristische Strahlung hebt sich deutlich von der Bremsstrahlung ab. Durch Filter oder Monochromator-Kristalle lässt sich das kontinuierliche Spektrum absorbieren, so dass für die Röntgenbeugung ein monochromatischer Röntgenstrahl einer Wellenlänge übrig bleibt [62]. Bei

der konventionellen Röntgenbeugung wird meist die charakteristische K_{α} -Strahlung des Kupfers (ungefähr 0,154 nm [159]) verwendet. Diese dringt nur einige Mikrometer tief in das Material ein, so dass hauptsächlich Informationen von der Oberfläche detektiert werden können. Außerdem ist die Ausbeute an Röntgenquanten gering, so dass lange Messzeiten benötigt werden, um ein gutes Messergebnis zu bekommen, bei dem sich die Peaks vom Hintergrundrauschen abheben. Hier haben Synchrotronquellen einen deutlichen Vorteil.

Synchrotronstrahlung ist eine besonders energiereiche, polychromatische Röntgenstrahlung. Sie entsteht durch Beschleunigungs- und Abbremsvorgänge von geladenen Teilchen. Für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung werden zunächst freie Elektronen oder Protonen erzeugt und in einen Teilchenbeschleuniger eingeschleust. Hier werden sie durch starke Magnete auf eine Kreisbahn gezwungen und bis nahe an die Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Erfahren diese geladenen Teilchen auf der Kreisbahn eine horizontale Richtungsänderung, werden sie aus vektorieller Sicht in der Bewegungsrichtung gebremst und senkrecht zur Bewegungsrichtung beschleunigt. Die Abbremsung hat eine Änderung der Energie der Teilchen zu Folge und es werden Energiequanten in Bewegungsrichtung (tangential) ausgesendet. Diese Energiequanten sind energiereich und werden als Synchrotronstrahlung bezeichnet. Die Richtungsänderung der Teilchen auf der Kreisbahn wird durch starke elektromagnetische Ablenkmagnete geregelt. Um deutlich höhere Strahlungsintensitäten zu bekommen, werden vor den Ablenkmagneten Wiggler oder Undulatoren installiert. Bei diesen Spezialmagneten sind viele Nord- und Südpole hintereinandergeschaltet, so dass die geladenen Teilchen eine stetige Richtungsänderung erfahren und bei jeder Änderung wird zusätzlich Röntgenstrahlung ausgesendet. Die Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber konventionellen

Röntgenröhren sind ein deutlich größerer Photonenfluss (deutlich mehr Röntgenquanten), die die Messzeit verkürzen und die hohe Energie der Röntgenquanten. Je höher die Energie ist (kleinere Wellenlänge), desto tiefer kann die Strahlung in das Material eindringen. Außerdem kann die Wellenlänge über die Beugung an Kristallen (z. B. Einkristall-Monochromatoren aus Silizium) exakt eingestellt werden [159].

Der so erzeugte monochromatische Röntgenstrahl (Synchrotronstrahl) trifft als Primärstrahl auf das zu untersuchende Material. Auf Grund der hohen Energie (der geringen Wellenlänge) lassen sich mehrere Millimeter dicke Metallproben durchstrahlen, wodurch ein Messaufbau nach Debye-Scherrer möglich wird (ein möglicher Messaufbau wird in Abschnitt 3.7 beschrieben).

Bei der Debye-Scherrer-Methode werden sehr feine Kristallpulver mit monochromatischen Röntgenstrahlen untersucht. Da die Orientierungen der einzelnen feinen Kristalle statistisch verteilt sind, liegt theoretisch eine Vielzahl an Gittern gegenüber dem eintreffenden Strahl so orientiert, dass es zur Beugung am Gitter kommt [17]. Die Situation bei der Durchstrahlung von massiven Metallproben mit normaler Korngröße ist ähnlich. Auf das Volumen einer Probe bezogen gibt es im Strahlengang eine Vielzahl von möglichen Orientierungen für die einzelnen Körner bzw. die Gitter der vorhandenen Phasen. Der Strahl kann somit an gleichen Netzebenen *hkl* gebeugt werden, die unterschiedlich zur Oberfläche gedreht sind und bei hinreichend feiner Verteilung der Phasen entstehen die sogenannten Debye-Scherrer Ringe (siehe Abbildung 4). Ist das untersuchte Metallstück eher grobkörnig, so gibt es weniger Möglichkeiten, dass gleiche Netzebenen in unterschiedlichen Orientierungen zum Strahl stehen. Die Debye-Scherrer Ringe sind in diesem Fall nicht durchgehend [159].

