

**Entwicklung eines Metall-Matrix-Verbundwerkstoffes
mit Hilfe einer neuartigen in situ-Technik
-Titanbasis mit eingelagerter Hartstoffphase -
mit erhöhter Verschleißbeständigkeit im Hinblick auf
Anwendungen in der Biomedizintechnik**

Dissertation
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Petra Kaspari

Saarbrücken

2006

Tag des Kolloquiums: 13.12.2006

Dekan: Prof. Dr. K. Hegetschweiler

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Clasen

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Breme

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Busch

Akad. Mitarbeiter: Dr. S. Winter

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe der Universität des Saarlandes unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Breme, dem ich an dieser Stelle für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung und die stets gewährte Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet bin.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes "Verschleißbeständige Titanwerkstoffe" angefertigt.

Der DFG danke ich an dieser Stelle für die bereitgestellten finanziellen Mittel, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Danken möchte ich auch Herrn H. Altmeyer, Herrn Dr. F. Aubertin, Herrn M. Blumenau, Herrn J. Eiden, Herrn D. Hohnerlein, Frau M. Müller, Herrn D. Schnubel, sowie Frau M. Stemmler, für die effektive Zusammenarbeit bei technischen, metallographischen und biologischen Fragestellungen.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt sei für die Bearbeitung der zahlreichen Proben gedankt.

Insbesondere danke ich Herrn R. Karos, Herrn Dr. M. Koch und Herrn C. Köhler vom Leibniz Institut für Neue Materialien für die Unterstützung bei den Röntgen-, den Pin-on-Disc-Messungen und REM-Aufnahmen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. D. Bruch, Frau Prof. Dr. E. Eisenbarth, Frau K. Kot, Herrn Dr. D. Velten und Herrn Dr. S. Winter für viele Anregungen und Informationen, die zum Fortschritt der Arbeit beitrugen.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, im Juli 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Stand der Technik	1
1.1	Grundlagen	1
1.2	Morphologie der Verstärkungsphasen	13
1.3	Einfluss der Verstärkungsphasen auf die mechanischen Eigenschaften	14
2	Aufgabenstellung	20
3	Herstellungs- und Untersuchungsmethoden	21
3.1	Probenherstellung im Lichtbogenofen	21
3.2	Auftragen von verschleißbeständigen Schichten mit Hilfe des Wolfram-Inertgas-Schweißens (WIG-Verfahren)	25
3.3	Probencharakterisierung	28
3.3.1	Metallographische Präparation und Gefügeanalyse	28
3.3.2	Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen	28
3.3.3	Verschleißmessungen	31
3.3.4	Korrosionsmessungen	35
3.3.5	Ermittlung mechanischer und physikalischer Eigenschaften	39
3.3.6	Zellversuche	44
4	Ergebnisse und Diskussion	46
4.1	Mikrostruktur- und Gefügebetrachtungen	46
4.1.1	Phasenidentifikation mittels Röntgenbeugung	46
4.1.2	Gefüge im Gusszustand	51
4.1.3	Umformen durch Warmwalzen	55
4.1.4	Gefügebrau nach dem Auftragsschweißen	59
4.2	Verschleißmessungen	62
4.3	Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen	74
4.4	Prüfung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften	83
4.4.1	Ergebnisse der Härtemessung	83
4.4.2	Ergebnisse der Dreipunktbiegeversuche	85
4.4.3	Ergebnisse der Umlaufbiegeversuche	89
4.4.4	Bruchverhalten	92
4.4.5	Ergebnisse der Dilatometermessungen	96

4.5	Abschätzung der biologischen Unbedenklichkeit partikel- verstärkter Titanlegierungen	101
5	Zusammenfassung	108
6	Literatur	112

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Erläuterung
a	mol/l	Aktivität
α_{th}	1/K	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
A	m^2	Fläche
A_q	m^2	Querschnittsfläche
d	mm	Durchmesser
d_1	mm	Durchmesser der Kugelverschleißfläche, senkrecht zur Gleitrichtung
d_2	mm	Durchmesser der Kugelverschleißfläche, parallel zur Gleitrichtung
d_{hkl}	Å	Abstand der Netzebenen
E	GPa	Elastizitätsmodul
E_c	Gpa	E-Modul des Komposites
E_m	GPa	E-Modul der Matrix
E_w	GPa	E-Modul der Verstärkungsphase
ε	%	Dehnung
ε_{bB}	%	Bruchdehnung im Dreipunktbiegeversuch
E_s	J/m	Streckenenergie bzw. elektrische Arbeit pro geschweißte Länge
η		Lichtbogenwirkungsgrad beim Schweißen
f	mm	Durchbiegung im Dreipunktbiegeversuch
F_N	N	Normalkraft
F_R	N	Reibungskraft
G	kJ/mol	freie Gibbssche Enthalpie
G_A	Gew.%	Massenprozentanteil der Komponente A
G_B	Gew.%	Massenprozentanteil der Komponente B
H	kJ/mol	Bildungsenthalpie
h_v	mm	Verschleißhöhe
HV		Härte nach Vickers
i	A	Stromstärke
I	mm^4	Flächenträgheitsmoment

I_K	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Korrosionsstromdichte
I_P	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Passivstromdichte bei 400 mV
k	mm^3/Nm	spezifische Verschleißrate
K		Gleichgewichtskonstante
L	m	Länge
λ	Å	Wellenlänge
M	Nm	mittleres Drehmoment beim Wälzreibversuch
M_b	Nm	Biegemoment im Dreipunktbiegeversuch
μ		Reibbeiwert
ν_m		Querkontraktionszahl, Poissonzahl
Q	J	Wärmemenge
r	mm	Radius der Verschleißspur
R_F	mm	Krümmungsradius der neutralen Faser im Dreipunktbiegeversuch
R_K	mm	Kugelradius
R	= 8.314 J/mol K	universelle Gaskonstante
ρ_A	g/cm^3	Dichte der Komponente A
ρ_B	g/cm^3	Dichte der Komponente B
R_P	$\text{M}\Omega\text{cm}^2$	Polarisationswiderstand
S	J/mol	Entropie
σ	N/mm^2	mechanische Spannung
σ_{bB}	MPa	Biegebruchspannung im Dreipunktbiegeversuch
σ_{\max}	MPa	max. Spannungsausschlag im Umlaufbiegeversuch
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
ϑ	Grad	Glanzwinkel
U_D	mV	Durchbruchpotential
U_{LF}	mV	Lochfraßpotential
U_P	mV	Repassivierungspotential
U_R	mV	Ruhepotential
U_S	V	Schweißspannung
v	m/s	Schweißgeschwindigkeit
V_A	Vol. %	Volumenprozentanteil der Komponente A
V_B	Vol. %	Volumenprozentanteil der Komponente B

V_w	Vol. %	Volumenprozentanteil an Verstärkungsphase
W_q	mm^2	Querschnittsfläche der Verschleißspur der Probe
W_R	J	pro Umdrehung geleistete Arbeit im Wälzreibversuch
W_V	mm^3	Verschleißvolumen der Probe

Kurzzusammenfassung

Titan und Titanlegierungen werden zunehmend für biomedizinische Anwendungen aufgrund ihrer hohen spezifischen Festigkeit, geringen Steifigkeit infolge eines niedrigen Elastizitätsmoduls, hervorragenden Korrosionsbeständigkeit und ausgezeichneten Biokompatibilität verwendet. Teilchenverstärkte Komposite zeigen verbesserte Verschleißeigenschaften, die im allgemeinen für Titanlegierungen gering ausfallen. Durch die einfache und elegante in situ-Methode, bei der aus thermodynamisch schwachen Boriden oder Karbiden während des Herstellungsprozesses über eine chemische Reaktion thermodynamisch stabile Titanverbindungen entstehen, können diese Eigenschaften verbessert werden. TiAl₆Nb₇- und TiNb₃₀- Legierungen mit unterschiedlichem Gehalt an TiB/TiC wurden durch Lichtbogenschmelzen unter Benutzung der in situ-Technik aus FeB, B₄C und AlB₁₂ hergestellt. Dicke verschleißbeständige Schichten mit hohen Anteilen an Hartpartikeln wurden mit dem WIG-Verfahren (Wolfram-Incert-Gas-Verfahren) auf Substraten aus Titan technischer Reinheit, TiAl₆Nb₇ und TiNb₃₀ aufgetragen. Die partikelverstärkten Werkstoffe zeigten eine homogene Verteilung von nadel- oder plattenförmigem TiB und gleichachsigem TiC mit relativ starker Haftung zur Matrix. Die Eigenschaften dieser Werkstoffe wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Anhand von Röntgenbeugung, Gefügebildern und Rasterelektronenmikroskopie wurde die Entwicklung der Mikrostruktur mit zunehmendem Gehalt an Verstärkungsphase dargestellt. Das Reib- und Verschleißverhalten wurde mit Hilfe des Pin-on-Disc-Verfahrens charakterisiert. Zusätzlich wurden Wälzreibverschleißtests in physiologischer Kochsalzlösung mit einem Tribometer durchgeführt. Der Einfluss von TiB- oder TiC-Hartstoffeinlagerungen in die jeweilige Titanlegierungsmatrix auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und das Korrosionsverhalten wurden bestimmt. An den Kompositen erfolgten Härtemessungen nach Vickers, Dreipunktbiege- und zyklische Laststeigerungsversuche im Umlaufbiegeversuch zur Ermittlung der Biegebruchfestigkeit bzw. Dauerfestigkeit. Die in situ-Verstärkung ergab dabei eine Steigerung der Härte, eine höhere Festigkeit und einen höheren E-Modul, führte jedoch zu einer geringeren Duktilität, hervorgerufen durch die spröden Eigenschaften der eingelagerten keramischen Partikel. Die im Hinblick auf die Biokompatibilität durchgeführten Zelltests an den neuen Werkstoffen ergaben keine Hinweise auf zytotoxische Reaktionen.

Abstract

Titanium and its alloys are increasingly used for biomedical applications due to their high specific strength, low stiffness, excellent corrosion resistance and biocompatibility.

Particle reinforced composites exhibit improved wear properties, which in particular are poor for titanium alloys. By means of the simple and elegant in situ method by which thermodynamically weak borides or carbides are able to produce during the production process thermodynamically stable titanium compounds, these properties can be improved.

TiAl₆Nb₇ and TiNb₃₀ alloys reinforced with different amounts of TiB/TiC were fabricated from FeB, B₄C and AlB₁₂ by arc melting utilizing the in situ technique.

Thick wear resistant layers with high contents of hard particles were deposition welded by the TIG method (Tungsten-Inert-Gas method).

The particle reinforced materials showed a homogeneous distribution of needle-shaped or platelet like TiB and equiaxed TiC with relatively strong interfacial bonding.

The properties of these materials have been characterized by different methods.

X-ray diffraction, optical micrographs and scanning electron microscopy revealed the development of the microstructure with increasing content of the reinforcements.

The friction and wear behaviour was characterized using the pin-on-disc method.

Additionally rolling wear tests with a tribometer were carried out in physiological sodium chloride solution. The influence of TiB- or TiC-reinforcement on the thermal expansion coefficient and the corrosion behaviour was also determined.

The composites were characterized by vickers hardness measurements, 3-point bending and cyclic load increase tests during the rotating bending test in order to investigate the bending tensile stress and the fatigue strength respectively.

The in situ reinforcements lead to increased hardness, higher strength and Young's modulus but to a decreased ductility due to the brittle properties of precipitated ceramic particles. The cell tests with regard to the biocompatibility of the developed titanium matrix composites revealed no cytotoxic reactions.

1 Einleitung und Stand der Technik

1.1 Grundlagen

Zunehmender Bedarf an Werkstoffen im Hinblick auf den hochspezialisierten technischen und biomedizinischen Einsatz führte zur Entwicklung von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden, die aus zwei oder mehreren Materialien bestehen können, wobei angestrebt wird die unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften zu kombinieren, so dass unterschiedliche Anforderungen gleichzeitig erfüllt werden können. Ein partikelverstärkter Verbundwerkstoff besteht aus eingelagerten Hartstoffphasen, die bestimmte Eigenschaften wie z. B. die Verschleißbeständigkeit verbessern, und dem Matrixwerkstoff mit z. B. guten mechanischen Eigenschaften und guter Korrosionsbeständigkeit. Liegt eine metallische Matrix vor, so spricht man von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen (MMCs).

Um den Anforderungen wie hohe Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und biologisch-medizinische Unbedenklichkeit gerecht zu werden, kommen Matrixwerkstoffe auf Titanbasis zum Einsatz. Besondere Eigenschaftskombinationen wie geringe Dichte bei hoher Festigkeit und besten Korrosionseigenschaften prädestinieren diese Werkstoffgruppe für den Einsatz in der Automobilindustrie, der Energietechnik und der Luft- und Raumfahrt [1, 2, 3, 4]. Wegen der guten Korrosionsbeständigkeit, hervorragender Biokompatibilität, ausreichend hoher Dauerfestigkeit und Elastizität finden sie zudem Anwendung in der Medizintechnik z. B. für Zahnimplantate oder Gelenkersatz und sind dabei herkömmlichen Implantatwerkstoffen wie rostbeständigem Stahl (z.B. X2CrNiMo1812), CoCrMo- und CoNiCr-Legierungen überlegen [5, 6, 7, 8, 9, 10].

Da die Metallurgie des Titans kostspielig ist, müssen bei der Herstellung von Bauteilen aus Titan und seinen Legierungen, mehr als bei anderen Konstruktionswerkstoffen, immer Überlegungen zur Kostenminimierung angestellt werden [11, 12].

Bei speziellen Anwendungen in biomedizinischen Bereichen, wie der Kniegelenk- und Hüftendoprothetik (artikulierende Teile) ist die bekannte geringe Verschleißbeständigkeit der Titanwerkstoffe, hervorgerufen durch die Verschweißneigung der Bauteile bei hoher Flächenpressung, zu berücksichtigen. Bei

artikulierenden künstlichen Gelenken können Abriebpartikel freigesetzt werden. Diese lagern sich in der Nähe des Implantates ab und aktivieren die körpereigene Abwehr. Es kann zu Entzündungen des umliegenden Gewebes und zum Knochenabbau kommen, was zur Folge hat, dass sich das Implantat lockert (Osteolyse) [13]. Oberflächenbeschichtungen der Implantate auf keramischer Basis können eine Möglichkeit zur Verringerung des Abriebes darstellen [14, 15].

Die Ionenimplantation, der PVD- und der CVD-Prozess sind häufig eingesetzte Verfahren um z. B. Ti-Oxid-, Ti-Nitrid-, oder Ti-Oxynitrid-Hartstoffschichten und Beschichtungen aus künstlichem Diamant mit gutem tribologischen Eigenschaften (niedriger Reibkoeffizient, geringe Verschleißrate) zu erzeugen [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Eine Härtesteigerung und Zunahme der Verschleißbeständigkeit lassen sich auch mit thermischem oder anodischem Oxidieren/Nitrieren erzielen [23, 24, 25, 26].

Allen bisher genannten Oberflächentechniken gemeinsam ist der hohe technische und wirtschaftliche Aufwand. Diese Verfahren sind außerdem wegen der geringen Wachstumsrate nur auf die Herstellung dünner Schichten (einige μm) beschränkt, die relativ schnell abgerieben werden können und die zudem anfällig gegenüber stoßartiger Belastung sind. Auftretende Eigenspannungen können zusätzlich einen negativem Einfluss auf die Haftfestigkeit besitzen. Die Eindringtiefe bei Modifizierung der Randzonen mittels Ionenimplantation liegt sogar nur im Bereich von einigen 100 nm. Reaktives Plasmaspritzen und zweistufige Prozesse wie die Kombination aus thermischem Spritzen mit anschließendem Laserstrahl- oder Elektronenstrahllegieren als Nachbehandlung erlauben es dickere Schichten zu erzeugen, die eine gute Bindung zum Substrat besitzen [27, 28, 29, 30].

Ein vielversprechender Ansatz in Bezug auf die an den Werkstoff gestellten Anforderungen und als schnelle, kostengünstige Alternative zu den oben genannten Methoden ist dagegen die Verbesserung der Verschleißbeständigkeit durch harte Partikel, die direkt in der metallischen Matrix eingebettet sind oder das Aufbringen von dickeren Hartstoffschichten mittels Schweißverfahren [31, 32, 33].

Titan liegt von Raumtemperatur bis 882,5 °C in der hexagonal dicht gepackten α -Phase vor ($a = 0,295\text{nm}$, $c = 0,468\text{nm}$), bei $T > 882,5$ °C kristallisiert Titan in der kubisch raumzentrierten β -Phase. Die Umwandlungstemperatur ist abhängig von den Legierungselementen, die je nachdem ob sie die α/β - Transustemperatur erhöhen, α -stabilisierend (z. B. Al, O, N, C) oder senken, β -stabilisierend (z. B. Mo, V, Ta, Nb Fe, Mn) sind. Titanlegierungen lassen sich deshalb in folgende Gruppen unterteilen:

- α - und α -nahe-Legierungen (z. B. TiAl5Sn2,5, TiAl6Zr5Mo0,5Si0,25)
- $\alpha+\beta$ -Legierungen (z. B. TiAl6V4, TiAl6Nb7, TiAl5Fe2,5, TiAl6V6Sn2)
- β - und β -nahe-Legierungen (z. B. TiNb30, TiTa30, TiNb13Zr13)

Titan und Titanlegierungen zählen mit einer Dichte von ca. $4,5 \text{ g/cm}^3$ zu den Leichtmetallen. Sie besitzen eine hohe spezifische Festigkeit und aufgrund einer, wie bei Titan technischer Reinheit stets vorhandenen TiO_2 -Schicht, eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, die auch dann bestehen bleibt, wenn die Schicht beschädigt wird, da sie selbst bei Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff in ms wieder neu gebildet wird [34].

Charakteristisch für Legierungen mit hexagonaler α -Phase ist eine Anisotropie bezüglich der mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Die α -Phase besitzt eine vergleichsweise geringe plastische Verformbarkeit bzw. Duktilität. α -Legierungen gelten dagegen als gut schweißbar und kriechbeständig.

Die am häufigsten im kommerziellen Einsatz befindlichen ($\alpha+\beta$)-Legierungen zeichnen sich durch ein günstiges feinkörniges Mikrogefüge, bei dem sich die beiden Phasen z. B. bei der Warmumformung und Wärmebehandlung gegenseitig im Wachstum behindern, so dass bei Raumtemperatur bis ca. $550 \text{ }^\circ\text{C}$ günstige Festigkeitseigenschaften sowohl bei statischer als auch bei zyklischer Belastung entstehen [35, 36]. Genannt seien hier die bewährten auch als Hartgewebsimplantate sehr häufig verwendeten Legierungen TiAl6V4 und TiAl6Nb7. Da die Legierung TiAl6V4 das möglicherweise toxische Legierungselement Vanadium enthält, wurden die Vanadium-freien Legierungen TiAl5Fe2,5 und TiAl6Nb7 entwickelt [37, 38]. Eine Überprüfung der biologischen Verträglichkeit von TiAl6V4 und TiAl5Fe2,5 mittels menschlicher Gingivazellen ergab keine Hinweise auf zytopathologische Effekte [5] und auch Korrosionsuntersuchungen der verschiedenen ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen im Vergleich lieferten kein signifikant schlechteres Verhalten der vanadinhaltigen Legierung [39].

β - und β -nahe Legierungen rücken als lasttragende Komponenten für den dauerhaften Einsatz im Körper immer mehr ins Blickfeld, da sie neben höchsten Festigkeitswerten, die über entsprechende thermomechanische Behandlungen eingestellt werden können, eine hohe Dauerfestigkeit und Duktilität und vor allem einen um ca. 20% verminderten Elastizitätsmodul gegenüber α - bzw. ($\alpha+\beta$)-Legierungen besitzen.

Nicht nur die reine Gewebsverträglichkeit ist nämlich ein Kriterium für die Integration eines Dauerimplantates, sondern auch die Lastübertragung zwischen Prothese und Knochen spielt eine große Rolle. Eine gute Lastübertragung führt zur Stimulierung der Knochenneubildung und wird erreicht durch eine geringe Steifigkeit des Implantates bzw. Annäherung des E-Moduls des Implantatwerkstoffes an den E-Modul des Knochens (10-20 GPa). Es gilt gemäß Gl. 1.1:

$$S = E \cdot I \quad (1.1)$$

S: Steifigkeit, E: Elastizitätsmodul, I: Flächenträgheitsmoment

Die in der Implantologie eingesetzten ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen besitzen einen E-Modul zwischen 100 und 120 GPa. Zur Erzielung eines niedrigeren E-Moduls, der sich unter Beibehaltung guter Biokompatibilität näher am Wert des Knochens befindet, sind eine Reihe von neuen metastabilen β -Titanlegierungen entwickelt worden, beispielsweise TiNb₁₃Zr₁₃, TiMo₁₂Zr₆Fe₂ oder TiNb_{35,3}Ta_{5,1}Zr_{7,1} [40, 41, 42].

Für die binäre β -nahe Titan-Niob-Legierung TiNb₃₀ z. B. bleiben die Werte für den E-Modul im Vergleich zu den ($\alpha+\beta$)-Legierungen, über einen weiten Konzentrationsbereich von 10-40 Gew.% Niob, bei ca. 80 GPa mit ansteigender Zugfestigkeit [43]. Im martensitischen Zustand wird eine zusätzliche Absenkung auf etwa 60 GPa erreicht [44]. Eine Reduzierung des E-Moduls ist auch durch das Aufbringen poröser Oberflächenschichten möglich, deswegen wurden z. B. mit TiNb₃₀-Pulvern beschichtete TiAl₅Fe_{2,5}-Substrate hergestellt mit nur geringer entsprechender Abnahme der Dauerfestigkeit im Vergleich zu unbeschichteten Proben [7, 44].

Ein Nachteil der Titanlegierungen, auch der metastabilen β - bzw. β -Legierungen ist ihre geringe Verschleißbeständigkeit, die auf der erhöhten Verschweißneigung dieser Werkstoffe beruht. Die Verschweißneigung kann durch geeignete Verbundwerkstoffe, wie die Metall-Matrix-Werkstoffe, reduziert werden.

Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe sind Werkstoffkombinationen aus keramischen Partikeln, die in eine duktile schädigungstolerante metallische Matrix eingebettet sind. Üblicherweise erfolgt die Herstellung über pulvermetallurgische, seltener über schmelzmetallurgische Methoden oder durch Kombination beider Methoden. Man unterscheidet dabei "ex situ"- und in situ-Verfahren. Für die konventionellen ex situ-

MMCs werden kommerzielle oder eigens hergestellte Ausgangspulver als Verstärkungsphase in die metallische Matrix eingebracht. Beim in situ-Prozess bilden sich die Hartpartikel erst durch eine exotherme Reaktion während der Kompositfertigung. Die durch beide Varianten erzielten Verbesserungen mechanischer Eigenschaften, wie erhöhte Festigkeit, E-Modul, Härte, Verschleißbeständigkeit etc., sind dabei sowohl abhängig von Verteilung, Größe und Volumenanteil der Hartstoffphase, als auch von der Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix. Oberflächenverunreinigte Pulver setzen die Benetzbarkeit durch die metallische Schmelze herab, was eine Schwächung der Bindung zwischen Verstärkungsphase und Matrix hervorruft. Teilchenagglomeration, Schwerkraftseigerungen und Aufschwimmen der Hartpartikel in der Schmelze aufgrund der Dichteunterschiede führen insbesondere bei der schmelzmetallurgischen Herstellung zu Inhomogenitäten.

Mit der in situ-Methode werden die beschriebenen Schwierigkeiten umgangen. Die Partikelgröße, -morphologie und -verteilung lässt sich über den Borgehalt und die Abkühlgeschwindigkeit steuern [45]. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Grenzflächen zwischen den in situ gebildeten TiB- bzw. TiC-Partikel und der Titanmatrix weisen keinerlei Oberflächenkontaminationen auf [46, 47, 48]. Es ist deshalb, trotz der stark unterschiedlichen elastischen Eigenschaften von Keramik und Metall, eine durch den besseren Partikel-Matrix-Verbund größere Toleranz gegenüber mechanischer und thermischer Beanspruchung zu erwarten.

Die Tabellen 1-4 geben einen Überblick über die verschiedenen Herstellungsmethoden in situ partikelverstärkter Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe auf Titanbasis unter Angabe der jeweiligen Literaturstellen.

