

# 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, Marknägel, 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  $\beta$ -Stabilisatoren, so dass metastabile oder stabile  $\beta$ -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  $\beta$ -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<sup>1</sup> und AiF-Projekt 18116<sup>2</sup> – statt. Teile dieser Arbeit wurden bereits in den

---

<sup>1</sup> Optimierung der spanenden Bearbeitung der molybdänhaltigen Titanlegierung Ti 15Mo für den Einsatz in der Medizintechnik

<sup>2</sup> Qualifizierung der metastabilen  $\beta$ -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  $\beta$ -Phase. Eine Abkühlung unter Gleichgewichtsbedingungen führt bei ungefähr 882 °C, der sogenannten  $\beta$ -Transus-Temperatur ( $T_\beta$ ), zu einer Umwandlung des Gitters: Es entsteht die hexagonale  $\alpha$ -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  $\beta$ -Phase besitzt im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase eine geringere Steifigkeit aber auch eine geringere Festigkeit. Außerdem ist die Diffusionsgeschwindigkeit in der  $\beta$ -Phase bis zu zwei Größenordnungen höher als in der  $\alpha$ -Phase, so dass Umwandlungsprozesse im Allgemeinen in der  $\beta$ -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  $T_\beta$  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  $\alpha$ -Phase, sondern  $\alpha'$ -Phase genannt. Damit soll der Unterschied zur durch Diffusion entstandenen  $\alpha$ -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

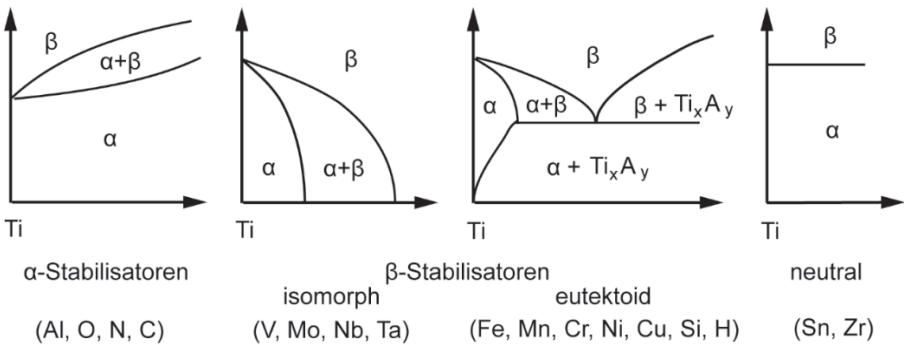
Verfestigung sorgen<sup>3</sup>), die zu einer Veränderung der Gitterkonstanten führen können. Diese Zwangslösung der Elemente führt nicht zu einer starken Verfestigung wie zum Beispiel der Kohlenstoff im Stahl, dennoch besitzen die martensitischen  $\alpha'$ -Gefüge im Titan eine etwas höhere Festigkeit auf Grund ihrer höheren Grenzschichtdicke [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  $\alpha$ -Phase ( $\alpha$ -Stabilisatoren) und bewirken eine Erhöhung der  $\beta$ -Transus-Temperatur. Die zweite Gruppe besteht aus Elementen, die im binären System Ti-X keine oder nur eine geringe Wirkung auf  $T_\beta$  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  $\alpha$ -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  $\beta$ -Phase stabilisieren ( $\beta$ -Stabilisatoren). Durch das Legieren mit diesen Elementen wird die  $\beta$ -Phase auch bei Raumtemperatur stabil ( $T_\beta$  wird herabgesetzt). In geringen Mengen sind sie in der  $\alpha$ -Phase löslich, in größeren Mengen entstehen zweiphasige ( $\alpha+\beta$ )-Legierungen. Dabei wird innerhalb dieser Gruppe noch einmal zwischen isomorphen und eutektoiden

---

<sup>3</sup> 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  $\beta$ -Phase vorliegt. Die Löslichkeit der eutektoiden Legierungselemente wie Eisen und Chrom (Cr) ist begrenzt. Beim Unterschreiten einer Grenztemperatur zerfällt der mit diesen Elementen stabilisierte  $\beta$ -Mischkristall in einer eutektoiden Reaktion. Es entstehen  $\alpha$ -Phase und intermetallische Titanverbindungen (zum Beispiel Ti-Fe) [88,92].