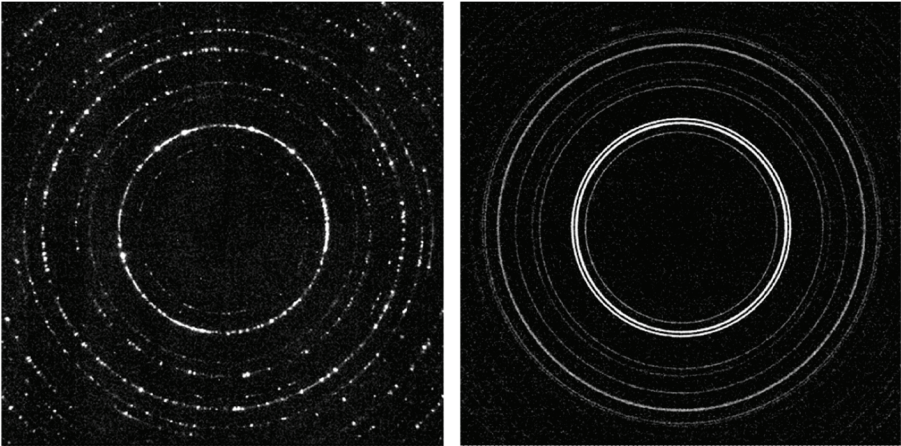


Abbildung 4: Vergleich von Debye-Scherrer Ringen mit gröberer Struktur (links) und nach einer Rekristallisation, bei der ein feinkörniges Gefüge entstanden ist (rechts).

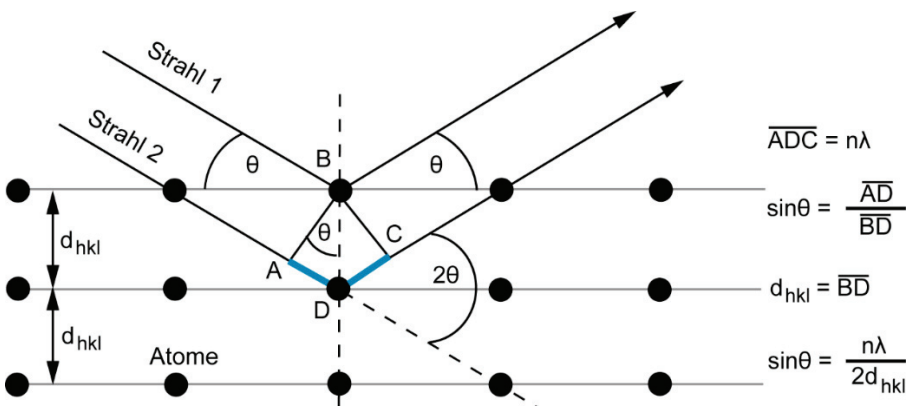


Abbildung 5: Geometrische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen am Metallgitter nach Bragg (nach [159]).

Damit es überhaupt zur Beugung des Strahls und somit zu den Debye-Scherrer Ringen kommen kann, muss die Bragg Bedingung

erfüllt sein (siehe Abbildung 5). Die Gleichung der Bragg Bedingung lautet:

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

$$\text{bzw. } 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl} = n \times \lambda \quad (2)$$