Tab. 1: Beispiele für die schmelzmetallurgische Herstellung in situ partikelverstärkter Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe auf Titanbasis

Legierungsmatrix	Keramische Hartstoffphase	Kompositherstellungsprozess	Endbearbeitung	Referenz
TiAl6	TiC TiB ₂ , TiN	Einleiten von a) C-haltigem Gas b) BF ₃ , N ₂ in die Schmelze	Gussverfahren Strangpressen	[49, 50]
TiAl6 TiAl6Cr2Mo2Sn2Zr2 und TiAl6Fe2 Ti	TiC (40-50 Vol. %) TiB (aus 0.5, 0.8 Vol.% B) TiC	Induktionsschmelzen a) Strahlungsinduziertes Erhitzen des Graphitiegels u. Einwaage über Tantal-Suszeptor b) Schmelzen in wassergekühlter Kokille ("Skull melting")	Kapselung Strangpressen Schmieden Wärmebehandlungen	[51, 52, 53]
TiMo17 Ti, TiAl8 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.2Si Ti Ti TiAl6V4, TiAl3V10	TiB (14, 21 Vol.%) TiB, TiC (10, 20 Vol.%) TiB, TiC (8 Vol.%) TiB (5 Vol.%), Y ₂ O ₃ TiB (aus 5-30 Gew.% FeB) TiB (4,14 Vol.%)	Lichtbogenofen Aufschmelzen der Ausgangsmaterialien in wassergekühlter Cu-Kokille, mit dem Lichtbogen, unter Inertgasatmosphäre (Argon) in situ Reaktion beim Abkühlen	Mehrfaches Umschmelzen u. Formgebung durch die Kokille (Knöpfe, Zigarren) Kippbare Kokille und Abguss der Schmelze in rotierende Cu-Gussform Metallographische Präparation	[32, 47, 48, 54, 55, 56, 57]

Tab. 2: Beispiele für die pulvermetallurgische Herstellung in situ partikelverstärkter Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe auf Titanbasis

Legierungsmatrix	Keramische Hartstoffphase	Kompositherstellungsprozess	Endbearbeitung	Anmerkungen	Referenz
Ti, Ti-Ni Ti Ti-Cu	TiB ₂ , TiN TiB, TiB ₂ TiB, TiB ₂	Synthese der Komponenten über exotherme, mit oder ohne Zündung, selbsterhaltende Reaktion ("Combustion synthesis" CS, "Self-propagating high temperature synthesis" SHS)	Kapseln Strangpressen HIP	Zünden durch Kanthaldraht oder rasches Erhitzen des Reaktionsvolumens	[58, 59, 60]
TiAl6V4	TiC (10, 15, 20 Gew.%)	Einleiten von CH ₄ -Gas in kompaktierte Pulvermischung + Sintern + HIPen	Warmumformen		[61].
TiFe4Mo7,3	TiB (5, 10, 15, 20 Vol.%)	Hoher elektrischer Strom wird über Elektroden an das mechanisch legierte Pulver angelegt, Plasmagenerierung über mikroskopische Entladungen in Hohlräumen zwischen den Pulverpartikeln → Sintereffekt		Sehr kurze Sinterzeiten (ca. 5 min)	[62, 63]
TiAl5Fe2,5, TiAl5Cr13 TiAl6V4 TiFe4,3Mo7Al1,4V1,4 TiAl6V4 TiAl24Nb11 TiAl22Nb27 TiAl6V4 TiAl6Sn2Zr4Mo2	TiB (15 Gew.%) und TiC (10 Gew.%) TiB (10, 20 Vol.%) TiB (0,10,20,30,40 Vol.%) TiB (10 Gew.%) TiB (10 Gew.%) TiB (6.5 Gew.%) TiB (20, 40 Vol.%) TiB (8.2, 17.4 Vol.%)	Konventionelle pulvermetallurgische Route mit ein oder mehreren folgender Prozessschritte: Pulverherstellung über Gasverdüsen von Schmelzen, mechanisches Legieren im Attritor, HDH-Prozeß [72] Kugelmahlen+ CIP/ Vakuumsintern/ HIP	Schmieden Strangpressen	Wahl der Sinterparameter beeinflusst den Gehalt an Verstärkungsphase Porositäten durch HIPen vermeidbar	[4, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71]

Tab. 3: Beispiele zur Herstellung in situ partikelverstärkter Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe auf Titanbasis durch Kombination aus pulver- und schmelzmetallurgischer Prozessführung

Legierungsmatrix	Keramische Hartstoffphase	Kompositherstellungsprozess	Endbearbeitung	Anmerkungen	Referenz
Ti	TiB+TiC,	Kugelmahlen, Mischen und Kompaktieren der Ausgangspulver (Pellets), erschmelzen zusammen mit metallischem Bulkmaterial. Die Reaktion ist selbstlaufend und zündet in der Schmelze: "Combustion assisted synthesis" (CAS) bzw., Kombination von Ingot Metallurgy (IM) + SHS-Technik	Warmwalzen Wärme- behandlung	Kostengünstig, keine teure Nachbearbeitung nötig	[73, 74, 75, 76, 77]
Ti	Ti+Ti ₂ C				
Ti	TiB (5, 10, 15 Vol.%)				
Ti	TiB+TiC (10, 20 Vol.%)				
Ti-6Al	TiC (Ti6Al2,0C)	Exotherme Dispersion ("XD-technique"): Mischen und Kompaktieren der Ausgangspulver, Reaktionssintern zu Vorlegierung (Al/TiB ₂ , Al/TiC), erschmelzen zusammen mit Matrixmetall	Mehrmaliges Umschmelzen		[45, 78]
Ti-6Al	TiB ₂ (Ti6Al1,2B)				
TiMo7Fe4,3Al1,4V1,4	TiB (10, 20, 30 Vol.%)	Flüssigphasensintern: HDH-Ti-Pulver + Ausgangslegierungspulver (Fe-62Mo, Al-50V) + TiB ₂ werden kaltisostatisch gepresst und vakuumgesintert	Schmieden Strangpressen	Geringere Porositäten durch Eindringen flüssiger Phase in Porenraum, niedrige Sinterzeiten- und -temperaturen	[33, 66 79]
TiAl6V4	TiB (aus FeB, AlB ₁₂)				
Ti-6Al-4V	TiC (0.5- 1.8 Gew.% C)	Prinzip rascher Erstarrung ("Rapid solidification" processing" RSP): Erzeugung der Schmelze über Lichtbogen oder Induktion, schnelle Erstarrung durch: a) Gasverdüsen im Argongasstrom (Abkühlrate 10 ² -10 ³ K/s); b) "Plasma arc melting/centrifugal atomization" PAMCA (Abkühlrate 10 ³ -10 ⁴ K7sec); c) "Melt spinning": Schmelze fließt auf rotierendes Mo- oder Cu-Rad (Abkühlrate 10 ⁵ K/s) anschließend Zerkleinern, HIPen, Strangpressen			[80, 81, 82, 83, 84, 85, 86]
TiAl6V4	TiB (0.9- 2.2 Gew.% B)				
TiAl8,5	TiC (20 Vol.%)				
TiAl6V4	TiB +TiSi ₂				
TiAl6V4	TiB (0.1-2 Gew.% B) TiB, Y ₂ O ₃				

Tab. 4: Beispiele für das Auftragsschweißen verschleißbeständiger, partikelverstärkter Schutzschichten auf Titanbasis

Legierungssystem	Keramische Hartstoffphase	Beschichtungsverfahren	Anmerkungen	Referenz
Ti-Fe-B	TiB (5-25 Gew.%)	Lichtbogenschweißen Wolfram-Inertgas-Auftragsschweißen (WIG) Schweißzusatz von außen über Fülldraht mit Pulvermischung wird im Lichtbogen erschmolzen und im Inertgasstrom auf Substrat geschweißt	Thermische Belastung des Substrats nicht auszuschließen Geometrisch exakte Beschichtung von Bauteilen möglich Schichtdicke: einige mm	[31, 32]
TiAl6V4 Ti+amorphes Bor Ti Ti+Graphitpulver (Ni-beschichtet) Ti	TiC, TiN, Ti ₅ Si ₃ , ZrC, ZrN TiB, TiB ₂ TiB TiC, TiB ₂ , CrB TiC	Laserauftragsschweißen: Aufbringen der Pulver als Paste mit organischen Bindemitteln oder Injektion der Pulver über Inertgas (Argon/Helium) in den Laserstrahl auf geschmolzene Substratoberfläche	Rissbildung bei dickeren Substraten (Ti6Al4V) Verwendung von CO ₂ -, Nd-YAG-Lasern Vollautomatische Prozessführung möglich ("Lens™ Deposition Process") Einsatz von Flussmitteln (GaF ₂) bei Ausgangspulvern	[87, 88, 89, 90, 91, 92], 93

Beim Einsatz unter hohen Temperaturen und bei Verschleißbeanspruchungen haben sich Hartstoffverstärkungen auf TiB- und TiC-Basis wegen ihrer Härte, hohen Elastizitätsmoduli und hohen Schmelztemperaturen bewährt. Die Arbeit zielt auf das Legieren von Titanlegierungen mit Boriden und Karbiden ab, weswegen die Eigenschaften der entstehenden arteigenen Phasen TiB und TiC näher diskutiert werden.

Im Zweistoffsystem Titan-Bor (Abb. 1.1) beträgt die maximale Löslichkeit von Bor in Titan im thermodynamischen Gleichgewicht weniger als 1 At.% in β -Ti bei 1540°C und weniger als 0,2 At.% in α -Ti bei 884°C [94]. Hohe Abkühlraten erzwingen eine höhere Löslichkeit bis zu 10 At.% B [95]. Die Borkonzentration am eutektischen Punkt beträgt ca. 8 At.%. Mit einem Borgehalt von 1-8 At.% scheidet sich TiB nach primärer β -Bildung eutektisch als β /TiB aus. Bei $B > 8$ At.% erfolgt primäre TiB-Ausscheidung bis 34 At.%, gefolgt von eutektischer β /TiB-Bildung. Die Ausscheidung der intermetallischen Phasen TiB, Ti_3B_4 und TiB_2 hängt vom Borgehalt ab.

Im Kohlenstoff-Titan-System [96] existiert TiC mit einem breiten Homogenitätsbereich von 32-48,8 At.%. Die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff in β -Titan beträgt 0,6 At.% bei 1648°C, in α -Titan 1,6 At.% bei 920°C.

Die Voraussetzung für die in situ-Reaktion zwischen reaktiven Metallen (z. B. Ti, Nb, Ta, Zr) und thermodynamisch weniger stabilen Borverbindungen (z. B. FeB, B_4C , AlB_{12}) zu einem partikelverstärkten metallischen Werkstoff ist eine chemische Reaktion nach Gl. 1.2 mit exothermem Reaktionsverlauf. Für Zustandsänderungen bei konstanter Temperatur gilt nach Gl. 1.3 und Gl. 1.4 für die freie Gibbs'sche Enthalpie:



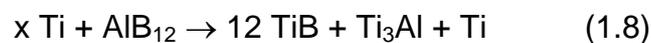
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.3) \quad \text{bzw.} \quad \Delta G = - RT \cdot \ln K \quad (1.4)$$

Die Gleichgewichtskonstante K wird durch das Massenwirkungsgesetz mit Hilfe der Aktivitäten a ausgedrückt und hängt für eine bestimmte Reaktion, z. B. für Gl. 1.4 und Gl. 1.5 nur von der Temperatur ab.

$$K = \frac{a(\text{TiB}) \cdot a(\text{TiFe})}{a(\text{Ti})^2 \cdot a(\text{FeB})} \quad (1.5)$$

Die Reaktion läuft vollständig in Richtung der Reaktionsprodukte ab, wenn $\Delta G < 0$ bzw. $K > 1$ erfüllt ist. Die zur Berechnung des Reaktionsverlaufs benötigten thermodynamischen Werte sind Tabellen zu entnehmen [97]. Die Kinetik des Reaktionsverlaufs im Falle von Titan mit zulegiertem FeB wurde u.a. mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie verfolgt [32].

Die Reaktionsgleichungen in Gl. 1.6 bis Gl. 1.8 beschreiben die Bildung der Verstärkungsphasen TiB und TiC aus den verwendeten Borverbindungen mit einem Überschuss an Titan:



Die mit hohem Titangehalt im Überschuss zum Erhalt ausreichender Duktilität hergestellten Komposite, erfüllen die Voraussetzung zur bevorzugten in situ-Bildung des Monoborids TiB anstelle von TiB_2 (Gl. 1.9). Dies folgt aus dem von Le Chatelier (1850-1936) formulierten „Prinzip des kleinsten Zwanges“, wonach dem äußeren Zwang, in diesem Fall dem Titanüberschuss, durch Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts nach rechts ausgewichen wird [77].



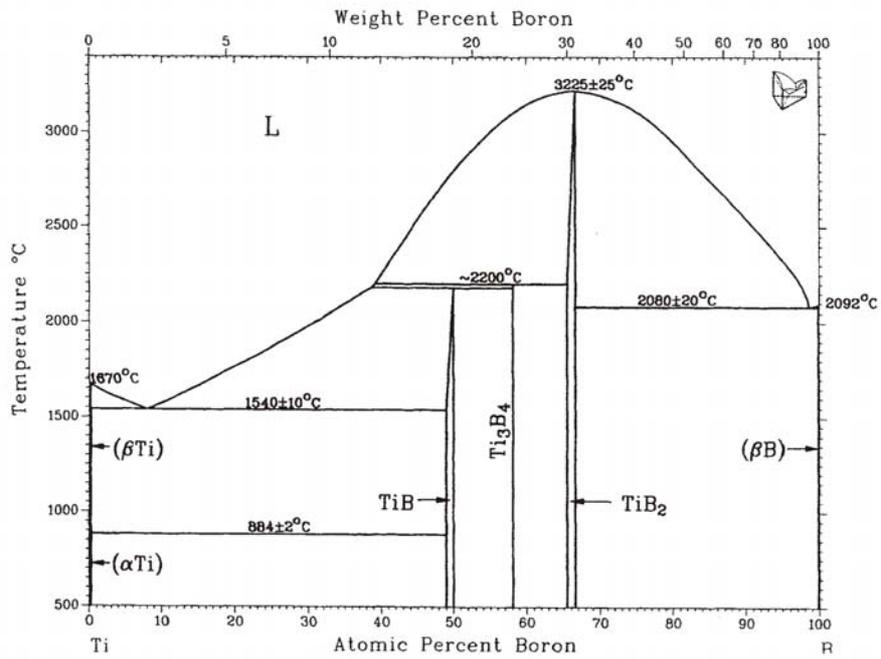


Abb. 1.1: Ti-B-System [94]

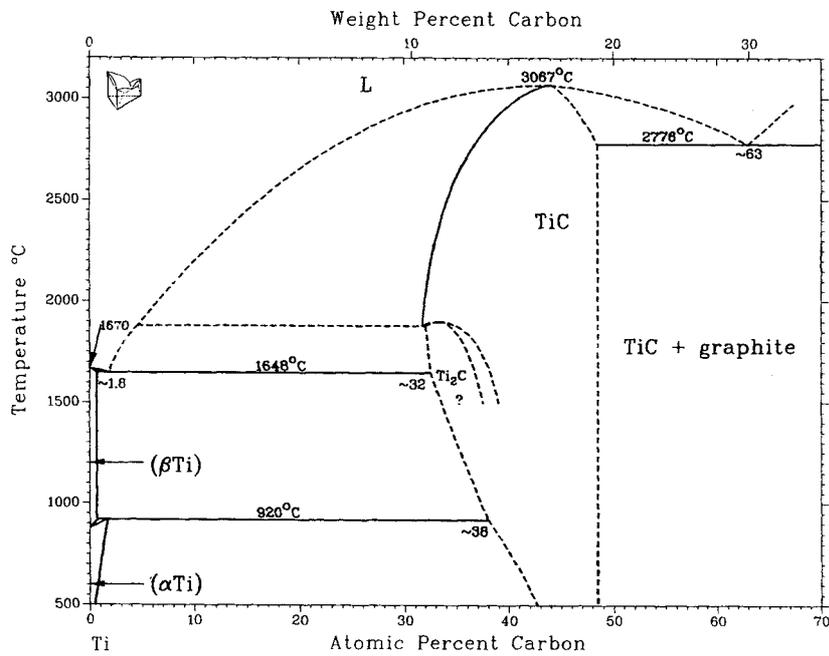


Abb. 1.2: Ti-C-System [96]

1.2 Morphologie der Verstärkungsphasen

Die Verstärkungsphasen TiB und TiC besitzen unterschiedliche Kristallstruktur. Die nadel- oder plattenförmige Gestalt des orthorhombischen TiB im Schlifffbild erklärt sich aus dem bevorzugten Wachstum entlang der kristallographischen [010]-Richtung. Der Aufbau der Titanboride wie auch anderer Refraktärmetallboride basiert auf dem gleichen trigonalen prismatischen Baustein von 6 Ti-Atomen, die ein im Zentrum befindliches B-Atom umgeben. Die säulenartige Anordnung dieses Grundbausteins in [010]-Richtung bildet bei Projektion auf die (010)-Basisebene rechteckige Grundflächen der Säulen mit B-Atomen, abwechselnd mit trapezförmigen Flächen borfreier Röhren, die sich aus den nur über die Eckatome verbundenen Säulen ergeben (Abb. 1.3) [98, 99, 100].

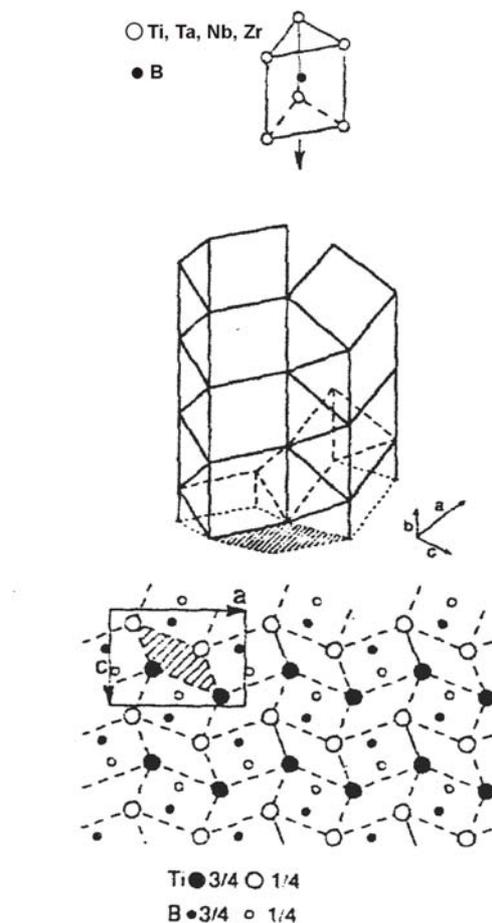


Abb. 1.3: Korrespondenz der orthorhombischen Kristallstruktur von TiB und der Morphologie der TiB-Nadeln [99]

TiC ist kubisch und kristallisiert bei eutektischer Ausscheidung in gleichachsiger, kugeligter Gestalt. Primäres TiC wird aus der Metallschmelze bei langsamer Abkühlung in Form großer globularer Partikel oder mit steigender Kühlrate in typischer Dendritenform ausgeschieden. Die Ausbildung dieser Dendriten und der Einfluss von Legierungselementen wie Al, sowie einer thermomechanische Behandlung zur Optimierung der Form von TiC, sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [51, 73, 77, 101, 102, 103]. In Tabelle 5 sind die wichtigsten kristallographischen Daten der Hartphasen TiB und TiC aufgelistet [104, 105].

Tab. 5: Kristallstruktur und Gitterparameter [104, 105]

Hartphase	Strukturtyp	Raumgruppe	Elementarzelle
TiB	B27/ FeB	Pnma (No.62)	a = 6.120 Å b = 3.060 Å c = 4.560 Å
TiC	B1/ NaCl	Fm $\bar{3}$ m (No.225)	a = 4.328

1.3 Einfluss der Verstärkungsphasen auf die mechanischen Eigenschaften

Die Einlagerung keramischer harter Partikel in metallische Werkstoffe ist im allgemeinen mit einer Festigkeitssteigerung, erhöhter Härte, Zunahme der Verschleißbeständigkeit und nicht zuletzt einer verbesserten Kriechbeständigkeit bei höheren Temperaturen verbunden.

In erster Linie können die mechanischen Eigenschaften über den Volumenanteil an Verstärkungsphase gesteuert werden. Ansteigende Festigkeit und Härte durch Zugabe keramischer Stoffe ist aber durch den Verlust an Duktilität begrenzt. Der Werkstoff wird bei Überschreiten einer bestimmten Menge an spröder Zweitphase unter Belastung vollständig spröd brechen [76]. So wird zwar mit nur 5 Vol.% TiB im Zugversuch schon eine Steigerung der Streckgrenze um 60% relativ zum unverstärkten Titan erreicht, im Gegenzug aber ein drastischer Abfall der Bruchdehnung von 20,7% auf 12,5% verzeichnet (Abb. 1.4). Der E-Modul steigt

dabei um 10% [76]. Die Toleranz gegenüber Druckbelastung ist deutlich höher als gegenüber Zugbelastung, wie aus den Fließkurven für die Titankomposite mit 15 Vol.% (TiB+Ti₂C) ersichtlich (Abb. 1.5) [74]. An mit bis zu 30 Vol.% TiB verstärkten Proben wurde die Kriechbeständigkeit getestet, dabei war die Kriechrate bei einer konstanten Temperatur von 823 K um 1-2 Größenordnungen niedriger als die der unverstärkten Titanreferenz [75, 76, 106]. Als Ursache für das verbesserte Kriechverhalten wird angenommen, dass die zufällig orientierten TiB-Nadeln, die teilweise auch noch übereinander liegen, ein erhebliches Hindernis für das Wandern von Versetzungen unter Spannungen darstellen (Abb. 1.6) [106]. In Abb. 1.7 wird die Steigerung der Dauerfestigkeit von Titan mit 20 Vol.% TiB im Vergleich zu Titan technischer Reinheit gezeigt. Im Bruchbild zeigt sich bei der verstärkten Matrix eine raue Oberfläche mit Vertiefungen, die auf ein Herausziehen der TiB-Nadeln aus der Matrix schließen lassen [107]. Teilchenverstärkte Titanlegierungen besitzen neben den bisher erwähnten verbesserten mechanischen Eigenschaften ein ausreichend gutes Verschleißverhalten. Die β -Legierung Ti_{4,3}Fe₇Mo_{1,4}Al₁₄V und die $\alpha+\beta$ -Legierung TiAl₆V₄ mit unterschiedlichen Volumenanteilen an TiB wurden im Pin-on-Disc-Verfahren getestet. Die Verschleißrate der β -Legierung blieb bis 20 Vol.% TiB wesentlich höher als für TiAl₆V₄ mit gleichem TiB-Gehalt. Erst bei höherem TiB-Anteil ist die Verschleißrate ebenso niedrig (Abb. 1.8) [65]. Der Einfluss von TiB auf die Mikrostruktur von Titanlegierungen resultiert in einem um das Vielfache verminderten α -Kornwachstum [72, 108, 109]. Die Kornvergrößerung wird dabei durch Verankern der Korngrenzen an den harten Partikeln verhindert (Korngrenzenpinning). Bei Untersuchungen an verstärkten ($\alpha+\beta$)-Legierungen wurde eine Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von der Geometrie und Größe der Verstärkungsphasen festgestellt. So zeigte TiAl₆Fe₂B_{0,6} mit den größten TiB-Ausscheidungen im Vergleich zu den Legierungen mit feinkörnigem TiB, niedrigere Zugfestigkeiten und größere Duktilität bei gleichem Volumenanteil an TiB [110].

Der Festigkeitssteigerung als Folge der Versetzungsbehinderung durch die Partikel stehen die bruchfördernden Eigenschaften der Keramikpartikel gegenüber. Längliche, nadelförmige Partikel wirken sich durch ihre Kerbwirkung ungünstiger auf die Bruchfestigkeit aus als gleichachsige, globulitische Formen. Anisotrope Partikel übertragen ihre anisotropen Eigenschaften auf den gesamten Komposit, ebenso wie ihre Orientierung im Werkstoff die mögliche Belastungsrichtung ähnlich wie bei Faserverbundwerkstoffen vorgibt. Berechnungen zum Einfluss von Verstärkungs-

phasen auf das Deformationsverhalten des gesamten Komposits erfolgen über mikromechanische Modelle. Das Eshelby-Modell [111] basiert für Verbundwerkstoffe auf einem dreidimensionalen Ansatz (Elastizitätstheorie) mit ellipsoidförmigen inhomogenen Einschlüssen während das Shear-Lag-Modell [112] für kurze ausgerichtete Fasern benutzt wurde unter der Annahme, dass die Lastübertragung über Scherspannungen an der Matrix-Faser-Grenzfläche stattfindet.

Beide Modelle wurden später modifiziert. Zum Beispiel wurden im Shear-Lag-Modell zur genaueren Bestimmung von Streckgrenze und E-Modul die Spannungen an den Faserenden mitberücksichtigt, oder beim Eshelby-Modell ein endlicher Volumenanteil an Inhomogenitäten oder Einschlüssen angenommen [113, 114, 115]. Die Anwendung des Eshelby-Modells erfordert einen größeren Rechenaufwand, ist aber im Vergleich zum Shear-Lag-Modell auch zur Bestimmung thermischer Eigenschaften geeignet. Der E-Modul z. B. ist eine richtungsabhängige Größe und damit von der beim Umformen erzielten Orientierung der Hartstoffphasen, ihrem Volumenanteil und dem Verhältnis von Länge zu Durchmesser L/d (Aspect ratio) der Partikel abhängig (Gl. 1.10).