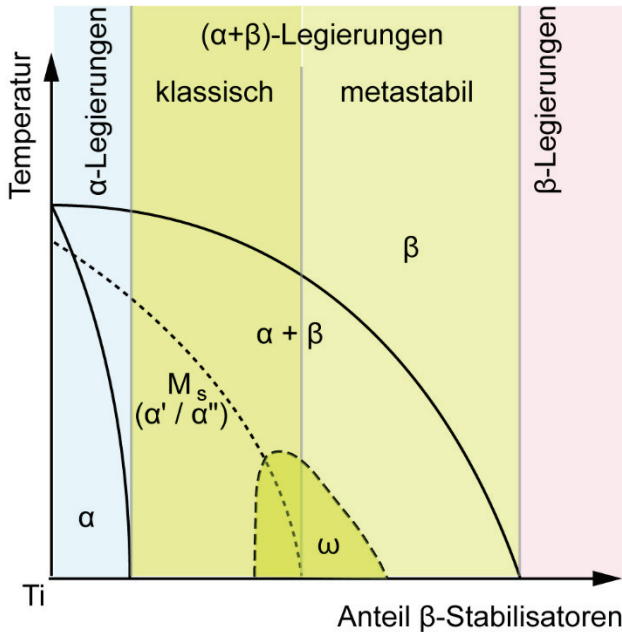
**Abbildung 1:** Einfluss der Legierungselemente auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase (nach [92]).

Die Legierungselemente neigen dazu, sich bei Wärmebehandlungen unterhalb von  $T_\beta$  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  $T_\beta$  und  $M_s$  immer lokal betrachtet werden müssen, da z. B. eine Anreicherung der  $\beta$ -Stabilisatoren in kleinen  $\beta$ -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  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen in vier verschiedene Legierungsklassen eingeteilt werden. Titanlegierungen, die hauptsächlich  $\alpha$ -Stabilisatoren und nur einen geringen Anteil  $\beta$ -Stabilisatoren besitzen, liegen unter Gleichgewichtsbedingungen praktisch vollständig in der  $\alpha$ -Phase vor und werden folglich  $\alpha$ -Legierungen genannt. Zu diesen werden unter anderem die Reintitansorten von Grad 1 bis 4 gezählt. Ein höherer Anteil an  $\beta$ -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.  $\beta$ -Titanlegierungen liegen bei Raumtemperatur vollständig und stabil in der  $\beta$ -Phase vor. Eine Ausscheidungshärtung dieser Gruppe mit  $\alpha$ -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  $T_{\beta}$  vollständig martensitisch um. Bei der zweiten Untergruppe ist die martensitische Umwandlung unterdrückt. Hier führt eine rasche Abkühlung (Wasserabschreckung) von oberhalb  $T_{\beta}$  dazu, dass die  $\beta$ -Phase eingefroren wird und als übersättigter  $\beta$ -Mischkristall in einem metastabilen Zustand vorliegt. Dieser metastabile Zustand kann durch eine nachfolgende Wärmebehandlung mit  $\alpha$ -Phase ausscheidungsverfestigt werden. Legierungen, auf die dies zutrifft, nennt man metastabile  $\beta$ -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  $\omega$ - und die  $\alpha''$ -Phase möglich<sup>4</sup>. 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-(α+β)* Legierungen haben neben  $\alpha$ -Stabilisatoren einen oder mehrere  $\beta$ -Stabilisatoren, der

<sup>4</sup> In reinem Titan ist die  $\omega$ -Phase bei sehr niedrigen Temperaturen oder hohen Drücken eine Gleichgewichtsphase.