Dabei ist λ die verwendete Wellenlänge des Strahls und d_{hkl} der Netzebenenabstand (das sogenannte *d-spacing*). Vereinfacht dargestellt trifft der Röntgenstrahl in dem Material auf eine Netzebene *hkl* des Kristallgitters und es kommt zur Beugung (Reflexion) an dem Kristallgitter. Das Auftreffen dieses „Strahl 1“ erfolgt dabei unter dem Winkel θ und gemäß dem Reflexionsgesetz gilt, dass der Einfallswinkel θ auch gleich dem Ausfallswinkel sein muss. Wird ein parallel verlaufender „Strahl 2“ ebenfalls an der Netzebene *hkl* aber in einer größeren Tiefe reflektiert, wobei der Abstand zwischen den Netzebenen gerade d_{hkl} ist, so verlängert sich der Weg des „Strahl 2“ gegenüber dem „Strahl 1“ um die Strecke ADC. Beträgt diese Strecke gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ($n \times \lambda$), so kommt es zwischen den Strahlen zu einer konstruktiven Interferenz. Handelt es sich nicht um ein ganzzahliges Vielfaches, so interferieren die Strahlen miteinander und es kommt dabei zu einer Schwächung oder Auslöschung der reflektierten Strahlen. Die konstruktiv interferierten Strahlen können anschließend mit einem Schirm, Film oder Detektor sichtbar gemacht werden [17,62,159]. Für eine Auswertung der Debye-Scherrer Ringe werden die aufgenommenen Daten zu einem Beugungsspektrum aufintegriert. Die Auftragung kann dabei über die Netzebenenabstände d_{hkl} oder über den Glanzwinkel 2θ geschehen (in der Literatur findet man hauptsächlich die Auftragung über 2θ).

Bei der qualitativen Phasenanalyse werden den Peaks des Beugungsspektrums die einzelnen Phasen zugeordnet. Um eine Phase eindeutig zu bestimmen, müssen mindestens drei der

stärksten Linien übereinstimmen. Dabei ist es von Vorteil, wenn bereits Informationen (zum Beispiel durch eine EDX-Analyse) von dem untersuchten Material vorliegen [159]. Bei den Peaks gibt es grundsätzlich fünf Parameter, die betrachtet werden können: 1) die Position des Peaks (2θ -Winkel), 2) das Aussehen / die Form des Peaks, 3) die Breite des Peaks beim halben Maximum (FWHM – *full width at half maximum*), 4) die maximale Intensität und 5) die Symmetrie des Peaks [76] (siehe Abbildung 6).

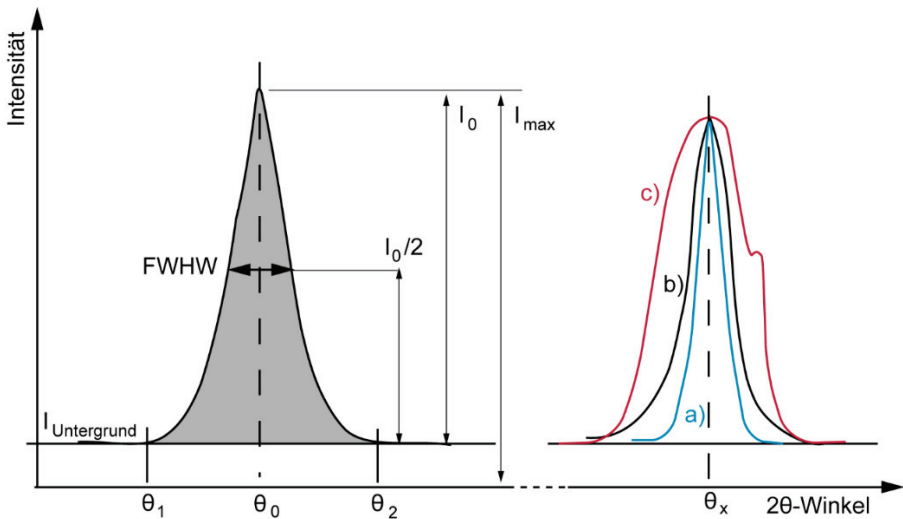


Abbildung 6: Kenngrößen am Beugungspeak und unterschiedliche Peakformen. $I_{\max}$ ist die maximale Intensität des Peaks, I_0 die Intensität abzüglich des Untergrundes (Hintergrundrauschen). Im rechten Teil des Bildes sind drei unterschiedliche Peaks dargestellt, deren Maxima unter demselben Winkel auftreten. Die Peaks a) und b) sind zwei symmetrische Peaks unterschiedlicher Breite / Schärfe. Der Peak bei c) ist unsymmetrisch und besitzt eine zusätzliche Schulter (in Anlehnung an [159]).