Für Verbundwerkstoffe mit ausgerichteten (z. B. durch Walzen) kurzen Fasern (z. B. TiB-Nadeln) lautet die Formel zur Berechnung des E-Moduls nach dem modifizierten Shear-Lag-Modell [113] gemäß Gl. 1.10 und Gl. 1.11:

$$E_c/E_m = (1-V_w) + V_w(E_w/E_m)[1-\tanh(x)/x] \quad (1.10)$$

$$\text{mit } x = (L/d)[(1+\nu_m)(E_w/E_m) \ln(V_w)^{-1/2}]^{-1/2} \quad (1.11)$$

E_c : E-Modul des Komposites, E_m : E-Modul der Matrix, E_w : E-Modul der Verstärkungsphase, V_w : Volumenanteil an Verstärkungsphase, ν_m : Querkontraktionszahl, L : Länge der Verstärkungsphase, d : Durchmesser der Verstärkungsphase

Einen Überblick über mechanische und physikalische Eigenschaften von TiB und TiC und anderen keramischen Verstärkungsphasen liefert Tabelle 6.

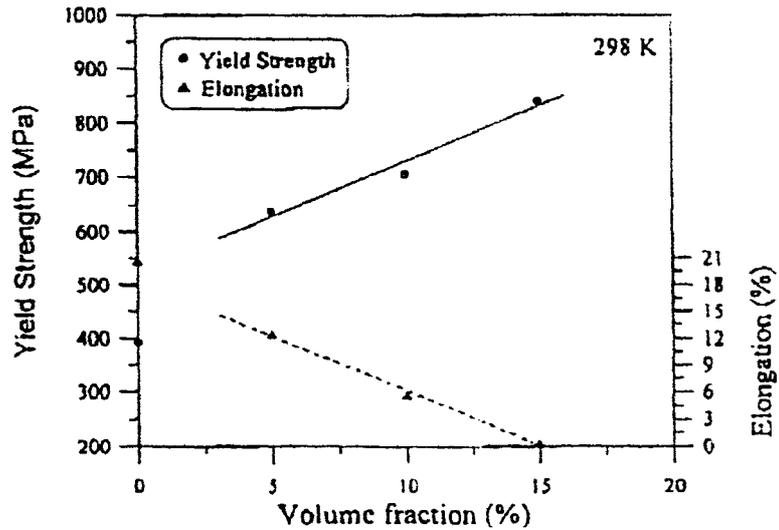


Abb. 1.4: Abhängigkeit der Streckgrenze und der Bruchdehnung vom Volumenanteil an in situ TiB [76]

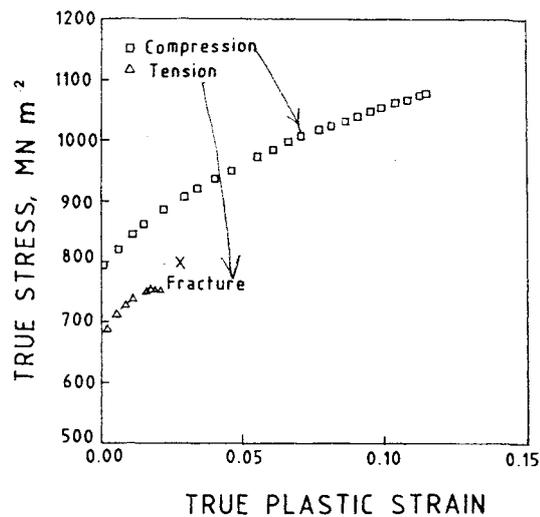


Abb. 1.5: Vergleich der wahren Spannungs-Dehnungskurven im Zug- und Druckversuch für Titan mit 15 Vol.% (TiB+Ti₂C) mit einer Dehnrates von $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [74]

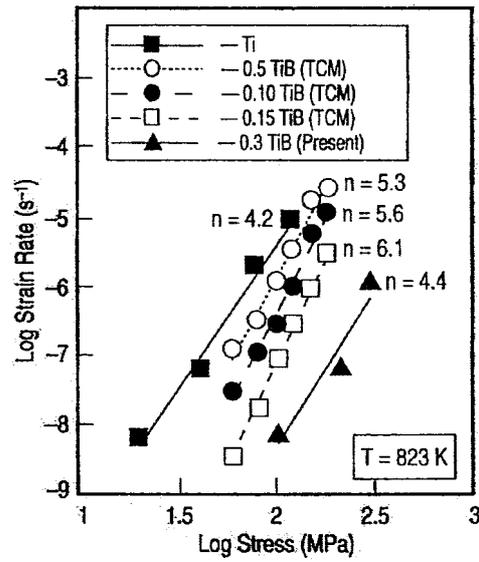


Abb. 1.6: Kriechverhalten von Ti-TiB-Werkstoffen bei 823 K mit Titan technischer Reinheit als Referenz [106]

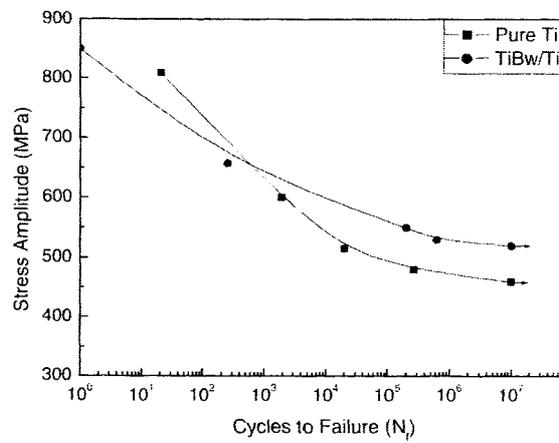


Abb. 1.7: Dauerfestigkeit von Titan und Titan mit 20 Vol.%TiB [107]

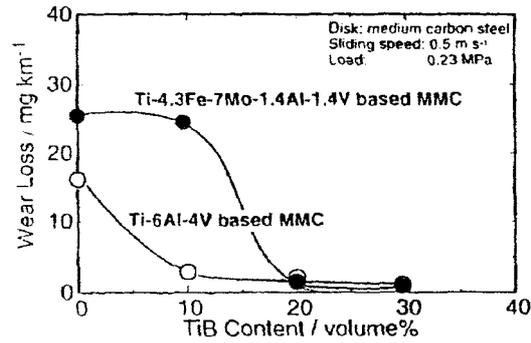


Abb. 1.8: Einfluss des TiB-Gehaltes auf die Verschleißbeständigkeit von β -Ti_{4,3}Fe₇Mo_{1,4}Al_{1,4}V und (α + β)-TiAl₆V₄ [65]

Tab.: 6: Eigenschaften häufig verwendeter Hartstoffe im Vergleich zu Titan[106]

	Dichte [g/cm ³]	Vickershärte [HV]	Schmelzpunkt [°C]	therm. Ausdehnungs- koeffizient bei RT [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	E-Modul [GPa]
Ti	4,57	150	1668	8,6	110
TiB	4,56	1800	2200	7,15	371
TiB ₂	4,52	2200	2970	6,2	540
TiC	4,92	3200	3054	7,95	450
TiN	5,43	2300	3220	9,35	390

2 Aufgabenstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung partikelverstärkter Titan-Matrix-Verbundwerkstoffe aus den Basislegierungen TiAl6Nb7 und TiNb30 im Hinblick auf den Einsatz in der Biomedizintechnik. Die als Verstärkungsphasen wirkenden Titanboride und -karbide werden mit Hilfe der am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe der Universität des Saarlandes entwickelten in situ-Methode, bei der thermodynamisch schwache Borverbindungen wie FeB, B₄C und AlB₁₂, die beim Herstellungsprozess zu thermodynamisch stabilen Ti-Boriden und Ti-Karbiden reagieren, in die metallische Matrix eingebracht.

Hochverschleißfeste Schutzschichten im mm-Bereich sollen nach der gleichen Methode mit Hilfe des Wolfram-Inertgas-Auftragsschweißens realisiert werden.

Die Anforderungen an die neu entwickelten Legierungssysteme sind neben erhöhter Verschleißbeständigkeit bei Erhalt günstiger für die jeweilige Beanspruchungsart angepasste mechanische Eigenschaften, die Gewährleistung guter Korrosionsbeständigkeit und Gewebeverträglichkeit.

Der Werkstoff soll deshalb hinsichtlich der Phasenbestandteile bzw. Mikrostruktur, dem Verschleißverhalten und den mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden. Korrosionsmessungen und Zellverträglichkeitsuntersuchungen sollen die geforderte Biokompatibilität der Werkstoffe unter Beweis stellen.

3 Herstellungs- und Untersuchungsmethoden

3.1 Probenherstellung im Lichtbogenofen

Für die Probenherstellung wurden cp-Titan, TiNb50- und TiAl6Nb7 –Stangenmaterial eingewogen. Die Legierungsadditive FeB, B₄C, AlB₁₂ standen in Pulverform (Korngrösse < 45 µm) zur Verfügung und wurden mit cp-Titanpulver zur Gewährleistung der Homogenität der Proben und um eine Pulverkontamination des Lichtbogenofens zu unterbinden zu Presslingen verarbeitet. Die Sollzusammensetzungen von 3-25 Vol.% TiB lassen sich mit Hilfe der Reaktionsgleichungen (Gl. 1.6-1.8), der Atommassen und Dichten der Reaktionspartner (Tab. 6), sowie den Formeln zur Umrechnung von Gewichtsprozent in Volumenprozent berechnen (Gl. 3.1).

$$V_A = \frac{100}{1 + \frac{G_B \rho_A}{G_A \rho_B}} \quad V_B = \frac{100}{1 + \frac{G_A \rho_B}{G_B \rho_A}} \quad (3.1)$$

Danach folgt, dass 1 Gew.% Bor in 100g TiNb30 zu 6,33 Vol.% TiB und in 100g TiAl6Nb7 zu 5,51 Vol.% TiB reagiert. Alle Einwaagen basieren auf diesen Berechnungen. In Tabelle 7 und 8 sind die Zusammensetzungen einiger schmelzmetallurgisch hergestellten, in dieser Arbeit verwendeten Legierungen aufgeführt.

Tab. 7: MMCs auf TiNb30-Basis

Probe	Ti [Gew.-%]	Nb [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
TiNb30+FeB (5 Vol.-% TiB)	68,96	26,79		3,46	0,79	
TiNb30+FeB (10 Vol.-% TiB)	67,94	23,58		6,9	1,58	
TiNb30+FeB (15 Vol.-% TiB)	66,9	20,36		10,37	2,37	
TiNb30+FeB (20 Vol.-% TiB)	65,87	17,15		13,82	3,16	
TiNb30+FeB (25 Vol.-% TiB)	64,83	13,94		17,28	3,95	
TiNb30+B ₄ C (5 Vol.-% TiB)	70,6	28,39			0,79	0,22
TiNb30+B ₄ C (10 Vol.-% TiB)	71,21	26,77			1,58	0,44
TiNb30+B ₄ C (15 Vol.-% TiB)	71,81	25,16			2,37	0,66
TiNb30+B ₄ C (20 Vol.-% TiB)	72,42	23,54			3,16	0,88
TiNb30+B ₄ C (25 Vol.-% TiB)	73,02	21,93			3,95	1,1
TiNb30+AIB ₁₂ (5 Vol.-% TiB)	70,39	28,66	0,16		0,79	
TiNb30+AIB ₁₂ (10 Vol.-% TiB)	70,76	27,33	0,33		1,58	
TiNb30+AIB ₁₂ (15 Vol.-% TiB)	71,15	25,99	0,49		2,37	
TiNb30+AIB ₁₂ (20 Vol.-% TiB)	71,52	24,66	0,66		3,16	
TiNb30+AIB ₁₂ (25 Vol.-% TiB)	71,91	23,32	0,82		3,95	

Tab. 8: MMCs auf TiAl6Nb7-Basis

Probe	Ti [Gew.-%]	Nb [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C [Gew.-%]
TiAl6Nb7+FeB (5 Vol.-% TiB)	82,12	7	6	3,97	0,91	
TiAl6Nb7+FeB (10 Vol.-% TiB)	77,24	7	6	7,95	1,82	
TiNb30+FeB (15 Vol.-% TiB)	72,36	7	6	11,92	2,72	
TiAl6Nb7+FeB (20 Vol.-% TiB)	67,48	7	6	15,89	3,63	
TiAl6Nb7+FeB (25 Vol.-% TiB)	62,59	7	6	19,87	4,54	
TiAl6Nb7+B ₄ C (5 Vol.-% TiB)	85,84	7	6		0,91	0,25
TiAl6Nb7+B ₄ C (10 Vol.-% TiB)	84,68	7	6		1,82	0,5
TiAl6Nb7+B ₄ C (15 Vol.-% TiB)	83,52	7	6		2,72	0,76
TiAl6Nb7+B ₄ C (20 Vol.-% TiB)	82,36	7	6		3,63	1,01
TiAl6Nb7+B ₄ C (25 Vol.-% TiB)	81,2	7	6		4,54	1,26
TiAl6Nb7+AlB ₁₂ (5 Vol.-% TiB)	85,9	7	6,19		0,91	
TiAl6Nb7+AlB ₁₂ (10 Vol.-% TiB)	84,80	7	6,38		1,82	
TiAl6Nb7+AlB ₁₂ (15 Vol.-% TiB)	83,71	7	6,57		2,72	
TiAl6Nb7+AlB ₁₂ (20 Vol.-% TiB)	82,61	7	6,76		3,63	
TiAl6Nb7+AlB ₁₂ (25 Vol.-% TiB)	81,52	7	6,94		4,54	

Für das Erschmelzen der Legierungen mit entsprechenden Volumenanteilen an Verstärkungsphase wurde ein Lichtbogenofen benutzt, dessen Aufbau in Abb. 3.1 schematisch wiedergegeben ist.

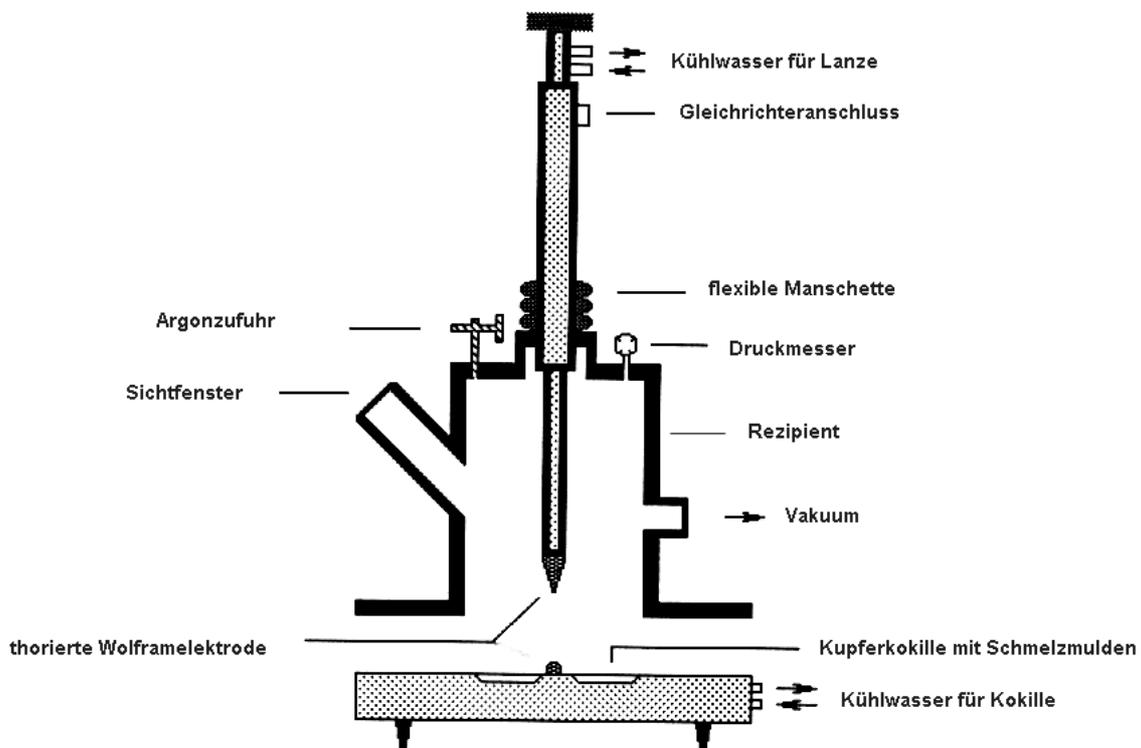


Abb. 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Lichtbogenofens

Das mit Ethanol gereinigte Schmelzgut wird in den dafür vorgesehenen Vertiefungen des wassergekühlten Kupferbodens aufgeschichtet. Anschließend wird der Ofen mehrmals evakuiert und im Wechsel mit Argongas geflutet. Nach dem Aufschmelzen eines Titangetters zur Beseitigung von Restsauerstoff werden unter Schutzgasatmosphäre (Argon der Güte 4.8, Druck ca. 500-600 mbar) die Proben in Knopfform erschmolzen. Der Lichtbogen wird unter Verwendung eines Gleichrichters (Elektrodenspannung 32 V, maximale Leistung 13 kW) erzeugt und durch Kontakt der Wolframspitze mit der Kokille gezündet. Die Schmelzknöpfe wurden zur Homogenisierung etwa 5-6 mal umgeschmolzen und nach jedem Schmelzgang gewendet. Das Gewicht pro Knopf lag bei 25-40 g. Für Härtemessungen, metallographische, röntgenographische und Pin-on-Disc-Untersuchungen konnten die Knöpfe direkt verwendet werden. Die Herstellung von Umlaufbiege- Dreipunktbiege- und Korrosionsproben erforderte eine zigarrenförmige

Probengeometrie, daher wurden die vorgefertigten Knöpfe in einer im Kupferboden des Lichtbogenofens befindlichen zigarrenförmigen Schmelzmulde (Durchmesser 12 mm) oder einer Kupferkokille mit größerem Durchmesser (20 mm), umgeschmolzen. Die zigarrenförmigen Rohlinge wurden unter Vakuum bei 1000°C 12 h homogenisiert und anschließend durch Kaliberwalzen bei 950°C warmumgeformt, um mit dem Ausheilen von durch Gitterfehler hervorgerufene Spannungen, dem Verschweißen von Restporositäten und der uniaxialen Ausrichtung der Verstärkungsphasen in Walzrichtung, bessere mechanische Eigenschaften zu erzielen.

3.2 Auftragen von verschleißbeständigen Schichten mit Hilfe des Wolfram-Inertgas-Schweißens (WIG-Verfahren)

Beim WIG-Auftragsschweißen wird zwischen einer nicht abschmelzenden Wolframelektrode und dem Werkstück ein Lichtbogen gezündet, wobei Elektrode und Schmelzbad von inertem Schutzgas z. B. Argon umspült werden. Das WIG-Verfahren eignet sich deshalb auch für reaktive Werkstoffe wie Titan und Titanlegierungen. Die Zufuhr eines Zusatzwerkstoffes kann seitlich durch den Schutzschleier in den Lichtbogenofen erfolgen. Für das Aufbringen verschleißbeständiger Schichten mit dem WIG-Auftragsschweißen (Abb. 3.2) (DIN 1910) wurde ein Titanrohr mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm benutzt, mit Pulvermischungen aus borhaltigen Substanzen und Titanlegierungen gefüllt und anschließend durch Rundhämmern verdichtet. Der Enddurchmesser betrug ca. 2 mm. Tabelle 9 zeigt eine Liste der in der Arbeit beschriebenen auftragsgeschweißten Proben unter Angabe der Pulverzusammensetzungen, der verwendeten Substrate und der Volumenanteile an Verstärkungsphase, unter Berücksichtigung der Verdünnung des Füllpulvers durch das Titanrohr, das mit aufgeschmolzen wird.

Die oberflächennahe Randschicht des Substrates wird beim Auftragsschweißen angeschmolzen und der Schweißzusatzstoff schmilzt, wobei die in situ-Reaktion des Titans mit dem Bor zur keramischen Verbindung TiB oder TiC erfolgt, mit dem Ziel einer möglichst geringen Vermischung des Schweißgutes mit dem Grundwerkstoff.

Als Substrat dienen TiNb30 und TiAl6Nb7. Die Schweißparameter betragen 12 V und 175 A. Der Werkstoff unterliegt beim Schweißprozess einer hohen thermischen Belastung. Der Temperaturverlauf ist durch lokale Überhitzung des Materials und hohe Abkühlgeschwindigkeiten gekennzeichnet, die Gefügeumwandlungen verursachen. Demzufolge unterteilt man das durch Wärmeeinfluss modifizierte Werkstück in verschiedene Zonen (Abb. 3.3).

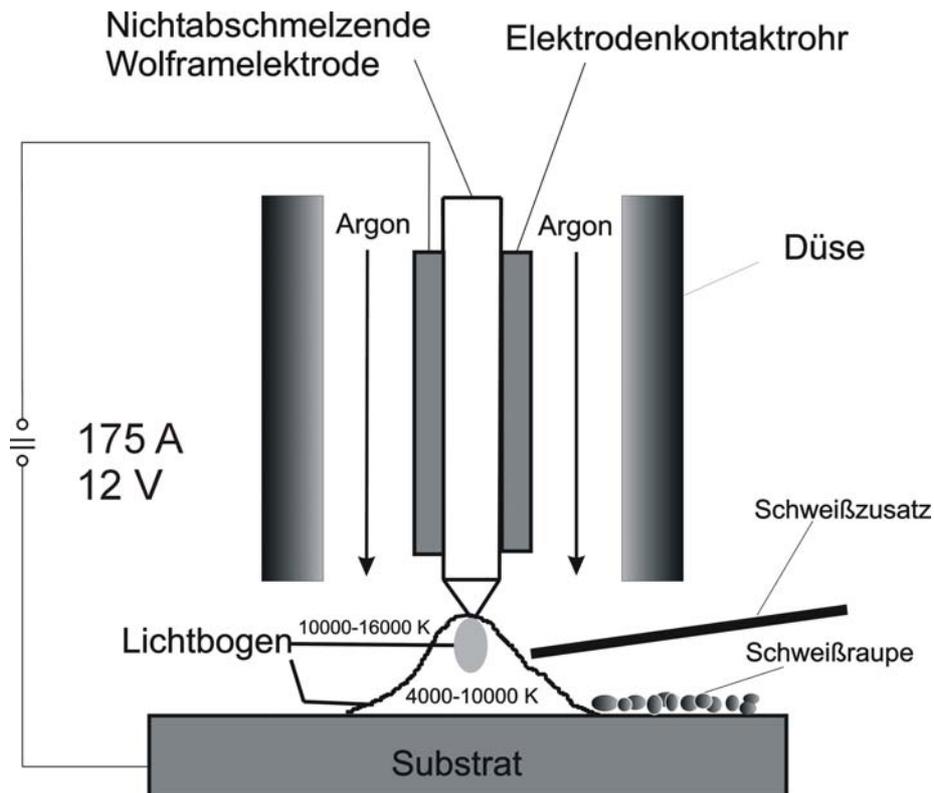


Abb. 3.2: WIG-Auftragsschweißen unter Schutzgasatmosphäre

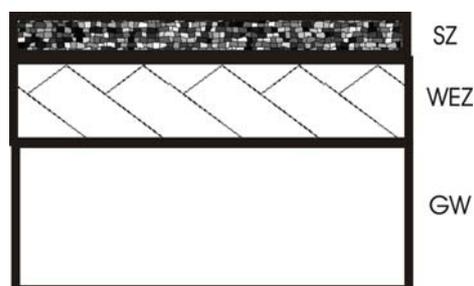


Abb. 3.3: Schnittbild einer auftragsgeschweißten Probe

SZ Schmelzzone, WEZ Wärmeeinflusszone, GW Grundwerkstoff

Die eingebrachte Wärmemenge Q hängt von Schweißspannung U_s , Stromstärke i und der Relativbewegung bzw. Schweißgeschwindigkeit $v = L/t$.

Gemäß Gl. 3.2 gilt:

$$Q = E_S \cdot \eta \quad \text{wobei} \quad E_S = (U_s \cdot i)/v \quad (3.2)$$

Bezieht man die elektrische Arbeit auf die geschweißte Länge L so spricht man von der Streckenenergie E_S . Aus Gl. 3.2 ist direkt ersichtlich, dass mit langsamer Schweißgeschwindigkeit eine erhöhte Wärmezufuhr und damit verminderte Abkühlgeschwindigkeit resultiert. Daraus folgt, dass die Gefügeausbildung des Werkstoffes beim Beschichten über einzelne Schweißparameter gesteuert werden kann. Der Lichtbogenwirkungsgrad η berücksichtigt Wärmeverluste, die aufgrund der Wärmetransportphänomene wie Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Konvektion entstehen [116].