Viele Peaks deuten entweder auf eine niedrig symmetrische Phase hin, oder es liegt ein Gemisch aus mehreren Phasen vor. Dabei ist zu beachten, dass die verwendeten Legierungselemente eine

Verzerrung der Gitter bewirken können und dadurch die Netzebenenabstände verändert werden. Die Bragg Gleichung zeigt, dass bei konstanter Wellenlänge eine Vergrößerung des Netzebenenabstandes (Aufweitung des Gitters durch Elemente mit größerem Atomradius als das Wirtsgitter) zu einer Verschiebung der Peaks zu kleineren Winkeln führt.

Wurde ein Beugungsspektrum vollständig indiziert, wurden also alle Peaks eindeutig zugeordnet, können über die quantitative Phasenanalyse weitere Informationen gewonnen werden. Über eine Rietveld Analyse können zum Beispiel aus den maximalen Peakintensitäten Phasenanteile bestimmt werden. Dabei muss man allerdings beachten, dass die einfachen Intensitäten der Peaks zwar eine grobe Einschätzung zum Phasenanteil zulassen, indem man zum Beispiel zwei gemessene Spektren relativ zueinander vergleicht, allerdings bei der Rietveld Analyse noch verschiedene Gewichtungsfaktoren verwendet werden [159].

2.1.2 Übersicht über die Titan-Phasen

Die unterschiedlichen Phasen, die in Titanlegierungen vorkommen können, wurden bereits genannt, sollen aber an dieser Stelle noch einmal ausführlicher behandelt werden, da ein Teil dieser Arbeit auf der richtigen Zuordnung der einzelnen Phasen aufbaut. Die kristallographischen Informationen zu den Phasen stammen in erster Linie aus der PDF-2 Datenbank von 2005 (*powder diffraction database*) und dem *Pearson's Handbook* [169], Informationen zu den Symmetrien der einzelnen Phasen finden sich in [65]. Eine Übersicht der verwendeten Ausgangsparameter wurde dem Anhang beigelegt (siehe Anhang A).

β -Phase

Die β -Phase (siehe Abbildung 7) liegt im kubisch raumzentrierten System vor (Eintrag in der PDF-2 Datenbank: 44-1288). Die *Space Group* (Raumgruppe) ist die „I m 3 m“ (Nr. 229). Der Gitterparameter wird mit $a = 3,3065 \text{ \AA}$ angegeben, dabei ist allerdings zu beachten, dass es sich um einen extrapolierten Wert handelt, da die β -Phase bei reinem Titan bei Raumtemperatur nicht stabil ist und daher eine Messung bei hohen Temperaturen durchgeführt werden muss. In der Einheitszelle gibt es sechs dichtest gepackte $\{110\}$ Ebenen und vier dichtest gepackte Richtungen. Dies sind die $\langle 111 \rangle$ Raumdiagonalen [92].

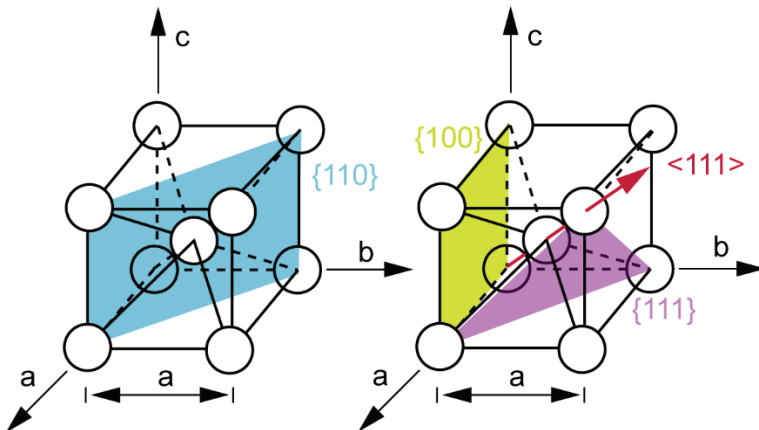


Abbildung 7: Kubisch-raumzentriertes Gitter der β -Phase. Blau gekennzeichnet ist eine der dichtest gepackten Ebenen, grün eine der Würfelflächen und violett eine der $\{111\}$ Ebenen. Die Raumdiagonale ist mit einem roten Pfeil markiert.