Tab. 9: Zusammensetzung auftragsgeschweißter Proben

Zusammensetzung Füllpulver	Substrat	Anteil an Verstärkungsphase	Abbildung	Bemerkungen
Ti+25 Gew.% FeB	TiAl6Nb7	ca. 13 Vol.% TiB	Abb. 4.13, Abb. 4.14, Abb. 4.15	1.) Titanrohr mit borhaltiger Pulver- füllung
TiNb30+50 Gew.% FeB	TiAl6Nb7	ca 30 Vol.% TiB	Abb. 4.16, Abb. 4.18,	2.) Verdichten durch Rundhämmern
TiAl6Nb7+25 Gew.% FeB	TiNb30	ca 13 Vol.% TiB	Abb. 4.17a	3.) Schweißen mit 12 V und 175 A
TiNb30+25 Gew.% B ₄ C	TiNb30	ca 55 Vol.% TiB ca 13 Vol.% TiC	Abb. 4.17b	
TiAl6Nb7+25 Gew.% B ₄ C	TiAl6Nb7	ca 45 Vol.% TiB ca 10,5 Vol.% TiC	Abb. 4.18b, Abb. 4.20, Abb. 4.23a und b	
TiNb30+50 Gew.% FeB	TiNb30	ca. 30 Vol.% TiB	Abb. 4.28	
TiNb30+12,5 Gew.% B ₄ C	TiNb30	ca. 27,5 Vol.% TiB ca. 6,5 Vol.% TiC	Abb. 4.28	
TiNb30+10,5 Gew.% AlB ₁₂	TiNb30	ca. 23,5 Vol.% TiB	Abb. 4.28	

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 Metallographische Präparation und Gefügeanalyse

Für die licht- und elektronenmikroskopische Gefügebeurteilung wurden die borid- und karbidverstärkten Proben entweder mit einer Diamanttrennscheibe durchtrennt oder wegen ihrer sehr hohen Härte am Stück in Epoxidharz eingebettet und anschließend geschliffen und poliert. Um beim Schleifen einen höheren Abtrag zu erzielen, musste bei sehr harten Proben zuerst mit diamantbesetzten Schleifscheiben (80er Körnung) gearbeitet werden. Anschließend erfolgte der Planschliff mit SiC-Schleifpapier der Körnungen 80-2500. Die nachfolgenden Polierschritte wurden je nach Oberflächenzustand der Proben mit einer diamanthaltigen Suspension (15 µm, 6 µm, 3 µm und 1 µm) und zuletzt mit einer SiO₂-haltigen Poliersuspension (Final) behandelt. Um das Gefüge für die optische Analyse besser darzustellen, wurde ein herkömmliches Titanätzmittel mit der Zusammensetzung 96 ml H₂O, 2 ml HNO₃, 2 ml HF verwendet. Die Gefügaufnahmen erfolgten an einem Auflichtmikroskop der Fa. Olympus (BHM Universal Serie), das mit einer Farb - bzw. Schwarz-Weiß-Videokamera ausgerüstet ist und die Schliffbilder digital auf einen PC überträgt. Mit Hilfe der installierten Bildanalysesoftware Quantimet 500 MC der Fa. Leica lassen sich die Bilder speichern und quantitativ auswerten.

3.3.2 Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen

Das Rasterelektronenmikroskop entspricht im Abbildungsverfahren dem klassischen Auflichtmikroskop, besitzt aber ein besseres Auflösungsvermögen und höhere Tiefenschärfe. Im technischen Aufbau besteht es aus einer Vakuumprobenkammer mit angebauter Elektronensäule. Mit dem Filament (Wolfram-Draht, LaB₆-Spitze, Feldemissionskathode) werden im Wehneltzylinder die Elektronen erzeugt, durch Anlegen einer Hochspannung (ca. 30 KV) in die Elektronensäule beschleunigt und anschließend mittels elektrischer und magnetischer Felder auf die Probe fokussiert.

Die Bildauflösung ist dabei abhängig vom Durchmesser des Elektronenstrahls, die Tiefenschärfe wird bestimmt durch die Größe der Aperturblende und den Arbeitsabstand. Ein Scangenerator bewegt den feingebündelten Elektronenstrahl zeilenförmig über die Probe („rastern“). Die bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie entstehenden Signale werden über geeignete Detektoren aufgenommen, verstärkt und über eine Videoverarbeitung am Bildschirm dargestellt. Die Vielzahl der vom Primärelektronenstrahl in der Probe hervorgerufenen Reaktionen werden allgemein über die Wechselwirkungskeule dargestellt [117]. In der vorliegenden Arbeit wurden für die REM-Bildaufnahmen die Rückstreuielektronen (BSE, einige μm Austrittstiefe) zur Abbildung des Ordnungszahlkontrastes benutzt, um die Phasen im Gefüge besser unterscheiden zu können. Es erscheinen zum Beispiel die Phasen aus Elementen geringerer Ordnungszahl wie TiB und TiC dunkel und die Metallmatrix (TiAl₆Nb₇, TiNb₃₀) heller. Die Abbildungen im Topographiemodus (Sekundärelektronen SE, einige nm Austrittstiefe) erlauben die bessere Darstellung von Oberflächenstrukturen wie Bruchflächen und Verschleißspuren. Der Austritt charakteristischer Röntgenstrahlung wurde zur qualitativen Elementanalyse (EDX, energiedispersive Mikroanalyse) herangezogen. Eine Quantifizierung ist nicht sinnvoll, da der Nachweis leichterer Elemente wie z. B Kohlenstoff nur bei hohen Konzentrationen möglich ist.

Um die Phasen der untersuchten Legierungen mit ihren entsprechenden Gitterparametern nachweisen zu können, ist eine Phasenidentifizierung mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie notwendig. Die Messungen zur Aufnahme der Beugungsdiagramme wurden an einem θ - 2θ -Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt (Abb. 3.4) [118]. Bei diesem Verfahren befindet sich die ebene Probe in der Mitte des Messkreises und wird um eine Achse senkrecht zur reflektierenden Netzebene gedreht, während sich gleichzeitig der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit mitbewegt. Die Beugung der einfallenden Röntgenstrahlung erfolgt an den Netzebenen der vielkristallinen Probe über die Bragg'sche Gleichung (Gl. 3.3) und ist Voraussetzung für das Auftreten konstruktiver Interferenz (Bragg-Reflex) bei elastischer Streuung am Kristallgitter. Das Auftreten der Interferenzmaxima bei bestimmten 2θ -Werten ist abhängig von der jeweiligen Symmetrie des Gitters und den Auslöschungsgesetzen.

$$2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda \quad n = 0,1,2\dots \quad (3.3)$$

d_{hkl} : Netzebenenabstand, ϑ : Glanzwinkel, λ : Wellenlänge

Ein Röntgenbeugungsdiagramm liefert einen Satz von Bragg-Reflexen (d-Werte und relative Intensitäten), der charakteristisch für die gemessene Phase ist. Die Indizierung der Reflexe erfolgt über einen Vergleich der Messdaten mit Datenbanken (JCPDS/ Joint Committee on Powder Diffraction Standards oder ICDD/ International Centre for Diffraction Data).

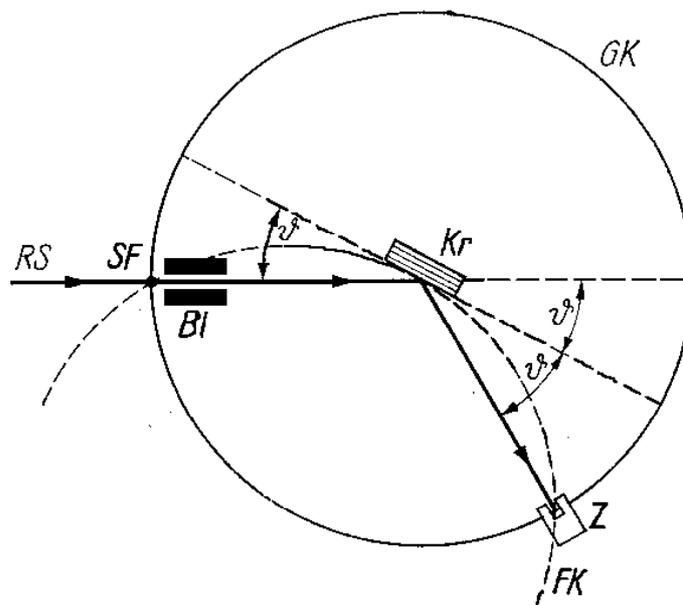


Abb. 3.4: Fokussierungsprinzip nach Bragg-Brentano [118]

SF Strichfokus der Röntgenröhre; Bl Blende; Kr Kristall; Z Zählrohr;
 ϑ Glanzwinkel; GK Goniometerkreis; FK Fokussierungskreis

3.3.3 Verschleißmessungen

Die Verschleißmessungen wurden durchgeführt, um das Verschleißverhalten von TiNb30 und TiAl6Nb7 mit Hartstoffen auf TiB- und TiC-Basis als Funktion des Volumenanteils der entsprechenden Verstärkungsphase zu bestimmen.

Es wurden zwei Prüfverfahren (Pin-on-Disc- und Wälzreibversuch) angewendet, die sich bezüglich des Einsatzes der Titan-Matrix-Verbundwerkstoffe als verschleißbeständige, biokompatible Werkstoffe ergänzen sollten. Die jeweiligen Versuchsparameter sind in Tabelle 10 aufgeführt. Des Weiteren wurde die im Verlauf der Pin-on-Disc-Messung auftretende Abnahme der Hertz'schen Pressung ermittelt.

Tab. 10: Versuchsparameter zu den Verschleißmessungen

Parameter	Pin-on-Disc-Verfahren	Wälzreib-Verfahren
Belastung	F = 2 N	F = 50 N
Bewegungsart	Gleiten	Wälzen
Bewegungsablauf	kontinuierlich	kontinuierlich
Verschleißweg	1000 m	1000 m
Geschwindigkeit	10 cm/s oder 2 cm/s	94,3 cm/s
Werkstoffpaarung	Legierung/100Cr6	Legierung/TiFeB15 Legierung/CK45 Legierung/ CK45 gehärtet
Geometrie	Scheibe/Pin	Scheibe/Scheibe
Schmiermittel	schmiermittelfrei	Schmiermittelfrei und mit Kochsalzlösung (0,9%, pH 7,4)
Umgebung	Raumluft 23°C, Luftfeuchtigkeit 30-40%	Raumluft 20° C Luftfeuchtigkeit 30-40%

Pin-on-Disc- Verfahren

Das Reibungs- und Verschleißverhalten der partikelverstärkten Titanlegierungen wurde u. a. mit einem Pin-on-Disc-Tribometer nach DIN 50324 [119] der Fa. CSEM SA untersucht (Abb. 3.5). Dabei wurde ein Prüfkörper (gehärtete 100Cr6-Stahlkugel, 4 mm Durchmesser) mit definierter Normalkraft F_N entlang einer Kreisbahn auf der Probe bewegt. Alle Versuchsdurchläufe erfolgten ohne Schmiermittel bei einer Luftfeuchtigkeit von 20-30%. Die polierten Proben verblieben für die Messung aus Gründen der Probenhaltergeometrie des Tribometers in ihrer Einbettmasse (Abb. 3.5). Die Normalkraft betrug 2 N, der Verschleißweg 1000 m, die Probe rotierte mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/s oder mit 2 cm/s gegenüber dem Pin. Die geringere Geschwindigkeit war bei Proben mit unebener Oberfläche (Poren, überstehende TiB-Partikel) notwendig, da die Messung aus sicherheitstechnischen Gründen sonst automatisch unterbrochen wurde. Über eine anschließende profilometrische Vermessung der Verschleißspur (Abb. 3.6) und der Mittelung von je vier Einzelmessungen wurde die Verschleißintensität k (spezifische Verschleißrate) der Probe ermittelt gemäß Gl. 3.4:

$$k = \frac{W_V}{F_N \cdot s} \quad \text{mit} \quad W_V = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot W_q \quad (3.4)$$

W_V : Verschleißvolumen, s : Gleitweg, F_N : Normalkraft, W_q : mittlere Querschnittsfläche der Verschleißspur, r : Radius der Verschleißspur

Der Abtrag des kugelförmigen Gegenkörpers berechnet sich aus der Formel für das Volumen eines Kugelsegmentes nach Gl. 3.5 und Gl. 3.6:

$$W_{V,Kugel} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h^2 \cdot (3R_K - h) \quad (3.5)$$

$$\text{wobei} \quad h = R_K - \sqrt{R_K^2 - \frac{d_1^2 \cdot d_2^2}{4}} \quad (3.6)$$

R_K : Kugelradius, d : Durchmesser der Kugelverschleißfläche

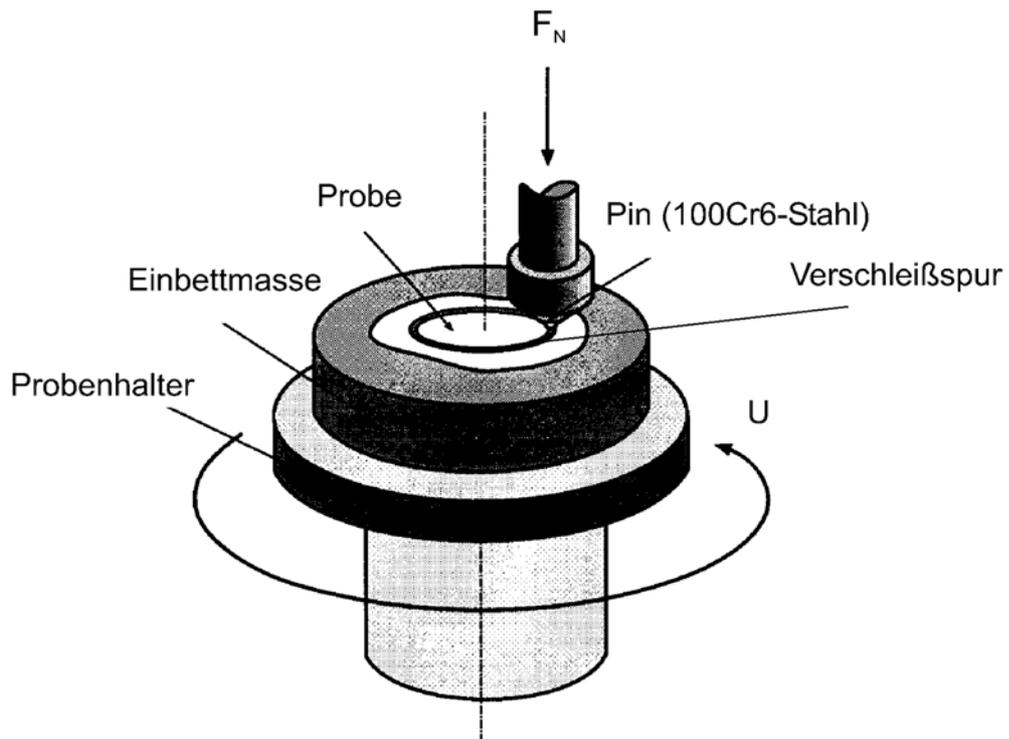


Abb. 3.5: Pin-on- Disc- Verschleißmessung [32]

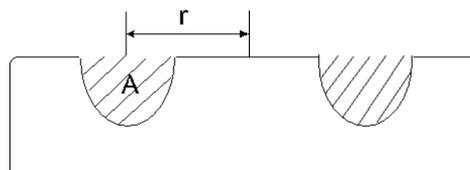


Abb. 3.6: Verschleißspur im Profil

Um Aussagen über die Art tribologischer Beanspruchung zu gewinnen, wurden die Verschleißspuren am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Der Reibbeiwert (Gl. 3.7) wurde während der gesamten Versuchsdauer mitgemessen. Der Interpretation der Einlaufphasen im Verschleißtest liegen viele komplexe Mechanismen zugrunde. Dennoch gibt die Analyse des Einlaufverhaltens einer

Werkstoffpaarung Aufschluss über mögliche chemische und physikalische Prozesse während des Festkörperkontaktes zu Beginn der Messung, die Einfluss auf den weiteren Verlauf des Reibbeiwertes nehmen können. Die verschiedenen Einlaufkurven können nach ihrem Erscheinungsbild klassifiziert werden [120, 121, 122].

$$\text{Reibbeiwert } \mu = F_R/F_N \quad (3.7)$$

F_R : Reibungskraft, F_N : Normalkraft

Wälzreibverschleiss

Im Hinblick auf biomedizinische Anwendung (künstliche Gelenke) ist die Verschleißbeständigkeit der hergestellten Legierungen im Wälzreibverschleißtest untersucht worden. Das Wälzen entspricht einer Beanspruchungsart, bei der dem reinen Rollen ein Gleitanteil (Schlupf) überlagert ist. Die Tests wurden an einem Zwei-Scheiben-Tribometer durchgeführt, dessen obere Welle fixiert war, so dass nur der Gegenkörper rotierte. Über einen Integriermechanismus wird die vom Gegenkörper während einer Umdrehung geleistete Arbeit W_R gemessen und daraus das mittlere Drehmoment bestimmt gemäß Gl. 3.8 und Gl. 3.9:

$$W_R = F_R \cdot 2 \pi r \quad (3.8)$$

$$M = F_R \cdot r \quad (3.9)$$

Der Reibbeiwert μ errechnet sich dann mit Hilfe von Gl. 3.7 zu

$$\mu = \frac{M}{F_N \cdot r} \quad (3.10)$$

Die Wälzreibprüfung für die verschiedenen Titanlegierungen wurde sowohl im Trockenlauf als auch unter physiologischer Kochsalzlösung (0,9% NaCl, pH 7,4) durchgeführt, wobei der Gegenkörper am unteren Rand in einen mit der Kochsalzlösung gefüllten Behälter eingetaucht war und bei jeder Umdrehung die Kontaktfläche zwischen Probe und Gegenkörper benetzte (Abb. 3.7).

Die Verschleißrate wurde im Anschluss an die Versuche durch Wiegen des Proben- und des Gegenkörpers bestimmt.

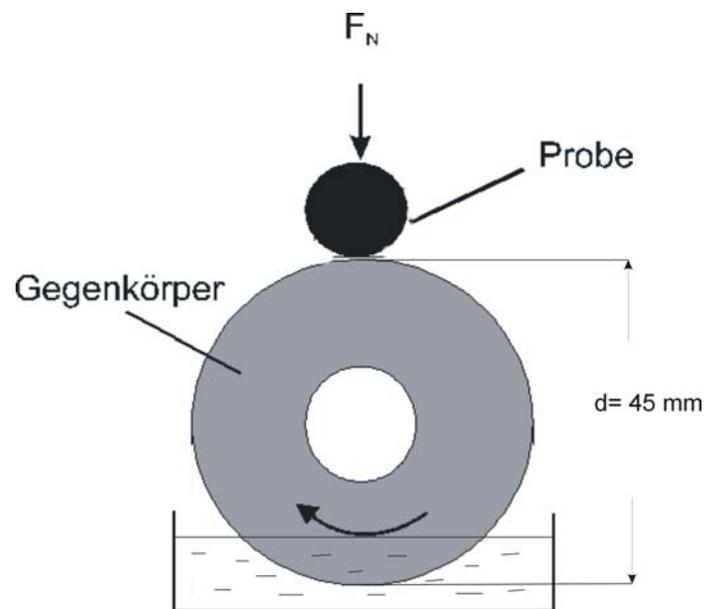


Abb. 3.7: Geometrie der Werkstoffpaarung beim Wälzreibverschleißtest

3.3.4 Korrosionsmessungen

Als Korrosion bezeichnet man den Werkstoffabtrag durch elektrochemische Vorgänge bei Anwesenheit eines aggressiven Mediums. Der Korrosionsvorgang kann dabei unterschiedlicher Natur z. B. Kontaktkorrosion, Spaltkorrosion oder allgemeine Korrosion (gleichmäßiger Abtrag) sein. Titanwerkstoffe gelten im Körpermilieu als äußerst korrosionsbeständig, obwohl sich eine, wenn auch in geringem Umfang, allgemeine Korrosion nicht vermeiden lässt. Da das Korrosionsverhalten der hergestellten Komposite nicht bekannt war, sollte es im Vergleich zu unverstärkten Titanlegierungen überprüft werden. Der Aufbau zur Messung der Korrosionsbeständigkeit mit Hilfe von Stromdichte-Potential-Kurven besteht aus den elektrochemischen Systemen Arbeitselektrode/ Elektrolyt und

Gegenelektrode/Elektrolyt, an denen anodische und kathodische Teilreaktionen ablaufen (Abb. 3.8). Der Versuch entspricht dem Prinzip der heterogenen Mischelektrode. Eine in gesättigte KCl-Lösung getauchte Argenthal-Elektrode (Ag/AgCl) (Elektrode 2.Art) diente als Messelektrode (Referenz) mit einem Standardelektroden-Potential von +207 mV gegenüber Normalwasserstoffpotential (0,0 V). Die Arbeitselektrode (Probe) und die Gegenelektrode (Platin) sind in ein mit physiologischer Kochsalzlösung (0,9% NaCl, pH 7,4) gefülltes Gefäß getaucht. Die Kopplung der beiden Elektrodengefäße erfolgt über eine Haber-Luggin-Kapillare (Stromschlüssel), die ebenfalls mit der gleichen NaCl-Lösung gefüllt ist und möglichst dicht bis an die korrodierende Probe herangeführt wird. Für die potentiostatisch kontrollierte Messung der Strom-Dichte-Potentialkurven wurde zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eine Spannungsquelle, ein Potentiometer und ein Amperemeter geschaltet. Ein Voltmeter befand sich zwischen Referenz- und Arbeitselektrode. Die Regelung der Spannung erfolgte über den Potentiostat für alle Messungen in einem Bereich von -1000 und +3500 mV mit einer Scanrate von 0,1 mV/s. Der zu jedem Spannungswert zugehörige Stromwert wurde als Wertepaar von einem PC erfasst. Mit Hilfe der Probenfläche wurde die Stromdichte berechnet. Mit der Darstellung als Strom-Dichte-Potentialkurven dient dieses Messverfahren zur schnellen und vergleichenden Bewertung der jeweiligen Legierungen bezüglich ihres Korrosionsverhaltens.

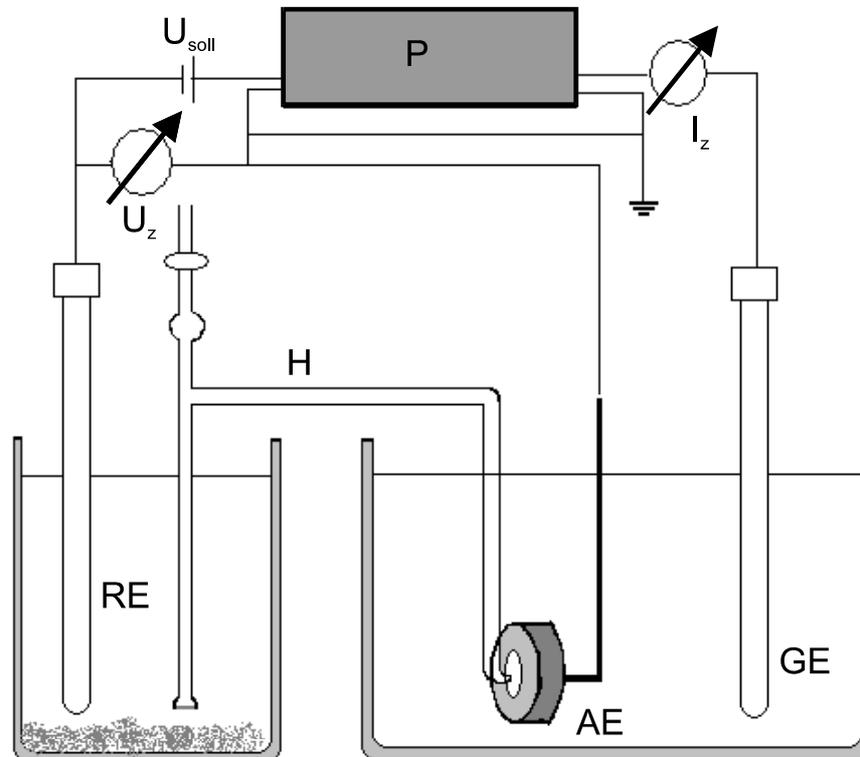


Abb. 3.8: Versuchsaufbau zur Messung des Korrosionsverhaltens

P Potentiostat; H Haber-Luggin- Kapillare; RE Referenzelektrode;
 AE Arbeitselektrode; GE Gegenelektrode; U_{Soll} Sollspannung;
 U_z Zellenspannung; I_z Zellenstrom

Der Polarisationswiderstand ergibt sich aus der Steigung der Stromdichte-Potentialkurve im Passivbereich. Die Werte für Ruhepotential U_R , Passivstromdichte I_P (bei 400 mV), Polarisationswiderstand R_P , Lochfraßpotential U_{LF} , Repassivierungspotential U_P und Durchbruchpotential U_D wurden aus der halblogarithmische Darstellung ($\log I$ - U -Diagramm Abb. 3.9) der gemessenen Stromdichte-Potentialkurven bestimmt. Die Korrosionsstromdichte I_K als Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls der Arbeitselektrode wird dabei durch graphische Extrapolation der Tafelgeraden (Abb. 3.10) zum Ruhepotential U_R (außenstromloser Zustand) für hinreichend große Werte der Polarisierung ($U \gg U_R$), ermittelt.

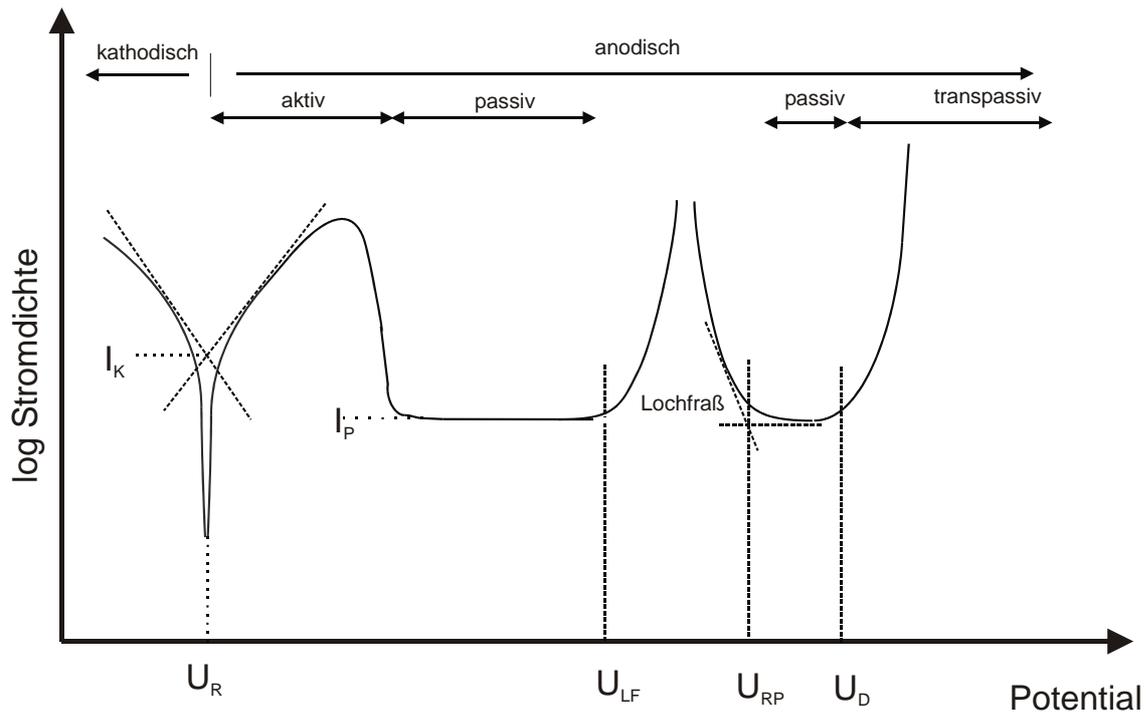


Abb. 3.9: Schema der Stromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls

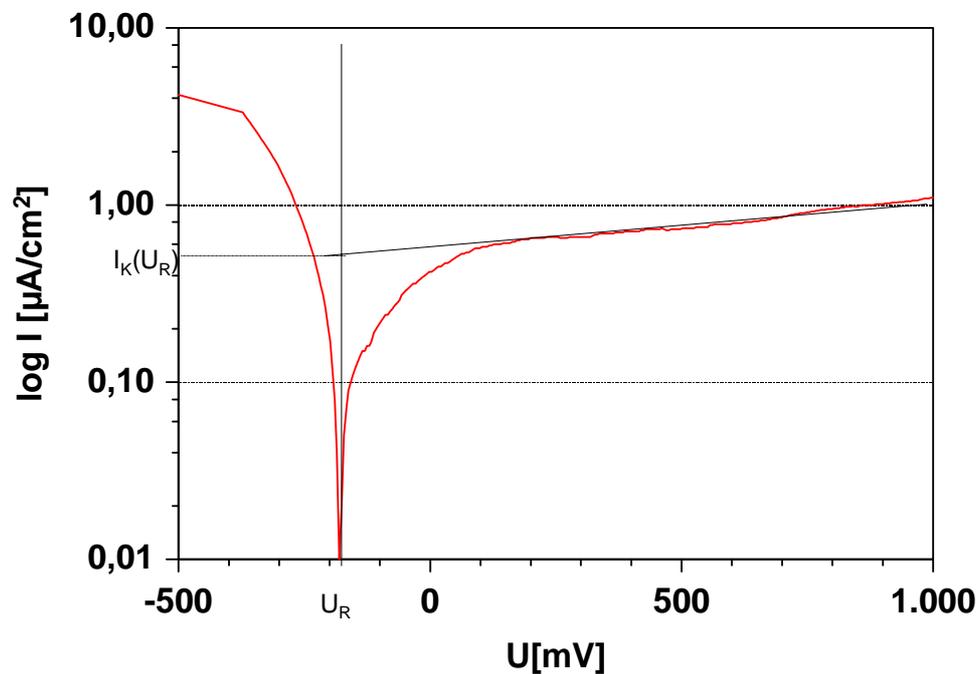


Abb. 3.10: Logarithmische Darstellung der Stromdichte-Potentialkurve zur Abschätzung der Korrosionsstromdichte I_K am Ruhepotential U_R (hier TiAl6Nb7+B₄C / 5 Vol.% TiB)

3.3.5 Ermittlung mechanischer und physikalischer Eigenschaften

Die im Lichtbogenofen erschmolzenen Legierungen für die Dreipunktbiege-, Umlaufbiege- und Korrosionsversuche in Form von zigarrenförmigen Proben wurden im Vakuum (10^{-6} mbar) bei 1000°C über 12 h wärmebehandelt (homogenisiert) und anschließend durch Kaliberwalzen bei 950°C warmumgeformt (Umformgrad 60-80%). Die jeweils benötigte Probengeometrie wurde durch spanende Bearbeitung hergestellt.

Härtemessung

Die Härtemessungen erfolgte an polierten Proben im Gusszustand. Die Bestimmung der Härte in Abhängigkeit vom Gehalt an keramischen Phasen in der metallischen Matrix wurde als Makrohärtemessung mit dem Härteprüfverfahren nach Vickers (HV 30) an einer Prüfmaschine der Fa. Wolpert durchgeführt. Unter einer Prüfkraft von 294,3 N und einer Einwirkzeit von 30 s, wurde für jede Probe über 6 Eindrücke gemittelt. Zusätzlich wurden Härtemessungen an mit Eisen legiertem TiNb30 und TiAl6Nb7 durchgeführt, um die durch Zugabe von FeB verursachte Matrixhärtung nachzuweisen.

Dreipunktbiegeversuch

Der hohe Anteil an keramischer Verstärkungsphase in den erschmolzenen Titanlegierungen ist verantwortlich für das spröde Verhalten dieser Materialien. Aufgrund der erschwerten Verformbarkeit von Werkstoffen mit eingelagerter Hartphase, ist die Ermittlung genauer mechanischer Kennwerte im Zugversuch schwierig. Der Biegeversuch eignet sich daher besser für die Untersuchung spröder Werkstoffe. Die Messungen mit der Versuchsanordnung des Dreipunktbiegeversuchs (Abb. 3.11) wurde in Anlehnung an die Norm zur Prüfung von Grauguss (DIN 50110) [123] durchgeführt.

Alle Proben waren zylindrisch mit einem Durchmesser $d = 8$ mm. Die Stützweite L betrug 86 mm und Traversengeschwindigkeit v war 0,1 mm/min.

Die Messungen fanden an einer Universalprüfmaschine der Fa. Shimadzu statt. Mit Hilfe eines hochauflösenden Videoextensometers (CCD-Kamera + PC-gestützter Videoprozessor) wurde die Durchbiegung f der Probe gemessen. Die optische Erfassung der Durchbiegung in Abhängigkeit von der Belastung wird dabei am PC als Kraft-Durchbiegungs-Kurve graphisch dargestellt.

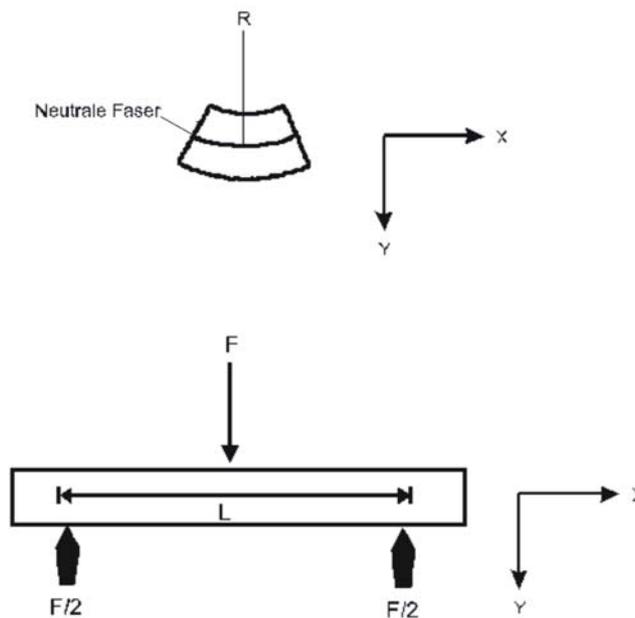


Abb. 3.11: geometrische Verhältnisse im Dreipunktbiegeversuch

Die Beziehung zwischen der im Versuch wirkenden Kraft und der daraus resultierenden Durchbiegung soll im Folgenden für den linear-elastischen Fall betrachtet werden:

Die Dehnung der Faser an der Stelle y ist gemäß Gl. 3.11:

$$\varepsilon_x(y) = \frac{y}{R_F(x)} \quad (3.11)$$

y : Abstand der neutralen Faser vom Rand

R_F : Krümmungsradius der neutralen Faser

woraus aus dem Hookeschen Gesetz $\sigma = \varepsilon E$ für die Spannung gemäß Gl. 3.12 folgt:

$$\sigma_x (y) = E \cdot \frac{y}{R_F (x)} \quad (3.12)$$

Das Biegemoment M_b entsprechend Gl. 3.13 erhält man durch Integration über den Querschnitt:

$$M_b (x) = \iint \sigma_x (y) \cdot y \, dydx = \frac{E}{R_F} \iint y^2 \, dydx = \frac{E \cdot I}{R_F (x)} \quad (3.13)$$

Das Flächenträgheitsmoment I für den kreisförmigen Querschnitt beträgt gemäß Gl. 3.14:

$$I = \frac{\pi \cdot d^4}{64} \quad (3.14)$$

d: Durchmesser

Mit der Differentialgleichung (Gl. 3.15) für die Krümmung einer Kurve

$$\frac{1}{R (x)} = \frac{w'' (x)}{(1 + w'^2 (x))^{3/2}} \quad (3.15)$$

und für kleine Biegungen ($w'^2 (x) \ll 1$) erhält man mit Gl. 3.13 die Differentialgleichung der gebogenen neutralen Faser für den beidseitig aufgelegten, in der Mitte belasteten Stab entsprechend Gl. 3.16:

$$w'' (x) = \frac{M_b (x)}{E \cdot I} = \frac{F \cdot x}{4E \cdot I} \quad (3.16)$$

Die Integration von Gl. 3.16 liefert mit den Randbedingungen die Gl. 3.17:

$$w (0) = 0 \quad \text{und} \quad w' (L/2) = 0 \quad (3.17)$$

die Durchbiegung f gemäß Gl. 3.18:

$$w_{\max} = f = -\frac{F \cdot L^3}{48 E \cdot I} \quad (3.18)$$

Aus der gemessenen Durchbiegung lässt sich der E-Modul berechnen. Die für die Messung interessierende Spannungs-Dehnungskurve ergibt sich für $y = d/2$ und $x = L/2$ aus den Werten der Randfaserdehnung und Randfaserspannung nach Gl. 3.19 bzw. Gl. 3.20:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{6 \cdot d \cdot f}{L^2} \quad (3.19) \quad \sigma_{\max} = \frac{8 \cdot F \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (3.20)$$

dies gilt allerdings nur im Hookeschen Bereich.

Die Erfassung der wahren Randfaserdehnungen außerhalb des linear-elastischen Bereichs erfolgte deshalb mittels direkt auf den Proben angebrachter Dehnmessstreifen in Wheatstonescher Halbbrückenschaltung.

Umlaufbiegeversuch

Der Umlaufbiegeversuch nach DIN 50113 [124] dient zur Ermittlung der Biegewechselfestigkeit von Rundproben bei umlaufender Beanspruchung (Abb. 3.12). Die Probe wird wechselnd beansprucht (Mittelspannung $\sigma_m = 0$). Da die höchsten Beanspruchungen an der Probenoberfläche in der Randfaser auftreten, kommt dem Oberflächenzustand der Probe bei diesem Prüfverfahren eine besondere Bedeutung zu. Deshalb wurden die genormten Proben im Messbereich ($\varnothing = 4$ mm) poliert. Das Dauerschwingverhalten wurde im Stufenlastverfahren (Laststeigerungsverfahren nach Locati) [125] untersucht, das einen Anhaltspunkt für die Dauerfestigkeit σ_d liefert. Zu beachten ist allerdings der bei diesem Verfahren auftretende Trainiereffekt, der mit einer Erhöhung von ca. 10-15% für die maximal erreichte Spannung zu Buche schlägt. Die Laststufen begannen bei 50 N und wurden dann jeweils um weitere 50 N bis zum Bruch erhöht, wobei pro Stufe 200 000 Lastspiele durchlaufen wurden. Die Umlauffrequenz betrug dabei 85 Hz. Für jede Legierungszusammensetzung wurden drei Proben verwendet.

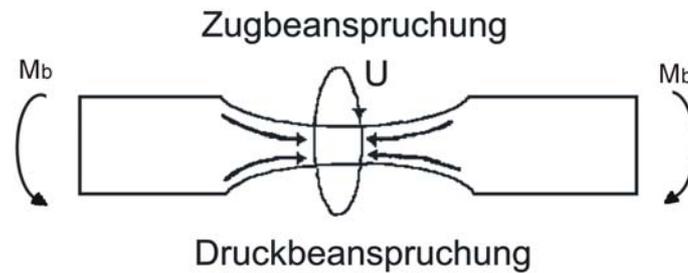


Abb. 3.12: Umlaufbiegeversuch (M_b = Biegemoment)

Dilatometermessung

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von metallischer Titanlegierungsmatrix und eingelagerten keramischen Partikeln können im Falle von Zugeigenspannungen im Bereich der Partikel Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften haben. Das Ausdehnungsverhalten der Proben sollte Hinweise darauf geben, ob im Bereich des Übergangs Metall/Keramik Zug- oder Druckspannungen wirken, die zu Rissbildungen führen können. Anhand auftretender sprunghafter Längenänderungen lassen sich außerdem Gitter- bzw. Gefügeumwandlungen gut beobachten.

Die zylindrischen Proben ($\varnothing = 8$ mm, Länge = 20-40 mm) wurden in ein Dilatometer der Fa. Netzsch (Typ 402E) eingebaut. Der Betrieb des Dilatometers erfolgte unter Vakuum in einem Temperaturbereich von 200 bis 1000° C bei kontinuierlicher Temperaturführung (Heizrate = 2 K/min).

Zur Eliminierung des Apparatfehlers wurden die gemessenen Kurven mit einer Al_2O_3 -Eichkurve verglichen und korrigiert.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient α der Probe ergibt sich gemäß Gl. 3.21:

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0} \frac{1}{\Delta T} \quad (3.21)$$

3.3.6 Zellversuche

Um eine Aussage über die Biokompatibilität der boridverstärkten Titanlegierungen im Hinblick auf den Einsatz im menschlichen Körper zu erhalten, wurden eine Reihe von Zellverträglichkeitsuntersuchungen *in vitro* durchgeführt.

Für alle Tests wurden MC3T3-E1-Zellen (murine calvaria osteoblasten) verwendet.

Zur optischen Untersuchung der Zellvitalität nach zeitlich genau festgelegtem Kontakt mit dem zu untersuchenden Werkstoff wurden zwei Färbungsarten (May-Grünwald- und Fluoreszenzfärbung) benutzt. Die May-Grünwald-Färbung dient zur einfachen Darstellung der Zellstruktur unter dem Lichtmikroskop. Die Methylenblau-Farbstofflösung färbt dabei den Zellkern intensiver als das Zytoplasma. Die Actinfärbung ist eine Methode um mit Hilfe von Fluoreszenzfarbstoffen (Alexa-Fluor 488), das die Zellform bestimmende Zytoskelett und seine Fokalkontakte zu Nachbarzellen oder zum Substrat im Fluoreszenzmikroskop sichtbar zu machen. Die Darstellung der Zellkerne erfolgte mit dem Fluoreszenzfarbstoff DAPI. In Tabelle 11 sind alle Versuchsparameter aufgeführt.

Zur Beurteilung der Zellvitalität wurde die Morphologie der Zellen betrachtet. Morphologische Merkmale sind neben der Zellform und der Ausbreitungsfläche auch das Erscheinungsbild des Zytoskelettes und des Zellkerns. Die Versuche wurden mit cp-Titan als Referenzwerkstoff durchgeführt, da dieses nachweislich keinerlei Zytotoxizität besitzt (Positivkontrolle).

Tab. 11: Parameter der Zelltests

	Morphologie I	Morphologie II
Anzahl der Zellen pro Probe	3000	5000
Kultivierungszeit	6 Tage	5 Tage
Medium	45 Vol.% Dulbecco´s MEM Glutamax-I 45 Vol.% MEM Eagle Glutamax-I (beides Fa. Invitrogen) 5 Vol.% New born calf serum 5 Vol.% Fötales Kälberserum FKS (beides Fa. Sigma) bakterizide und fungizide Zusätze	45 Vol.% Dulbecco´s MEM Glutamax-I 45 Vol.% MEM Eagle Glutamax-I (beides Fa. Invitrogen) 5 Vol.% New born calf serum 5 Vol.% Fötales Kälberserum FKS (beides Fa. Sigma) bakterizide und fungizide Zusätze
Färbung	May-Grünwald: Eosinsaures Methylenblau in Methylalkohol gelöst (Fa. Fluka)	Actin-Färbung: Ist eine Fluoreszenzfärbung mit Alexa- Fluor-488 (Fa. Molecular Probes) zur besseren Darstellung des Actinskeletts u. der Fokalkontakte DAPI: Fluoreszenzfärbung der Zellkerne

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mikrostruktur- und Gefügebetrachtungen

4.1.1 Phasenidentifikation mittels Röntgenbeugung

Die Beurteilung des Gefügebautbaus erfolgte über licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an metallographisch präparierten Proben der schmelzmetallurgisch erzeugten Legierungen. Mit Hilfe von EDX-Analysen konnte die jeweilige Zusammensetzung einzelner Gefügebestandteile ermittelt werden. Die mit Cu K_{α} -Strahlung durchgeführte röntgenographische Phasenanalyse liefert einen Satz von Netzebenenabständen (d-Werten), die über den Vergleich mit existierenden Datenbanken (JCPDS) den entsprechenden Kristallstrukturen zuzuordnen sind und somit eine Identifizierung einzelner Phasen im mehrphasigen Legierungsgefüge zulassen. Alle Röntgenaufnahmen erfolgten an polierten und geätzten Proben im Gusszustand. Allen Diffraktogrammen (Abb. 4.1 - Abb. 4.4) ist gemeinsam, dass wie zu erwarten, mit zunehmender Menge an Borzugaben in Form von z. B. FeB oder B_4C , die Höhe der identifizierten TiB- bzw. TiC-Reflexe zunimmt. TiB besitzt eine orthorhombische Gitterstruktur, TiC ist kubisch (NaCl-Struktur).

Die β -nahe TiNb30-Matrix liegt einphasig vor, während die TiAl6Nb7-Legierung neben den Reflexen der kubisch raumzentrierten β -Phase auch Reflexe der hexagonalen α -Phase aufweist (Abb. 4.3 a, Abb. 4.4). Während bei Zugabe von B_4C die Reflexlagen des metallischen Matrixgefüges unverändert bleiben, verschieben sich bei Zugabe von FeB die Peaklagen der β -Titanreflexe, der Anteil an α -Phase der TiAl6Nb7-Legierung wird vermindert und ab einem bestimmten Fe-Gehalt unterdrückt. Da das durch die in situ-Reaktion von Ti mit FeB freigesetzte Eisen bei schneller Abkühlung die β -Phase des Titans bis Raumtemperatur stabilisiert, sind ab einem Gehalt von 9,8 Gew.% FeB (10 Vol.% TiB) nur noch die β -Ti- und TiB-Reflexe zu sehen. Reflexe der intermetallischen Phase TiFe (kub., CsCl-Typ) waren nicht nachweisbar, denn aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit im Lichtbogenofen von > 600 K/min bleiben die Eisenatome im Titangitter zwangsgelöst

(β -Ti(Fe)-Mischkristall). Eine Ausscheidung des TiFe ist mit Glühbehandlungen unterhalb der eutektoiden Umwandlungstemperatur ($< 595^\circ\text{C}$) des Ti-Fe-Systems und langsamer Abkühlung zu erreichen (Abb. 4.6 [126]). Die Verschiebung der Beugungsmaxima mit zunehmenden FeB-Gehalt wird durch die Veränderung der Gitterkonstanten infolge der Einlagerung von Eisenatomen in der β -Titanmatrix verursacht. In Abb. 4.5 zeigt sich der Einfluss der Borträger FeB und B_4C auf das β -Titangitter. Die Abnahme der Gitterkonstanten durch die Einlagerung der Eisenatome, die einen geringeren Atomradius im Vergleich zu Titan und Niob besitzen wurde in der Literatur am Beispiel von $\text{TiNb}_{25-x}\text{Fe}$ -Legierungen bestätigt [127]. Bei Aufnahme von Eisen verringert sich die Gitterkonstante drastisch, wogegen keine Änderung bei den Kompositen mit B_4C zu beobachten ist. Für den Fall des Legierungszusatzes AlB_{12} wurden keine Röntgenmessungen durchgeführt. Aluminium stabilisiert die α -Phase von Titanlegierungen und besitzt bei 1460°C eine Löslichkeit von 35,8 Gew.% (Abb. 4.7, [128]). Es ist dabei anzunehmen, dass die spröde intermetallische Phase Ti_3Al (hex.), bei einem Al-Gehalt von insgesamt maximal 6,6 Gew.% in den TiAl_6Nb_7 -Legierungen, in so geringer Menge vorliegt, dass sie röntgenographisch nicht nachzuweisen wäre. Die Bestimmung der genauen Peakpositionen und damit der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines Programms zur Verfeinerung der Gitterparameter unter Anpassung der Reflexprofile mittels der Pseudo-Voigt-Funktion. Eine Überhöhung der Intensitäten einiger Reflexe oder das Fehlen einzelner Peaks der Matrixphase innerhalb einer Legierungsreihe (Abb. 4.2) ist auf eine Gusstextur zurückzuführen, die sich durch anisotrope Wärmeabfuhr, verursacht durch gerichtete Erstarrung der Schmelze im Lichtbogenofen, bildet. Die Ursache für den erhöhten Untergrund in den Röntgenbeugungsdiagrammen mit FeB ist die Fluoreszenzanregung des Eisens durch die Strahlung der Kupferanode.