α - und α' -Phase

Die α -Phase liegt im hexagonalen System vor (Eintrag in der PDF-2 Datenbank: 44-1294) und kann wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben als zwei ineinander gestellte Elementarzellen der Stapelfolge ABA

dargestellt werden. Die *Space Group* ist die „P 6 3 / m m c“ (Nr. 194). Die Gitterparameter werden mit $a = 2,9505 \text{ \AA}$ und $c = 4,6826 \text{ \AA}$ angegeben. Die Hauptgleitebene ist die Basalebene $\{0001\}$ (siehe Abbildung 8). Bei der Umwandlung von β - in α -Phase wird aus der dichtest gepackten Ebene der β -Phase die Basalebene der α -Phase, die beiden Ebenen liegen parallel zueinander und es gilt [88]:

$$\{110\}_{\beta} \parallel \{0001\}_{\alpha} \text{ und } \langle 111 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$$

Die α' -Phase ist ebenfalls hexagonal. Da sie martensitisch entsteht und keine Diffusion stattfindet, entspricht sie einem übersättigten α -Mischkristall [189]. Die vorhandenen Legierungselemente sind zwangsgelöst und bewirken je nach Zusammensetzung eine Verzerrung des Kristallgitters und damit einer Verschiebung der 2θ -Winkel. Außerdem entstehen durch das Abschrecken innere Spannungen, die zu einer Verbreiterung der Peaks bei der Röntgenbeugung führen [159].

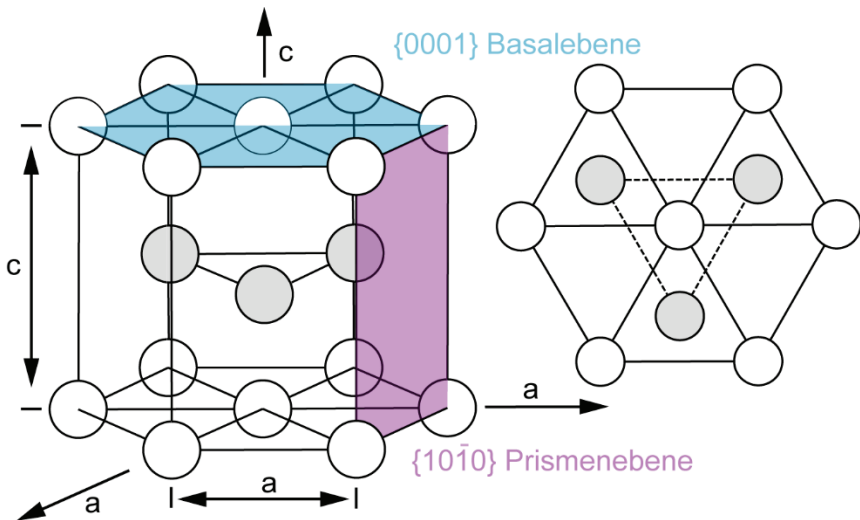


Abbildung 8: Hexagonales Gitter der α -Phase, die Atome der eingeschobenen Basalebene sind grau hinterlegt. Zur Verdeutlichung der Atompositionen ist das Gitter rechts in der Draufsicht dargestellt.