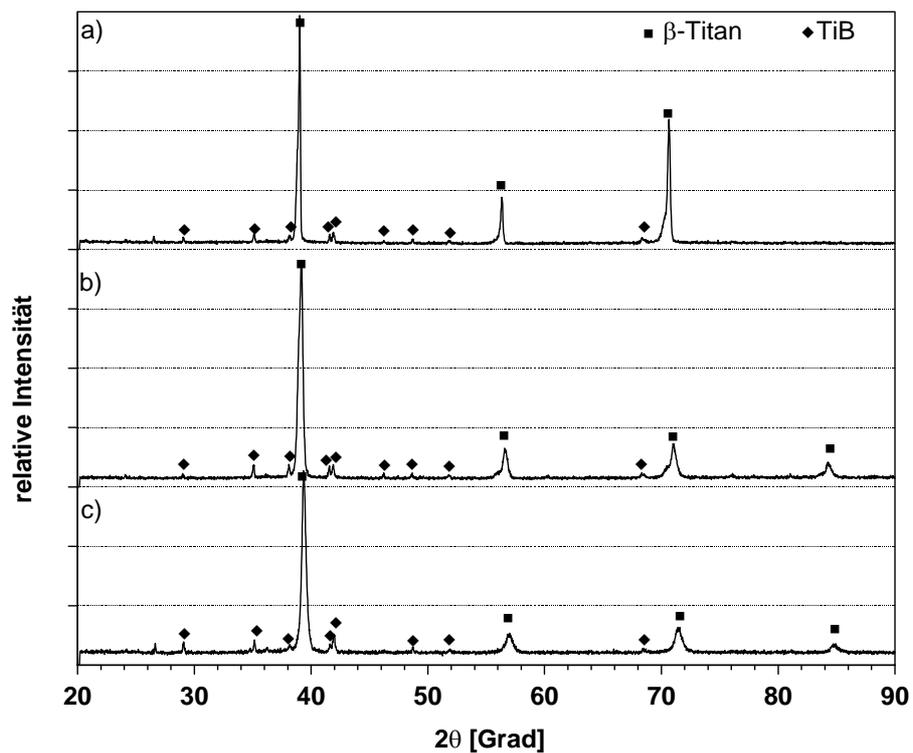


Abb. 4.1: Röntgenbeugungsdiagramme von TiNb30 mit FeB, wobei a) 5 Vol.% TiB, b) 10 Vol.% TiB und c) 15 Vol.% TiB

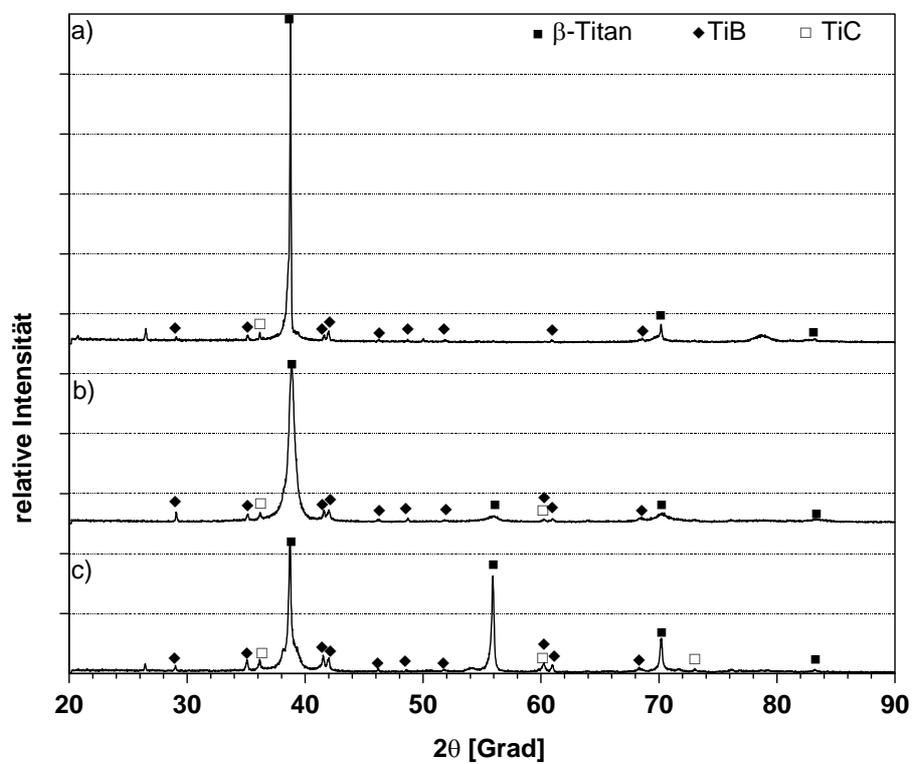


Abb. 4.2: Röntgenbeugungsdiagramme von TiNb30 mit B_4C , wobei a) 5 Vol.% TiB, b) 10 Vol.% TiB und c) 15 Vol.% TiB

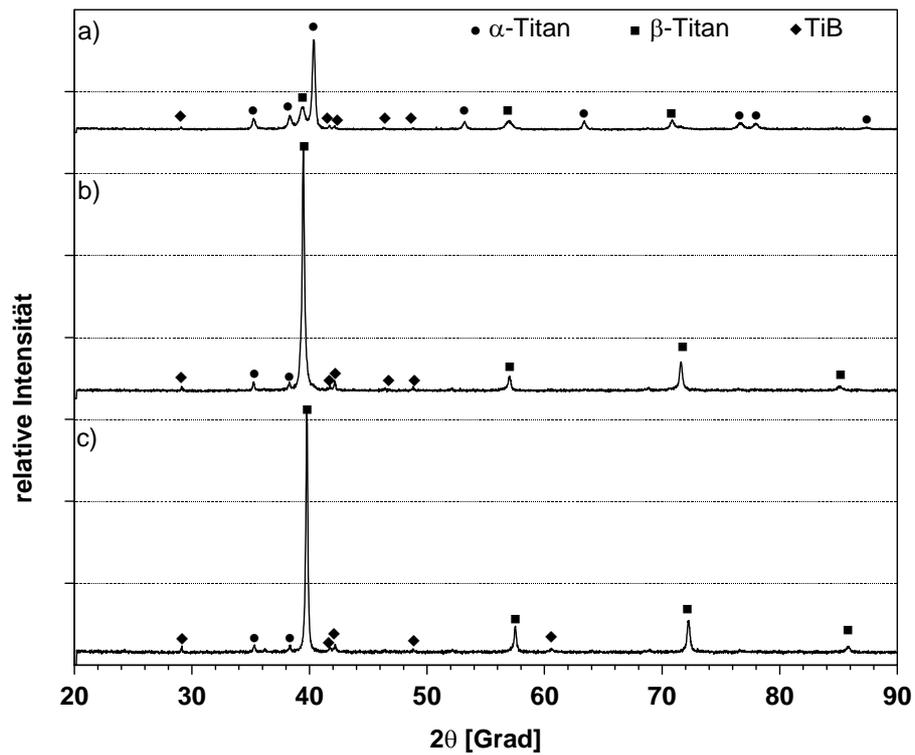


Abb. 4.3: Röntgenbeugungsdiagramme von TiAl₆Nb₇ mit FeB, wobei a) 5 Vol.% TiB, b) 10 Vol.% TiB und c) 15 Vol.% TiB

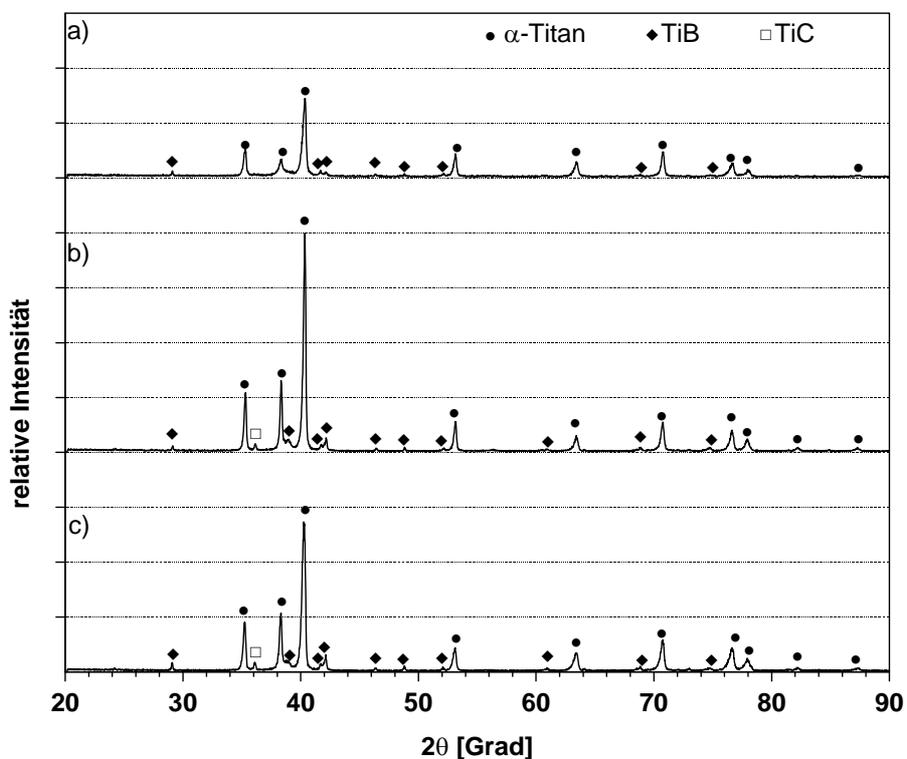


Abb. 4.4: Röntgenbeugungsdiagramme von TiAl₆Nb₇ mit B₄C, wobei a) 5 Vol.% TiB, b) 10 Vol.% TiB und c) 15 Vol.% TiB

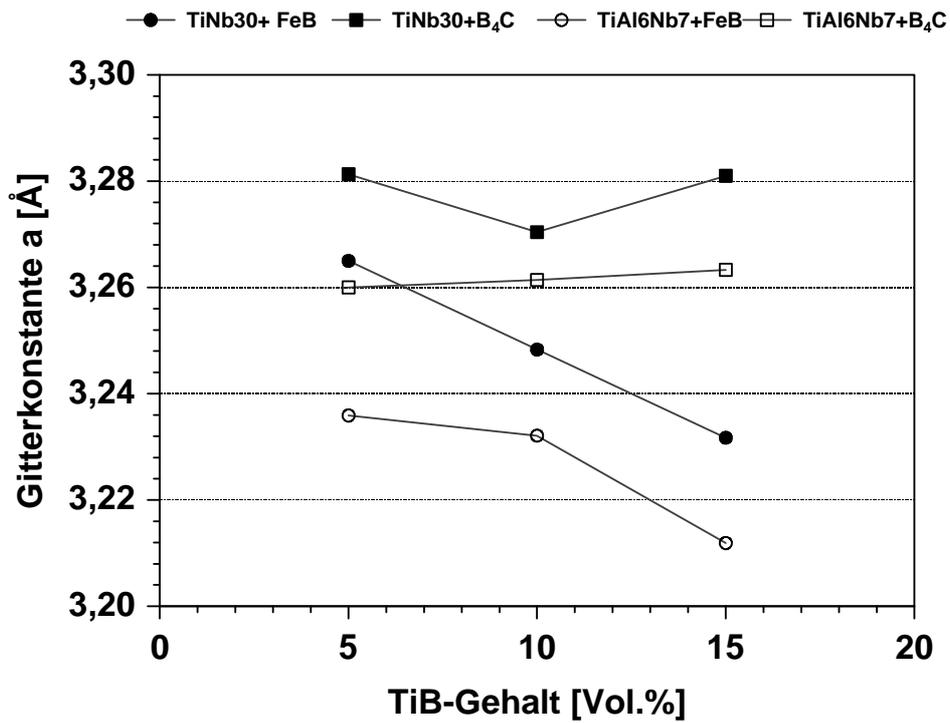


Abb. 4.5: Gitterkonstantenänderung der β -Phase bei Zugabe von FeB und B_4C

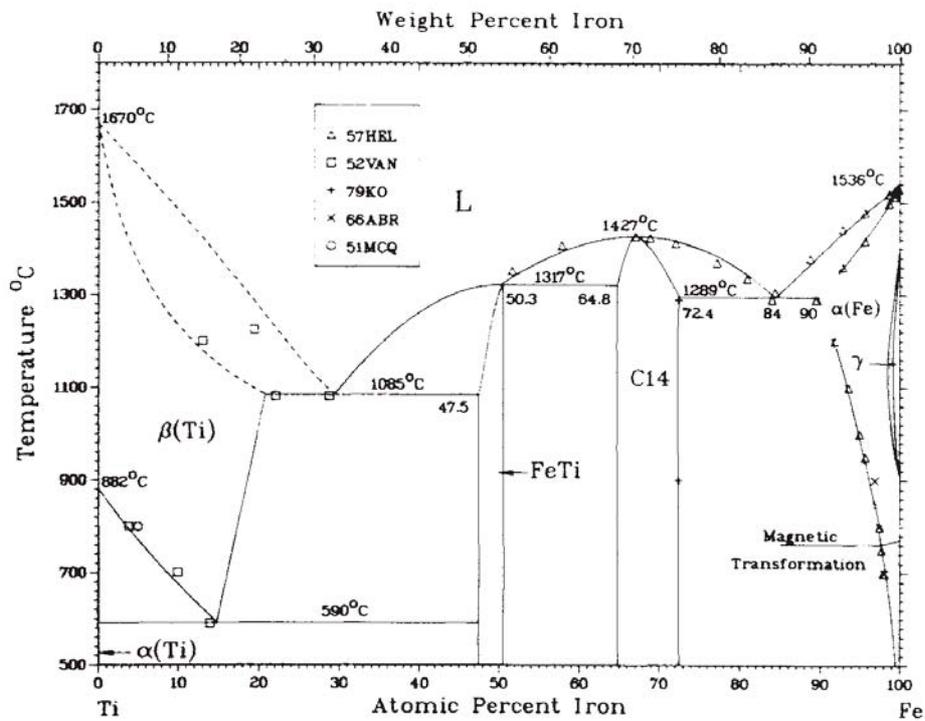


Abb. 4.6: Ti-Fe- Phasendiagramm [126]

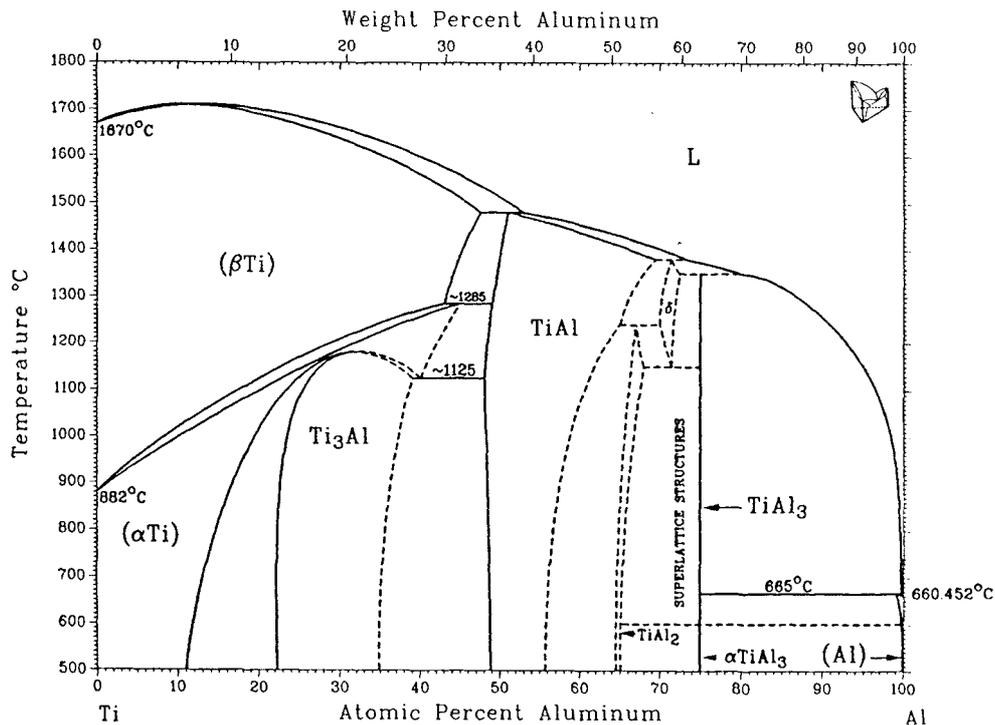


Abb. 4.7: Al-Ti- Phasendiagramm [128]

4.1.2 Gefüge im Gusszustand

Die in Abb. 4.8 gezeigten Schlifffbilder lassen die Gefügeentwicklung von schmelzmetallurgisch hergestelltem TiAl₆Nb₇ im Gusszustand, in Abhängigkeit vom FeB-Gehalt, erkennen. Liegt der Anteil an FeB unter 9,8 Gew.%, so liegt das (α+β)-Matrixgefüge noch mit Widmannstättenschem Charakter vor (Abb. 4.8 a), das sich aber mit zunehmender Eisenkonzentration in die β-Phase umwandelt mit geringer Ausscheidung von dem eutektoid umgewandelten α bzw. der eutektoid umgewandelten α-Phase in den β-Körnern (Abb. 4.8 b und c).

Aus dem Zweistoffsystem Titan-Bor (Abb. 1.1) ergibt sich, dass sich die Boride auf zwei Arten aus der Schmelze ausscheiden. Bei niedriger Borkonzentration (<1,6 Gew.% bzw. 8 At.% bei 1540°C) scheiden sich die TiB-Kristalle eutektisch aus. Diese Boride besitzen ein feinnadeliges Aussehen mit einem Durchmesser d bis maximal 4 μm und einer Länge L bis zu 100 μm (großes L/d-Verhältnis). Die groben, primär ausgeschiedenen Boride mit einem geringeren L/d-Verhältnis treten bei Borgehalten

über dem eutektischen Punkt hinaus auf und scheiden sich an den Korngrenzen aus (Abb. 4.8 b). Viele in Querschnittsrichtung angeschliffene Primärboride besitzen Hohlräume, in die metallisches Matrixmaterial eingedrungen ist (Abb. 4.8 c, Abb. 4.9 a und b, Abb. 4.10 a). Wie aus Abb. 4.9 a hervorgeht bleibt das ($\alpha+\beta$)-Gefüge bei Zugabe von B_4C erhalten. Es entsteht beim Herstellungsprozess neben TiB das Karbid TiC, das eine globulitische Form besitzt (Durchmesser ca. 1-5 μm) und sich, da eine verminderte Keimbildungsarbeit geleistet werden muss, mit höherer Kohlenstoffkonzentration an TiB in dendritischer Form ankristallisiert (Abb. 4.9 b und c). Steigt der Kohlenstoffgehalt über 0,5 Gew.% scheidet sich TiC bei 1648 °C primär aus.

Die beiden Abbildungen mit TiAl₆Nb₇ als Legierungsmatrix unterscheiden sich nur durch den Ätzgrad, so wurde zur besseren Darstellung des Matrixgefüges die Probe in Abb. 4.9 a stärker geätzt, während eine nur sehr kurze Einwirkdauer der Ätzlösung die Boride und Karbide vor einem hellen Gefügehintergrund deutlicher hervorhebt. Die mit AlB₁₂ legierten Proben in Abb. 4.10 a und b unterscheiden sich hinsichtlich der Verteilung und des Erscheinungsbildes der TiB-Verstärkungsphase im Schliffbild nicht von den anderen z. B. mit FeB erschmolzenen Legierungen.

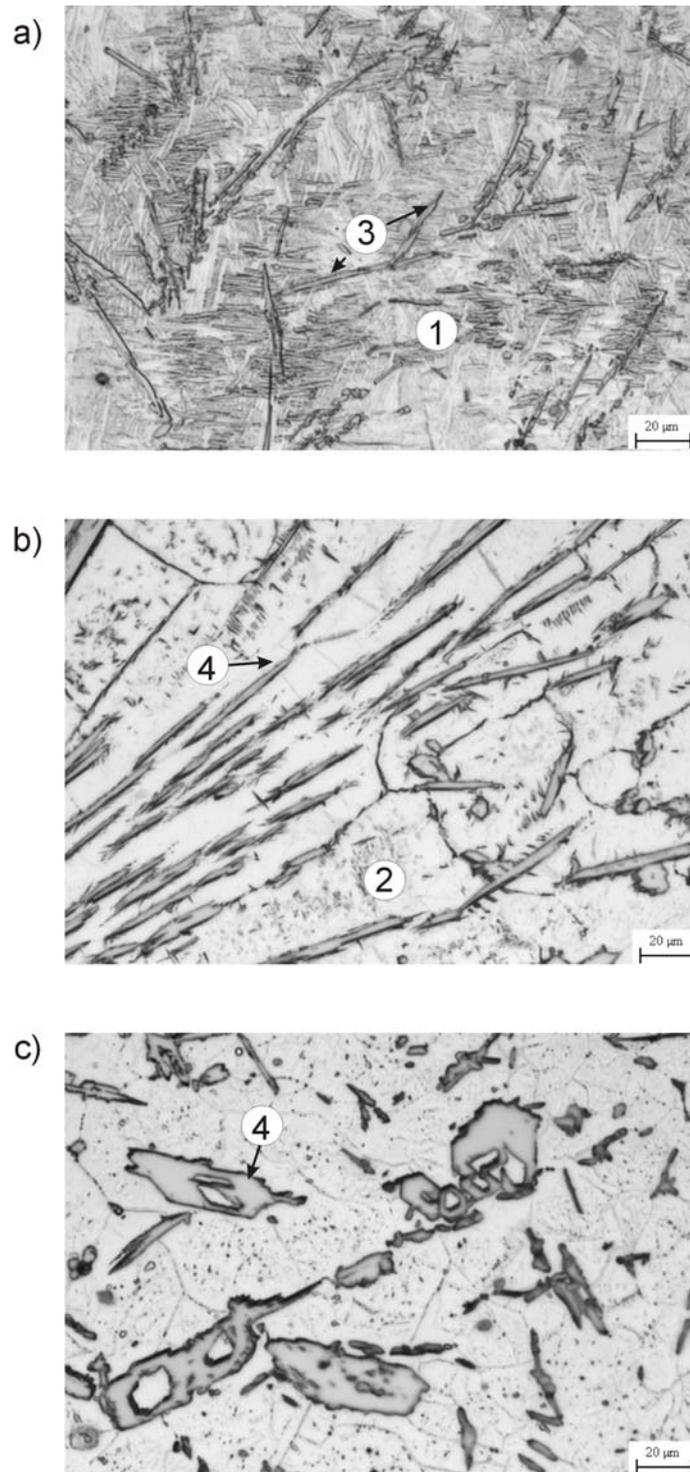


Abb. 4.8: Einfluß von FeB auf das ($\alpha+\beta$)-Gussgefüge von TiAl6Nb7 und fortschreitende Boridvergrößerung mit zunehmendem Borgehalt
 a) 5 Vol.% TiB, b) 10 Vol.% TiB, c) 15 Vol.% TiB

① ($\alpha+\beta$) Widmannstätten ② β -Titan-Mischkristall mit α -Ausscheidungen

③ TiB eutektisch ④ TiB primär

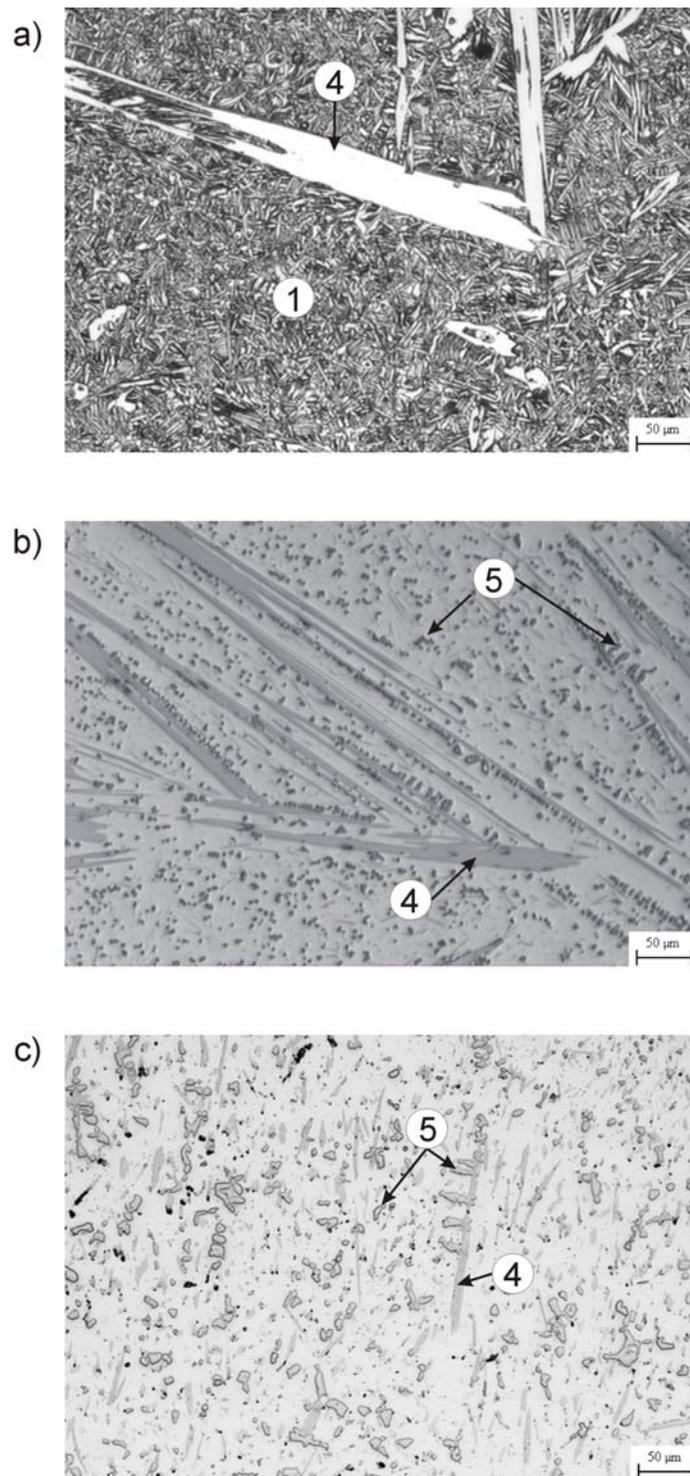


Abb. 4.9: Gussgefüge von mit B₄C verstärktem TiAl6Nb7 mit a) 18,5 Vol.% TiB/TiC, b) 24,65 Vol.% TiB/TiC und c) TiNb30 mit 24,67 Vol.% TiB/TiC

① ($\alpha+\beta$) Widmannstätten ④ TiB primär ⑤ TiC primär

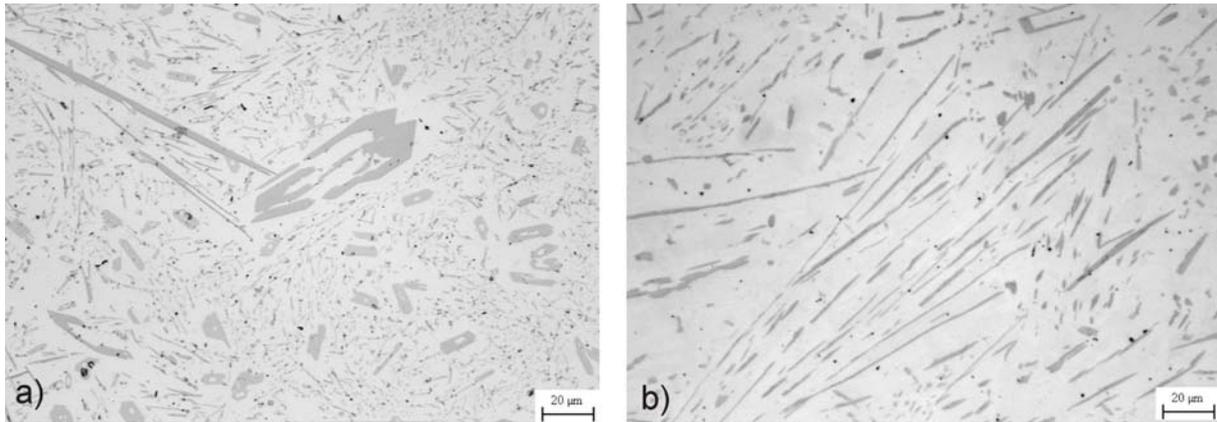


Abb. 4.10: a) TiNb30 mit 20 Vol.% TiB und b) TiAl6Nb7 mit 20 Vol.% TiB aus AIB₁₂ (Gusszustand)

4.1.3 Umformen durch Warmwalzen

Um aus Titanlegierungen Bauteile zu fertigen sind häufig Formgebungsverfahren erforderlich. Die Umformung der zigarrenförmigen, im Lichtbogenofen hergestellten Rohlinge bei 950°C führt zunächst zum Bruch der größeren spröden keramischen TiB-Partikel (Abb. 4.11 a, b und c). Als Ausgangspunkt für Risse bei mechanischer Belastung sind die dadurch hervorgerufenen scharfkantigen Bruchstellen unerwünscht. Die Bruchstücke werden aber teilweise bei Erhöhen des Umformgrades (bis zu 80%), unter Reduzierung der entstandenen Hohlräume durch Umschließen durch die Matrix, besser in der duktilen Metallmatrix verteilt. Durch Korngrenzenpinning unterdrücken die eingeformten Partikel die Grobkornbildung beim Warmwalzen. Die gleichachsigen TiC-Partikel haben auf das Gefüge während des Warmwalzens keine negative Auswirkung. Jede Art von Verformung führt zu einer Anisotropie, die die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes beeinflusst. Neben der Erzeugung einer Mikrostruktur mit Vorzugsorientierung der kristallographischen Achsen der einzelnen Kristallite entsteht beim Walzprozess eine Ausrichtung der langgestreckten Boride in Walzrichtung (Abb. 4.12 a, b und c).