ω -Phase

Die ω -Phase ist eine metastabile Phase, die in reinem Titan und Zirkonium durch hohen Druck erzeugt werden kann [2] beziehungsweise bei metastabilen β -Legierungen (und teilweise auch bei $(\alpha+\beta)$ -Legierungen mit hohem Anteil β -Stabilisatoren) auftritt. Seit ihrer Entdeckung in den 1950-iger Jahren wurde ihre Entstehung und ihr Aussehen sowie der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften intensiv untersucht [7,36,37,43,53–55,69,89,148,170,180,181,188]. Bei den Legierungen wird unterschieden zwischen der athermischen und der isothermen ω -Phase. Die athermische ω_{ath} -Phase entsteht bei den metastabilen β -Legierungen während des schnellen Abkühlens aus dem β -Gebiet durch eine displazive Umwandlung [55]. Im Gegensatz zur martensitischen Umwandlung im Titan, die ebenfalls zu den displaziven Umwandlungen zählt, kommt es nicht zu einer mikroskopisch sichtbaren Veränderung des Gefüges durch das Umklappen größerer Bereiche im Korn. Die athermische Umwandlung ist auf einen kleinen Bereich von einigen Nanometern begrenzt, die selbst bei elektronenmikroskopischer Betrachtung normalerweise nicht sichtbar ist. Innerhalb dieses Bereiches bewegen sich jeweils die Atome aus zwei unterschiedlichen Ebenen aufeinander zu, so dass sie zusammen eine neue Ebene bilden. Um die Entstehung der ω -Phase zu verstehen, wird die kubisch-raumzentrierte β -Phase in der Richtung der Raumdiagonalen betrachtet (siehe Abbildung 7, roter Pfeil). In dieser Richtung tritt eine Stapelfolge der Art ABCA auf (siehe Abbildung 9). Die beiden Atome in den Ebenen B und C bewegen sich in eine neue Ebene B', so dass die neue Stapelfolge AB'A entsteht [43,92]. Diffusion findet bei dem Vorgang nicht statt.

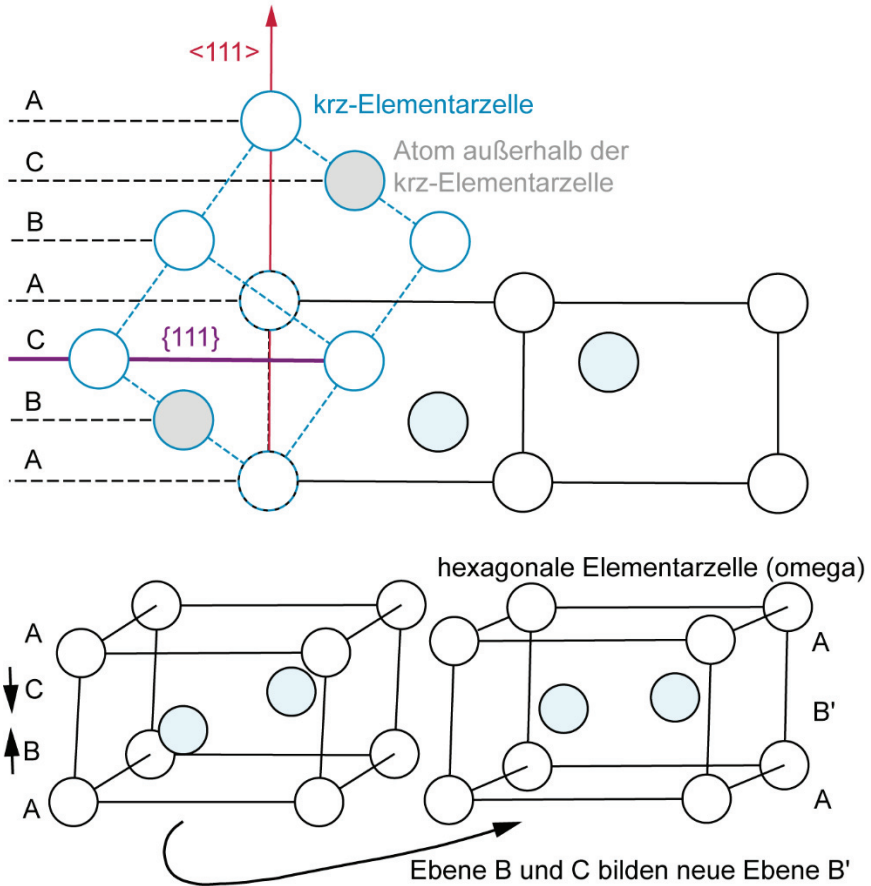


Abbildung 9: In der Richtung der Raumdiagonalen liegt im krz-Gitter eine Stapelfolge der Art ABCA vor. Die Ebenen liegen parallel zur $\{111\}$ -Ebene. Bei der Umwandlung von β in ω bilden Atome der Ebene A das neue hexagonale Gitter. Die Atome der Ebenen B und C bewegen sich aufeinander zu und bilden eine neue Ebene B'.

Der athermischen ω -Phase wird nur eine geringe verfestigende Wirkung nachgesagt, allerdings beruht dies nur auf Vermutungen, da eine direkte Messung der β -Phase ohne die ω_{ath} -Phase nicht möglich ist. Dagegen ist der Einfluss der isothermen ω -Phase für viele

Legierungen untersucht wurden. Sie entsteht durch eine Wärmebehandlung zwischen ungefähr 100 °C und 500 °C (abhängig von der Zusammensetzung). Dabei kommt es zu einer Entmischung indem sich die β -Phase mit den β -Stabilisatoren anreichert, während die ω -Phase an diesen verarmt. Die Größe und Form der ω -Ausscheidungen variieren je nach Legierungssystem und können eine elliptische oder kubische Erscheinung aufweisen [69]. Mit steigendem Volumenanteil an ausgeschiedener ω -Phase nimmt auch die Festigkeit des Materials zu, allerdings nimmt die Bruchdehnung stark ab und es kommt zu einer Versprödung des Materials [181]. Auch der E-Modul wird durch die ω -Phase erhöht [115].

Die ω -Phase liegt im hexagonalen System vor (Eintrag in der PDF-2 Datenbank: 51-631). Die Space Group ist die „P 6 / m m m“ (Nr. 191). Die Gitterparameter werden mit $a = 4,646 \text{ \AA}$ und $c = 2,820 \text{ \AA}$ angegeben. Das c/a Verhältnis der ω -Phase in Titan beträgt 0,61 und die primitive hexagonale Zelle ist nicht dichtest gepackt (siehe Abbildung 10). Für die Umwandlung von β - in ω -Phase gilt die folgende Orientierungsbeziehung [69]:

$$(111)_{\beta} \parallel (0001)_{\omega} \text{ und } [110]_{\beta} \parallel [\bar{1}1\bar{2}0]_{\omega}$$

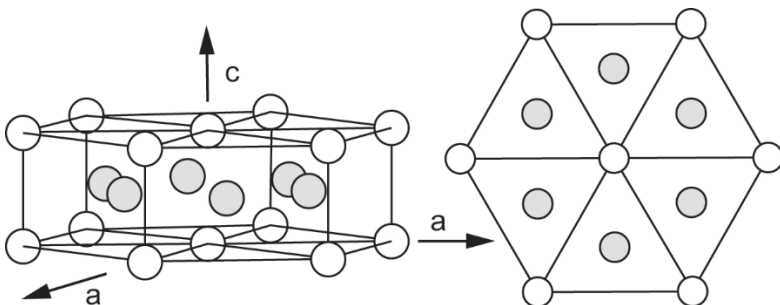


Abbildung 10: Darstellung des hexagonalen Gitters der ω -Phase. Wie bei der α -Phase sind drei Elementarzellen kombiniert. Innerhalb dieser Elementarzellen befinden sich jeweils zwei weitere Atome. Die Atompositionen sind zur Verdeutlichung in einer Draufsicht dargestellt.