Dem Umformen durch Kaliberwalzen sind bedingt durch zunehmende Versprödung mit ansteigendem TiB-Gehalt Grenzen gesetzt. Höhere Gehalte an Bor führen schnell bei schon bei niedrigem Umformgrad zu tiefen Rissen und zur Zerstörung

des Werkstückes beim Umformen. Das Zulegieren von FeB verfestigt und versprödet zusätzlich die Titanlegierungsmatrix, so dass ein Gehalt von > 20 Vol.% TiB keinen Sinn macht. Die in Abb. 4.11 c und Abb. 4.12 c dargestellten bimodalen Gefüge sind das Resultat eines durch das Umformen im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet induzierten Rekristallisationsprozesses, der zur Bildung von Anteilen von α -Phase in einem lamellenförmig angeordneten $(\alpha+\beta)$ -Gefüge führt. Diese globularen Gefüge zeichnen sich durch eine für viele Anwendungen verschiedene vorteilhafte Eigenschaften aus.

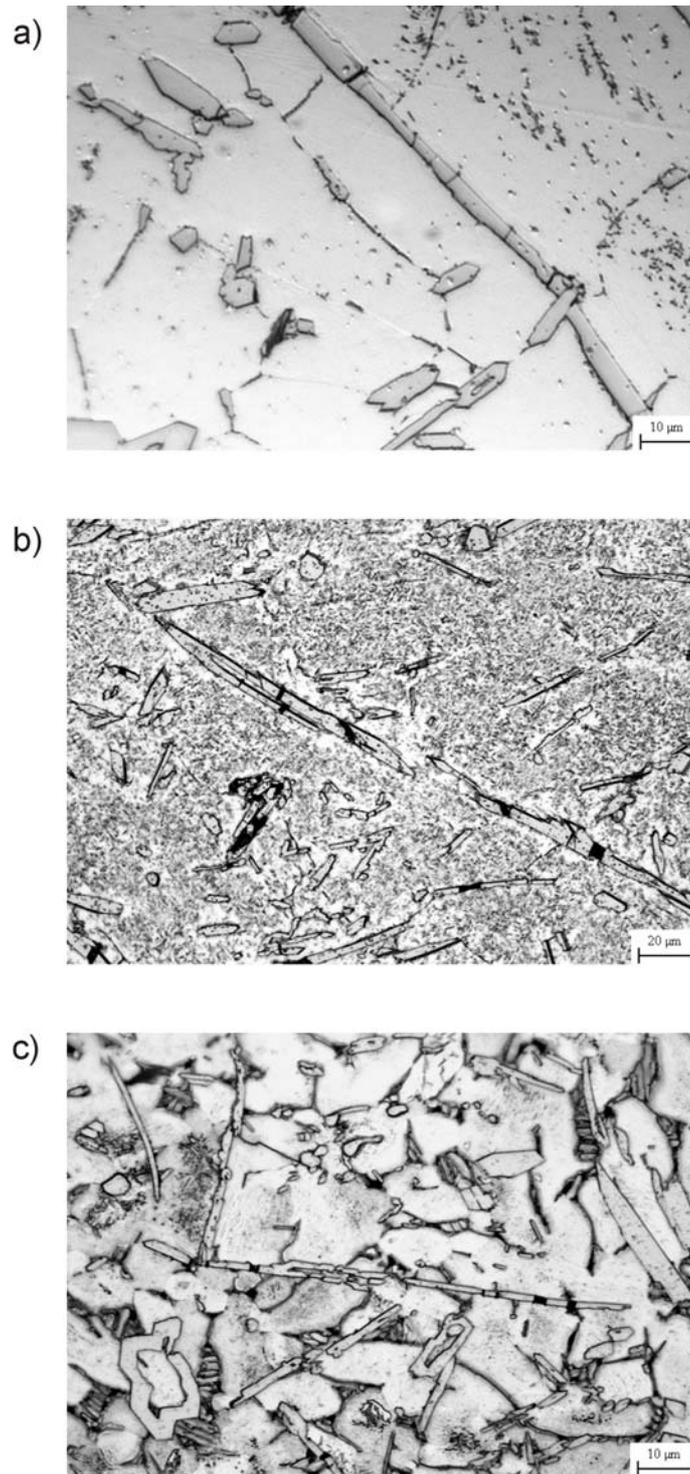


Abb. 4.11: Bruchstücke von Boriden nach dem Kaliberwalzen a) $\text{TiNb}_{30}+\text{FeB}$ (10 Vol.% TiB), b) $\text{TiAl}_6\text{Nb}_7+\text{FeB}$ (10 Vol.% TiB) mit sekundärem α in einer β -Matrix, c) bimodales Gefüge von $\text{TiAl}_6\text{Nb}_7+\text{B}_4\text{C}$ (10 Vol.% TiB) mit hellen, glatten α -Primärkörnern und umgewandeltem β (bzw. β_u)

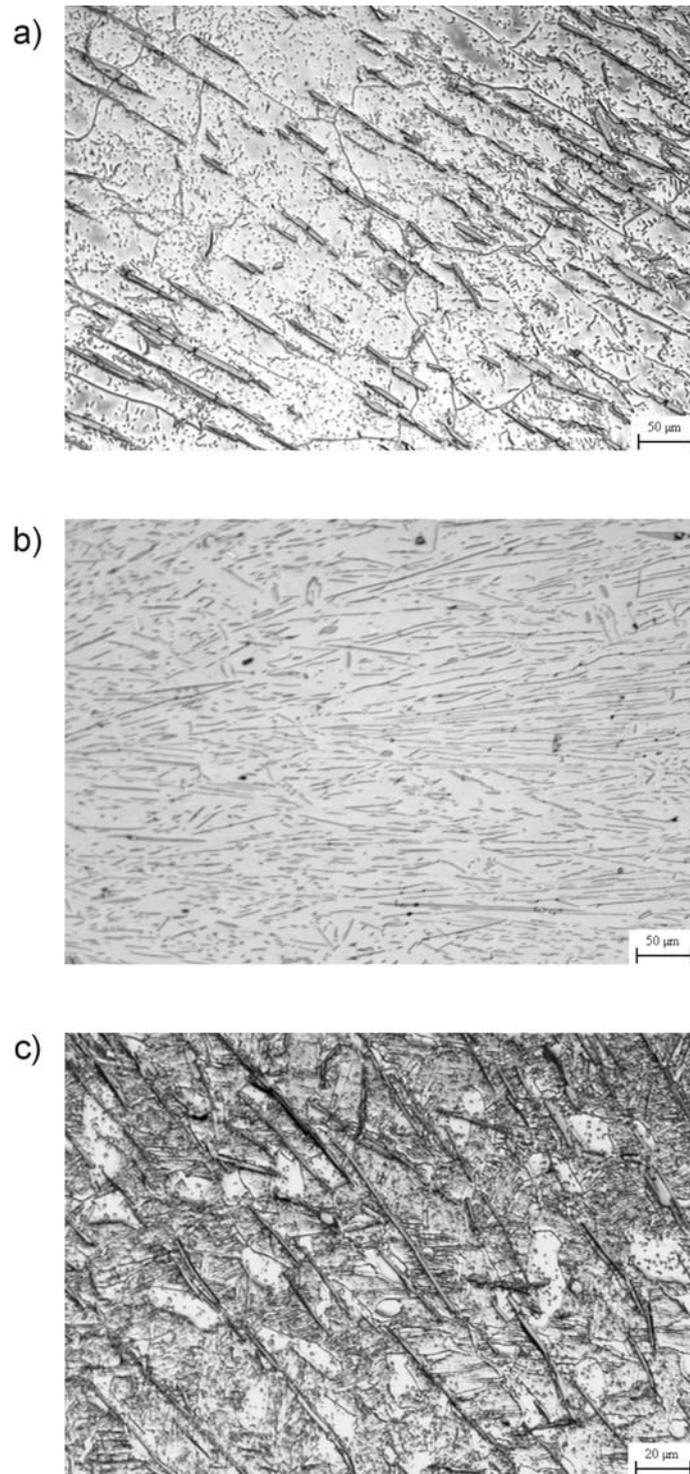


Abb. 4.12: Durch Kaliberwalzen bedingte Ausrichtung der Boride
a) $\text{TiNb}_{30}+\text{FeB}$ (5Vol.% TiB) mit Ausscheidungen von sekundärem α innerhalb der β -Körner, b) $\text{TiAl}_6\text{Nb}_7+\text{AlB}_{12}$ (10Vol.% TiB)
c) $\text{TiAl}_6\text{Nb}_7+\text{FeB}$ (5Vol.% TiB) mit rekristallisiertem α (hell) in einem $(\alpha+\beta)$ -Gefüge

4.1.4 Gefügebau nach dem Auftragsschweißen

Im Querschliff beschichteter Proben lassen sich unterschiedliche, durch einen inhomogenen Temperaturverlauf beim Schweißen entstandene Gefügebereiche, erkennen. Die einzelnen Gefügezonen einer im Querschliff präparierten Probe (TiAl6Nb7-Substrat, TiFeB25-Pulver) sind in Abb. 4.13 bis Abb. 4.15 wiedergegeben. Die Schmelzzone (SZ) (Abb. 4.13 a und b) ist der Bereich der größten Wärmeeinbringung. Die Mikrostruktur dieser Zone wird bestimmt durch boridhaltiges Eutektikum in das zellwandförmiges ($\alpha+\beta$)-Gussgefüge eingelagert ist. Die Zellwandstrukturen sind das Resultat der Erstarrungsfront mit einem Temperaturgradienten in Richtung auf das Substrat. Schmelz- und Wärmeeinflusszone (WEZ) sind scharf voneinander abgegrenzt (Abb. 4.14 a und b). Eine Durchmischung der TiB-verstärkten Schicht und des Substratgefüges ist nicht erfolgt. Wie in Abb. 4.14 a deutlich zu erkennen ist, besitzt das Gefüge mit Boridanteil eine feinkörnigere Struktur als das Widmannstätten-Gefüge des boridfreien Bereiches. In der WEZ kann bei höherer Abkühlgeschwindigkeit aus dem β -Gebiet eine martensitische Struktur entstehen. Der Bereich des Grundwerkstoffes (GW), der von der Wärmezufuhr unbeeinflusst bleibt, zeigt das bimodale Gefüge des Ausgangszustandes vom TiAl6Nb7-Substrat (Abb. 4.15 b). Der relativ geringe Boridanteil von ca. 13 Vol.% TiB in der auftragsgeschweißten Schicht, wird durch die Verdünnung des Pulverzusatzes mit dem Titan des aufzuschmelzenden Schweißdrahtes verursacht. Verschleißbeständige Proben mit groben primären TiB-Partikeln entstehen deshalb erst bei Pulvermischungen mit einem hohen Anteil an borhaltigen Verbindungen. Die Boridverteilung in der Schicht entspricht der Verteilung im Gussgefüge der im Lichtbogenofen erschmolzenen Proben mit einer Vorzugsorientierung in Richtung der Wärmeabfuhr (Abb. 4.16).

Typisch für eine unvollständige Umwandlung der pulverförmigen Borträger in der Schmelze ist eine strahlenförmige Anordnung von TiB-Nadeln um Reste von nicht reagierten Pulverteilchen (Abb. 4.17 a und b). Offenbar findet in Bereichen, die geringerer Wärmezufuhr ausgesetzt waren, die Umwandlung über Diffusionsvorgänge, ähnlich wie beim Sintern statt. Die hohe thermische Belastung beim Schweißen und ein schroffes Abkühlen kann zur Entstehung von Eigenspannungen durch Schrumpfung führen, die in der boridverstärkten spröden Schicht zu einer erhöhten Rissbildung führen kann (Abb. 4.18 a und b).

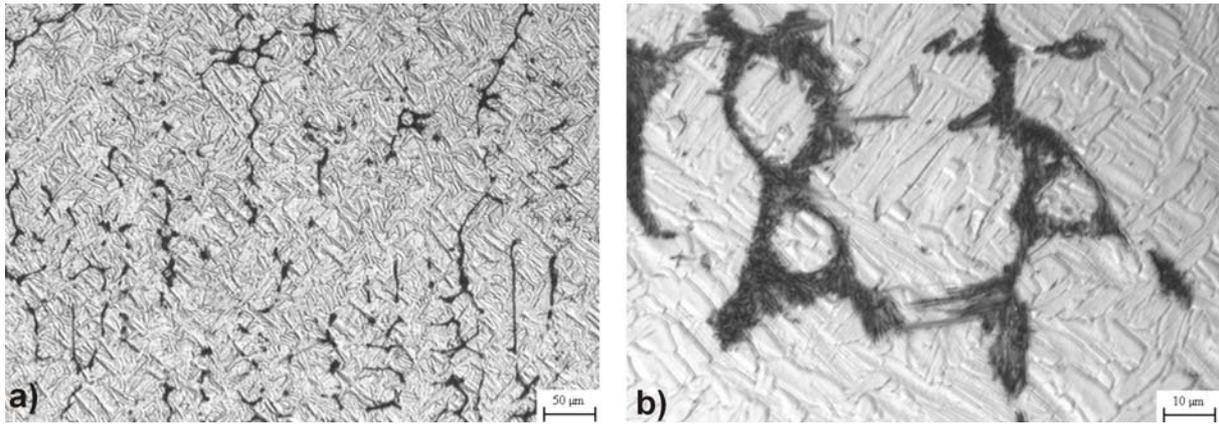


Abb. 4.13: SZ mit untereutektischem Gussgefüge aus $\alpha+\beta$ -Ti und TiB

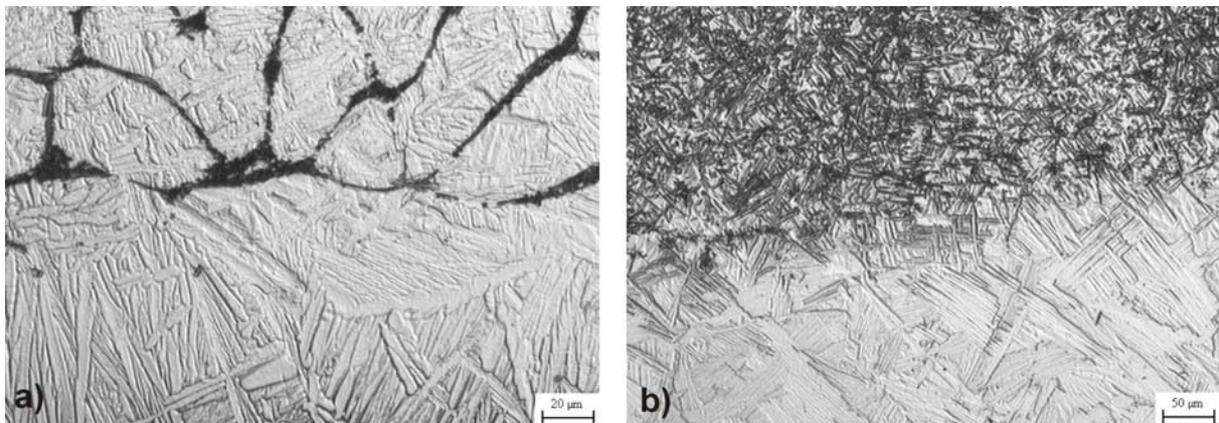


Abb. 4.14: Grenzbereich zwischen SZ und WEZ

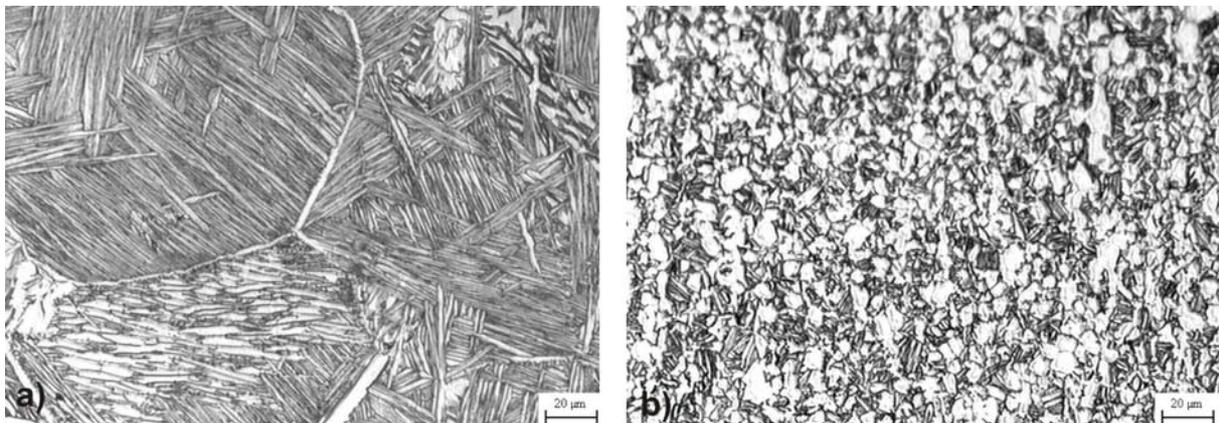


Abb. 4.15: a) $\alpha+\beta$ -Gefüge der WEZ, b) Ausgangsgefüge mit primärem α und lamellarem umgewandeltem β

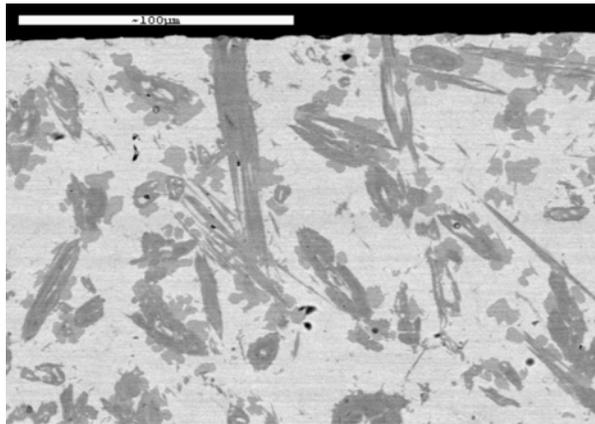


Abb. 4.16: REM-Aufnahme einer WIG-Schicht mit primär ausgeschiedenem TiB (TiNb30+50 Gew.% FeB)

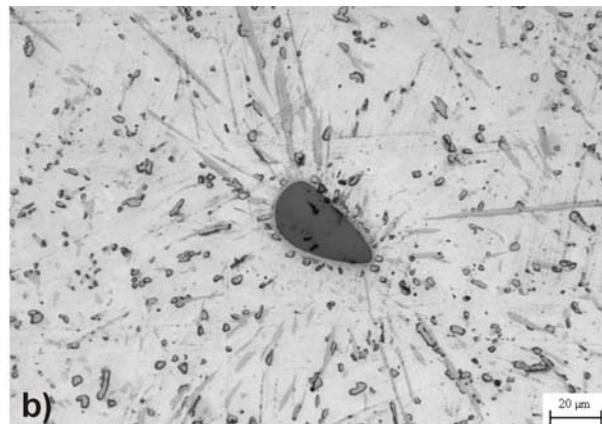
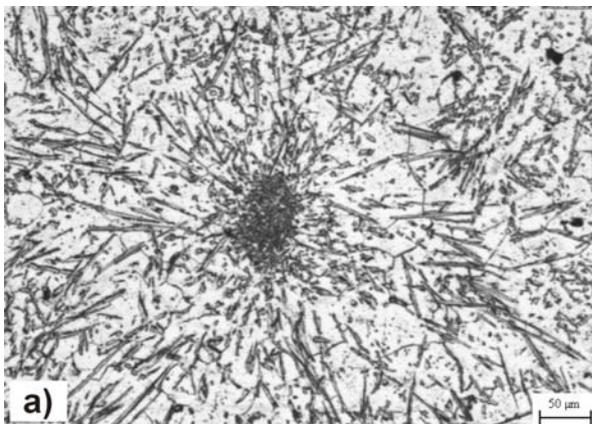


Abb. 4.17: sternförmige Strukturen bei nur teilweiser Reaktion der Boradditive a) TiAl6Nb7+25 Gew.% FeB, b) TiNb30+25 Gew.% B₄C

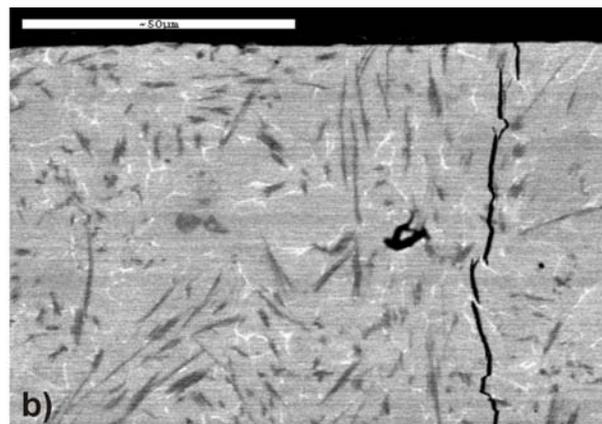
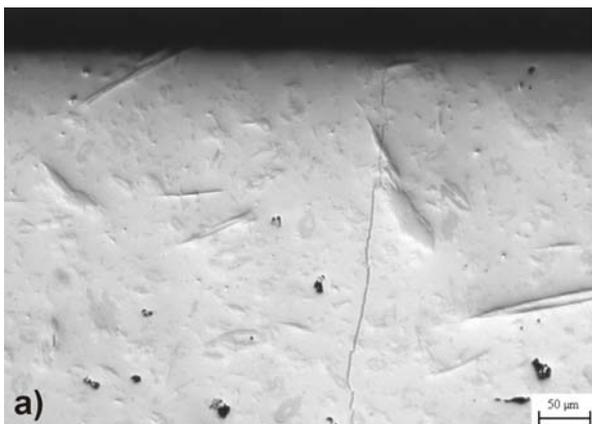


Abb. 4.18: Rissbildung in der Schicht a) TiNb30+50 Gew.% FeB
b) TiAl6Nb7+25 Gew.% B₄C

4.2 Verschleißmessungen

Die tribologischen Untersuchungen mittels des Pin-on-Disc-Verfahrens und des Wälzreibtests erfolgten unter den in Tabelle 10 angegebenen Versuchsbedingungen. Die im Verlauf der Pin-on-Disc-Messung, bei konstanter Normalkraft und Reibgeschwindigkeit, durch Abtrag zunehmende Kontaktfläche der Reibpartner ist mit einer kontinuierlichen Abnahme der Flächenpressung verbunden. Die Werte für die Flächenpressung am Anfang und am Ende der Messung, lassen sich mit Hilfe der elastischen Eigenschaften aus den Hertzschen Kontaktgleichungen für die Werkstoffpaarung 100Cr6-Kugel und Legierung berechnen. In Tabelle 12 sind Flächenpressungen und Kontaktflächen für beide in dieser Arbeit verwendeten Legierungen TiAl6Nb7 und TiNb30 angeben, jeweils mit und ohne Verstärkungsphase.

Tab. 12: Anfangs- und Endwerte der Flächenpressung und Kontaktfläche im Pin-on-Disc- Versuch

Legierung	Flächenpressung Beginn	Flächenpressung Ende	Kontaktfläche Beginn	Kontaktfläche Ende
TiAl6Nb7	870 [MPa]	1,3 [MPa]	0,0035 [mm ²]	1,56 [mm ²]
TiAl6Nb7+ 10 Vol.% TiB	890 [MPa]	0,9 [MPa]	0,0033 [mm ²]	2,28 [mm ²]
TiNb30	840 [MPa]	1,2 [MPa]	0,0042 [mm ²]	1,68 [mm ²]
TiNb30 10 Vol.% TiB	880 [MPa]	1,1 [MPa]	0,0034 [mm ²]	1,85 [mm ²]

Abb. 4.19 zeigt Beispiele für den Verlauf des Reibbeiwertes als Funktion des Reibweges in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung. Der Kurvenverlauf zeigt zwei Bereiche; Bereich 1 charakterisiert die Einlaufphase (Running-in-Verhalten), Bereich 2 beschreibt den Verlauf des Reibkoeffizienten bis zum Ende der Messung. Der Abtrag von Kugel und Probe ergibt zunächst einen Anstieg des Reibbeiwertes μ . Im weiteren Verlauf stellt sich ein konstanter Wert ein. Dieser Verlauf tritt vor allem bei höheren FeB-Gehalten auf (Abb. 4.19 c und d).