α'' -Phase

Die α'' -Phase entsteht wie die α' -Phase durch einen martensitischen Umklappvorgang beim Abkühlen (thermischer Martensit) oder kann durch eine aufgebrachte Spannung bei metastabilen β -Legierungen erzeugt werden (Verformungsmartensit). Dabei entsteht allerdings nicht die hexagonale, sondern eine orthorhombische Kristallstruktur. Warum es zu diesem Wechsel der Kristallstruktur kommt, konnte bisher noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Es wird angenommen, dass es durch den hohen Anteil an β -Stabilisatoren zu einer starken Verzerrung der α' -Phase (übersättigter Mischkristall) kommt [111] und die Umwandlungskinetik stark durch die niedrige β -Transus-Temperatur beeinflusst wird. Beim Abschrecken erreichen die Atome nicht mehr die Positionen der hexagonalen Kristallstruktur und es bildet sich die orthorhombische Struktur aus, die eine *Subgroup* (eine Untergruppe) zwischen der kubisch-raumzentrierten β -Phase und der hexagonalen α -Phase darstellt und auch als stark verzerrte hexagonale Kristallstruktur angesehen werden kann [9]. Weder im *Pearson's Handbook* noch in der verwendeten PDF-2 Datenbank gibt es einen Eintrag für die α'' -Phase im Titan, daher wurden die Angaben aus mehreren Veröffentlichungen zusammengetragen. Die *Space Group* ist die „C m c m“ (Nr. 63). Es handelt sich also um eine zur Fläche C basiszentrierte orthorhombische Kristallstruktur [21,122]. Als Ausgangswerte für die Gitterparameter wurden $a = 3,1144 \text{ \AA}$, $b = 4,9716 \text{ \AA}$ und $c = 4,7274 \text{ \AA}$ angenommen (gemessen an der experimentellen Legierung Ti 11Zr 14Nb 10Sn [176]) und an die eigenen Messungen angepasst. Für die Abhängigkeit der α'' -Phase von der β -Phase wird folgender Zusammenhang angegeben [79]:

$$[100]_{\alpha''} \parallel [100]_{\beta} , [010]_{\alpha''} \parallel [011]_{\beta} , [001]_{\alpha''} \parallel [0\bar{1}1]_{\beta}$$

Bezogen auf eine verzerrte hexagonale Zelle korrespondieren die beiden c-Achsen der unterschiedlichen Phasen miteinander und die a- und b-Achse der orthorhombischen Zelle mit den orthogonalen der hexagonalen Zelle [21]. Abbildung 11 zeigt die Lage der orthorhombischen Elementarzelle innerhalb von vier kombinierten kubisch-raumzentrierten Elementarzellen.

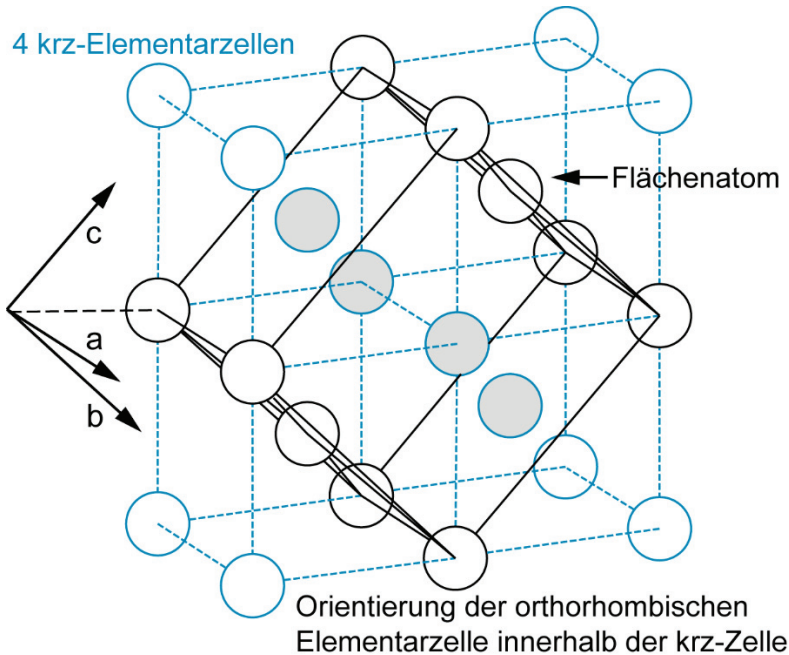


Abbildung 11: Lage der orthorhombischen Elementarzelle innerhalb von vier krz-Elementarzellen. Durch das martensitische Umklappen wird das ursprüngliche krz-Gitter verzerrt, von den vier grau hinterlegten Atomen liegen nach dem Umklappen drei innerhalb der orthorhombischen Zelle und spannen eine weitere Zelle auf (siehe dazu Abbildung 12).

Nach dem martensitischen Umklappen und der Anordnung der Atome in der orthorhombischen Zelle befinden sich noch drei weitere Atome innerhalb der Zelle, die eine weitere orthorhombische Zelle aufspannen, die um den Vektor $(0, y, 1/4)$ von der Basis der ersten