Das Zulegieren von B_4C und AlB_{12} zu den Legierungen $TiAl_6Nb_7$ und $TiNb_{30}$ (Abb. 4.19 e bis h) hat einen geringen Einfluss auf die Höhe des Reibbeiwertes. Größere Schwankungen um den Mittelwert im Bereich 2 der Kurve deuten auf starke Kontaktwechselwirkungen zwischen Kugel und Probenoberfläche hin, die ein ungleichmäßiges Verschleißverhalten verursachen. Am Beispiel einer auftragsgeschweißten Probe (Abb. 4.20) zeigt sich der Reibverlauf etwas anders. Zu erkennen ist ein zunächst steiler Anstieg des Reibbeiwerts mit direkt anschließendem Abfall auf einen geringeren Wert und sehr gleichmäßigem Verlauf bis zum Ende. Dieses Verhalten ist durch einen Materialübertrag vom Gegenkörper 100Cr6 auf die Probe zu erklären; dabei bildet der Abrieb auf der Probenoberfläche eine Schmierschicht, die im weiteren Verlauf verschleißmindernd wirkt und den Reibkoeffizienten senkt. Das Querschnittsprofil der Verschleißspur bestätigt, dass nur ein Abrieb von der Stahlkugel auf die Oberfläche der auftragsgeschweißten Probe erfolgte, deren hoher Anteil an Hartstoffphase (ca. 45 Vol.% TiB und 10,5 Vol.% TiC) eine ausreichende Verschleißbeständigkeit bewirkt hat.

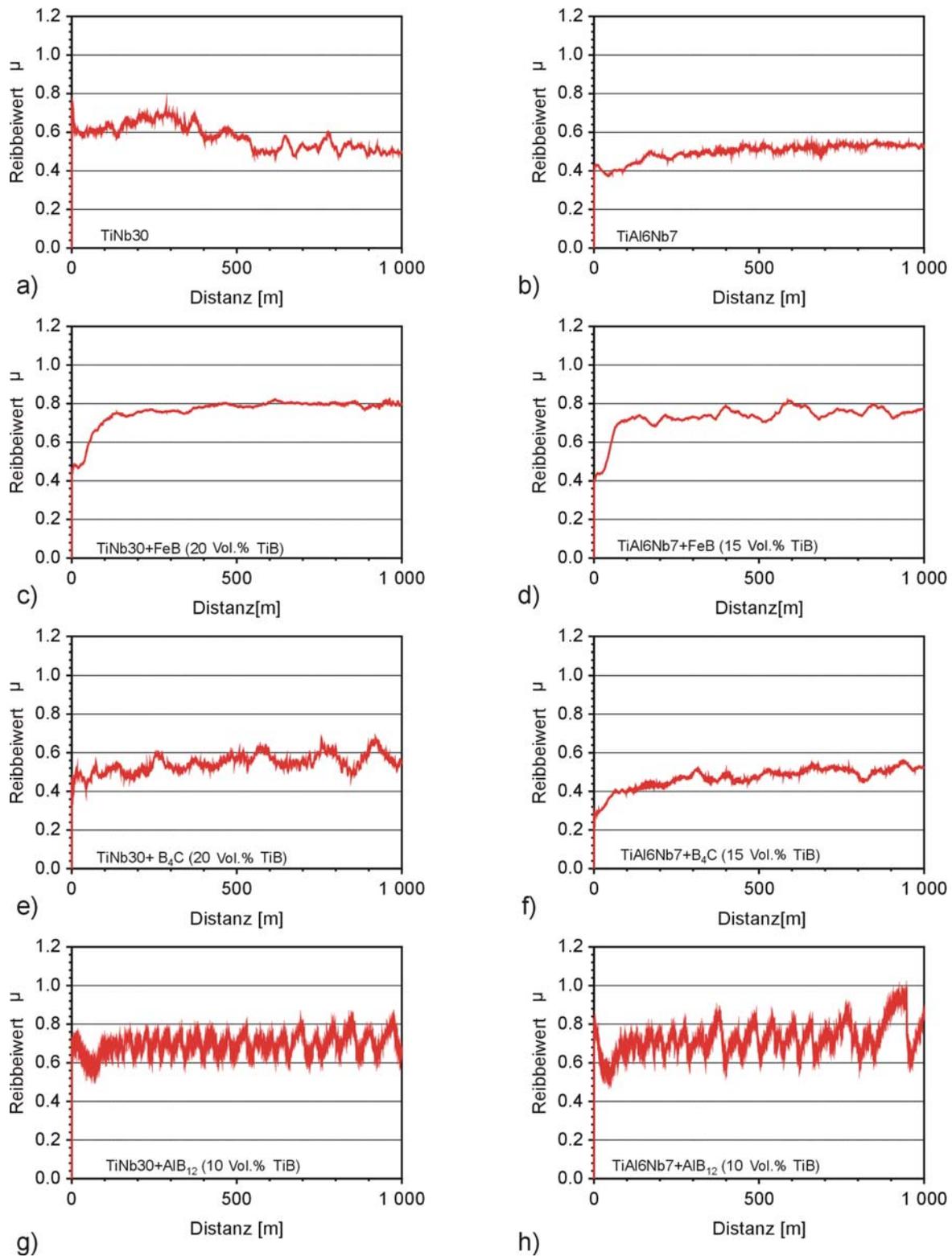


Abb. 4.19: Auswahl an Pin-on-Disc-Reibverläufen für Titanlegierungen im Gusszustand (Gegenkörper 100Cr6-Kugel)

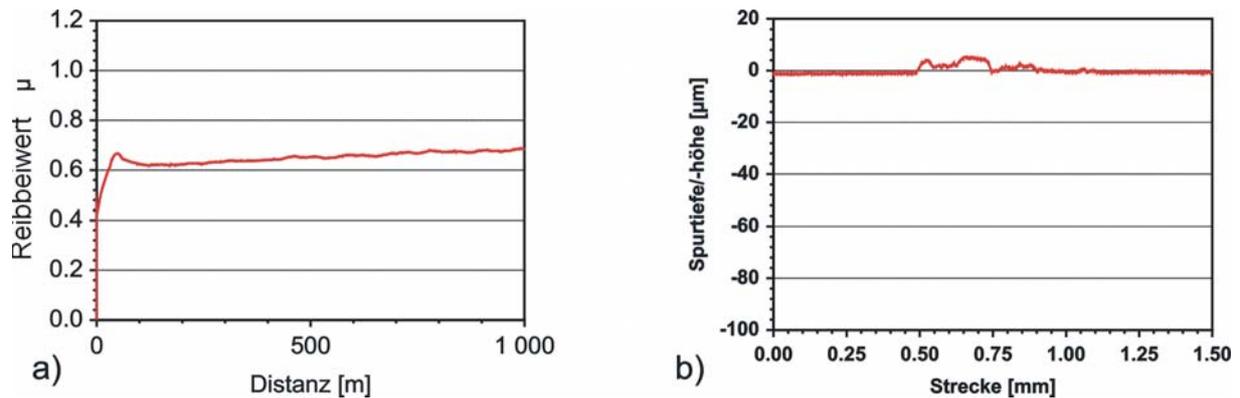


Abb. 4.20: Reibverlauf a) und Querschnittsprofil b) der Verschleißspur einer auftragsgeschweißten Probe mit einer Schicht aus TiAl6Nb7+25 Gew.% B₄C (ca. 45 Vol.% TiB und 10,5 Vol.% TiC)

Die Untersuchungen der ($\alpha+\beta$)-Legierung TiAl6Nb7 und der β -nahen TiNb30-Legierung im Gusszustand ergaben hinsichtlich ihrer Verschleißrate (Abb. 4.21 a und b), in Abhängigkeit vom Gehalt an Verstärkungsphase, sehr unterschiedliche Resultate. Die Verschleißbeständigkeit für die unverstärkten Titanwerkstoffe ist aus den gemessenen Verschleißraten wie folgt einzuordnen: TiNb30 ($21 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$) < TiAl6Nb7 ($8,31 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$) < cp-Titan ($4,5 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$). Die Verschleißraten von TiAl6Nb7 und cp-Titan sind mit den in der Literatur ermittelten Werte für TiAl6V4 und cp-Titan vergleichbar [32,33].

Die unverstärkte TiNb30-Legierung ist aufgrund des hohen Niob-Gehaltes und dem hohen Anteil an krz- β -Phase sehr duktil. Das Verschleißverhalten ist überwiegend durch starken adhäsiven Verschleiß geprägt. Die Zugabe von FeB zu TiNb30 härtet die Matrix schon ab 5 Vol.% TiB und senkt den Adhäsionsverschleiß. Die Verschleißrate der unverstärkten TiAl6Nb7-Referenz ist mit den Verschleißraten der mit 5 Vol.% TiB verstärkten TiAl6Nb7-Proben vergleichbar, da die TiAl6Nb7-Legierung naturgemäß fester und härter (Mischkristall-, Teilchenhärtung) als TiNb30 und damit verschleißbeständiger ist. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass der Verschleißwiderstand für die verstärkten Werkstoffe von der Größe und dem Volumenanteil der bei der in situ-Reaktion ausgeschiedenen Hartstoffpartikel abhängt. Ob nun bei schmelzmetallurgischer Herstellung vermehrt feine TiB-Nadeln oder grobe TiB-Platten entstehen, ist durch die Menge an zulegiertem Boradditiv zu beeinflussen. Die nadelförmigen eutektisch ausgeschiedenen Titanboride (geringe TiB-Gehalte) sind zu klein, um einen wirksamen Schutz gegen den Materialabtrag zu

bieten. Das Verschleißverhalten wird dann hauptsächlich von der Legierungsmatrix bestimmt und es kommt zu einem gleichmäßigen Abtrag von Matrix zusammen mit den Partikeln.

Eine merkbliche Verschleißminderung durch die Entstehung grober TiB-Partikel, setzt erst ab 10 Vol.% TiB ein. Mit der Zugabe von B_4C steigt die Verschleißrate für TiNb30 ab 10 Vol.% und für TiAl6Nb7 ab 15 Vol.% plötzlich rapide an. Dabei ist eigentlich zu erwarten, dass mit B_4C neben der Phase TiB auch die zusätzlich entstehende harte Verbindung TiC eine verschleißreduzierende Wirkung zeigt. Offensichtlich besteht aber eine geringere Haftfestigkeit der ausgeschiedenen Phasen, insbesondere von TiC mit der umgebenden Matrix, so dass die Partikel bei Verschleißbeanspruchung herausgerissen werden. Herausgelöste harte Partikel können deshalb durch Abrasion die Oberfläche noch stärker schädigen. Grobe Boride dürften durch ihre größere Oberfläche eine bessere Verankerung in der metallischen Matrix aufweisen, als die feinen eutektisch ausgeschiedene Boride oder die globulitischen Karbide. Die Verschleißbeständigkeit der mit AlB_{12} legierten Proben mit jeweils 5 und 10 Vol.% TiB nimmt langsamer zu als mit FeB; die primären groben TiB-Ausscheidungen bilden sich in nennenswertem Umfang erst ab einem TiB-Gehalt von 20 Vol.% (Abb. 4.10 a). Die niedrigsten Verschleißraten wurden mit FeB-Zusatz erzielt, da neben den Boriden auch das Eisen durch Mischkristallverfestigung den Grundwerkstoff härtet bzw. die Ausscheidung der ebenfalls harten intermetallischen Phase TiFe möglich ist.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Verschleißspuren und Schliffbilder (Abb. 4.22 a bis f, Abb. 4.23 a und b) zeigen einige Beispiele für die aufgetretenen Verschleißmechanismen und ihre schädigende Auswirkung. In Abb. 4.22 sind Ausschnitte aus Verschleißspuren von TiNb30 mit B_4C (a und b) und TiAl6Nb7 mit FeB (c und d) dargestellt, mit jeweils 15 Vol.% eingelagerter Hartstoffphase. Die Verschleißbilder zeigen metallische schuppenartig angehäufte Abriebpartikel, die auf hohen adhäsiven Verschleiß schließen lassen. Dabei werden durch Scherwirkung Partikel aus der duktilen Oberfläche gerissen und bleiben am Gegenkörper solange haften, bis die Abriebmenge zu groß wird und Teile des Abriebs zurück auf die Spurrille fallen, die beim nächsten Durchlauf von der Stahlkugel in der Verschleißspur überwalzt werden. Beim Abrieb handelt es sich nach EDX-Analysen hauptsächlich um Partikel aus der Titanlegierungsmatrix. Die mit FeB legierte TiAl6Nb7-Probe zeigt bei gleichem TiB-Gehalt das bessere Verschleißverhalten im

Vergleich zur Legierung TiNb30. Bei Zugabe von AlB_{12} treten, neben den im Vergleich zu den Legierungen geringeren Merkmalen der Adhäsion, zusätzlich unregelmäßige Ausbrüche auf (Abb. 4.22 e und f). Aufgrund der erhöhten Abtragsraten liegt daher der Schluss nahe, dass auch eine abrasive Werkstoffschädigung durch das Herausreißen und den Mittransport einiger TiB-Partikel erfolgt ist, was sich auch im unregelmäßigen Reibverlauf bemerkbar macht. Das WIG-Auftragsschweißen hingegen ermöglicht es, Hartstoffschichten mit sehr hohem TiB-Gehalt zu erzeugen, da alle Legierungsbestandteile in Pulverform besser mischbar und homogener aufzuschmelzen sind, als die groben Einwaagen für das Schmelzen im Lichtbogenofen. Für die auftragsgeschweißte Probe zeigen die REM-Aufnahme, die EDX-Analyse und das Schliffbild (Abb. 4.23 a und b), dass es durch abrasiven Abtrag des Gegenkörpers aus 100Cr6 über tribochemische Reaktionen zur Ausbildung einer eisenhaltigen Schicht kommt, die den Reibbeiwert und die Verschleißrate senkt. Die Resultate aus den Wälzreibungsverschleißversuchen (Abb. 4.24 und Abb. 4.25) entsprechen den Ergebnissen der Pin-on-Disc-Versuche. Eine Auswahl an arteigenen (Titanwerkstoff gegen TiFeB15) und artverschiedenen (Titanwerkstoff gegen Ck45) Werkstoffpaarungen wurde dazu im Trockenlauf sowie in physiologischer Kochsalzlösung unter Wälzbeanspruchung untersucht. Bei beiden Titanmatrixlegierungen ergibt sich mit FeB als Boradditiv eine vergleichbare Verschleißrate für das jeweilige Beanspruchungskollektiv. Beim Legieren mit B_4C schneidet die TiAl6Nb7-Legierung wie beim Pin-on-Disc-Versuch, im Vergleich mit TiNb30, deutlich besser ab. Allgemein ist festzustellen, dass bei den Versuchen ohne Schmiermittel die Proben einen niedrigeren Abtrag aufweisen als in Gegenwart von Kochsalzlösung. Ein Grund dafür könnte sein, dass durch das ständige Wegspülen der entstandenen Reaktionsschicht deren Schutzwirkung gegen weiteren Verschleiß entfällt.

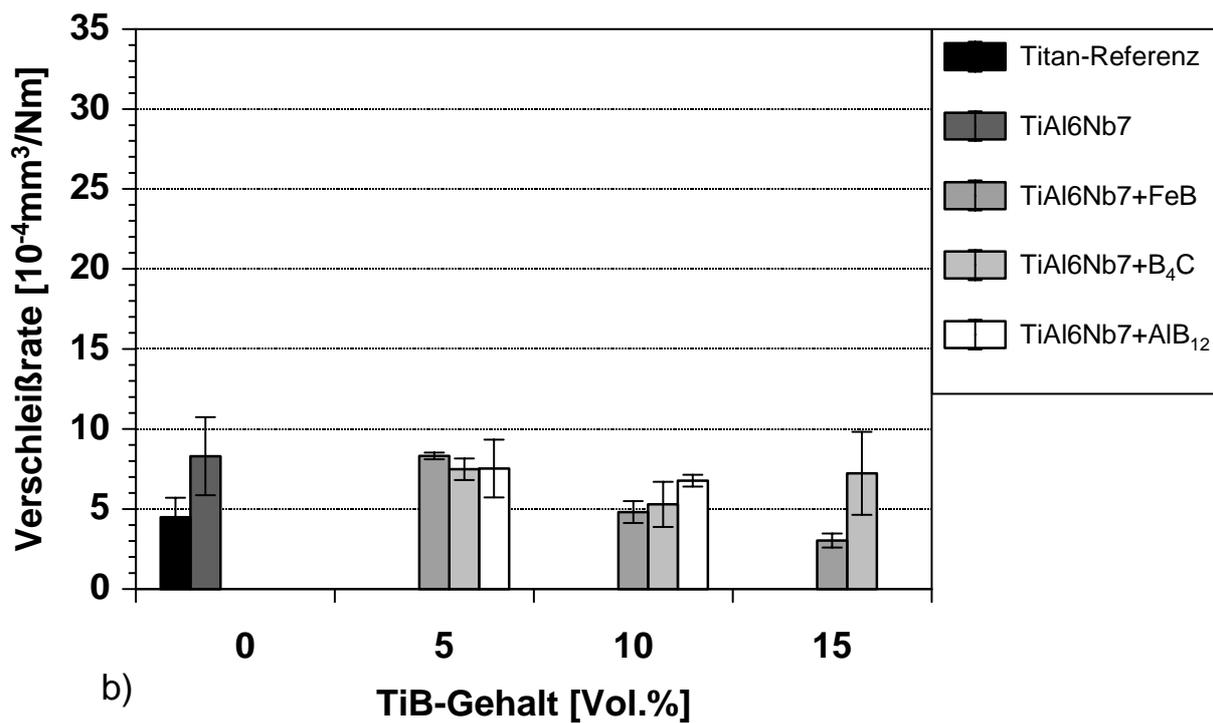
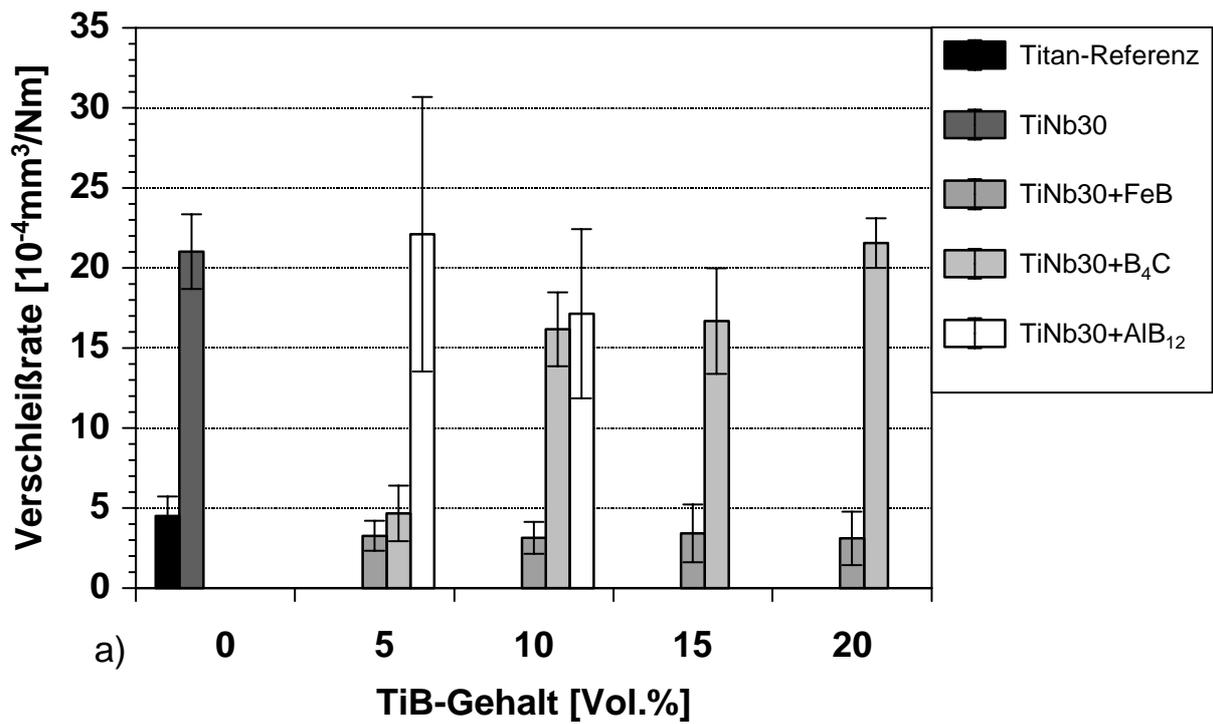


Abb. 4.21: Verschleißraten von TiNb30 a) und TiAl6Nb7 b) in Abhängigkeit vom TiB-Gehalt und vom Boradditiv

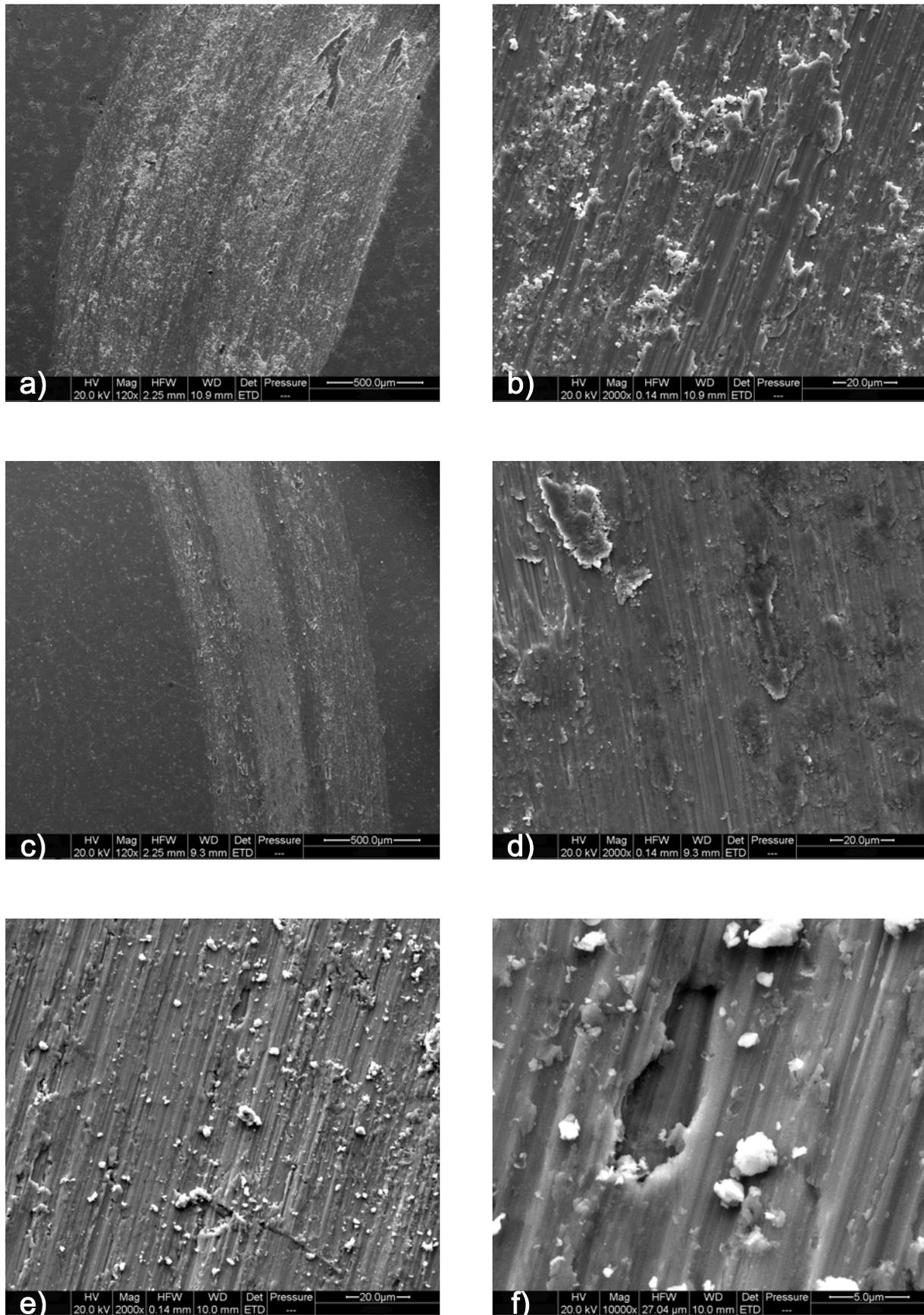


Abb. 4.22: Beispiele für Verschleißspuren a,b) TiNb₃₀+B₄C (15 Vol.%TiB)
c,d) TiAl₆Nb₇+FeB (10 Vol.% TiB) e,f) TiNb₃₀+AlB₁₂ (10 Vol.% TiB)

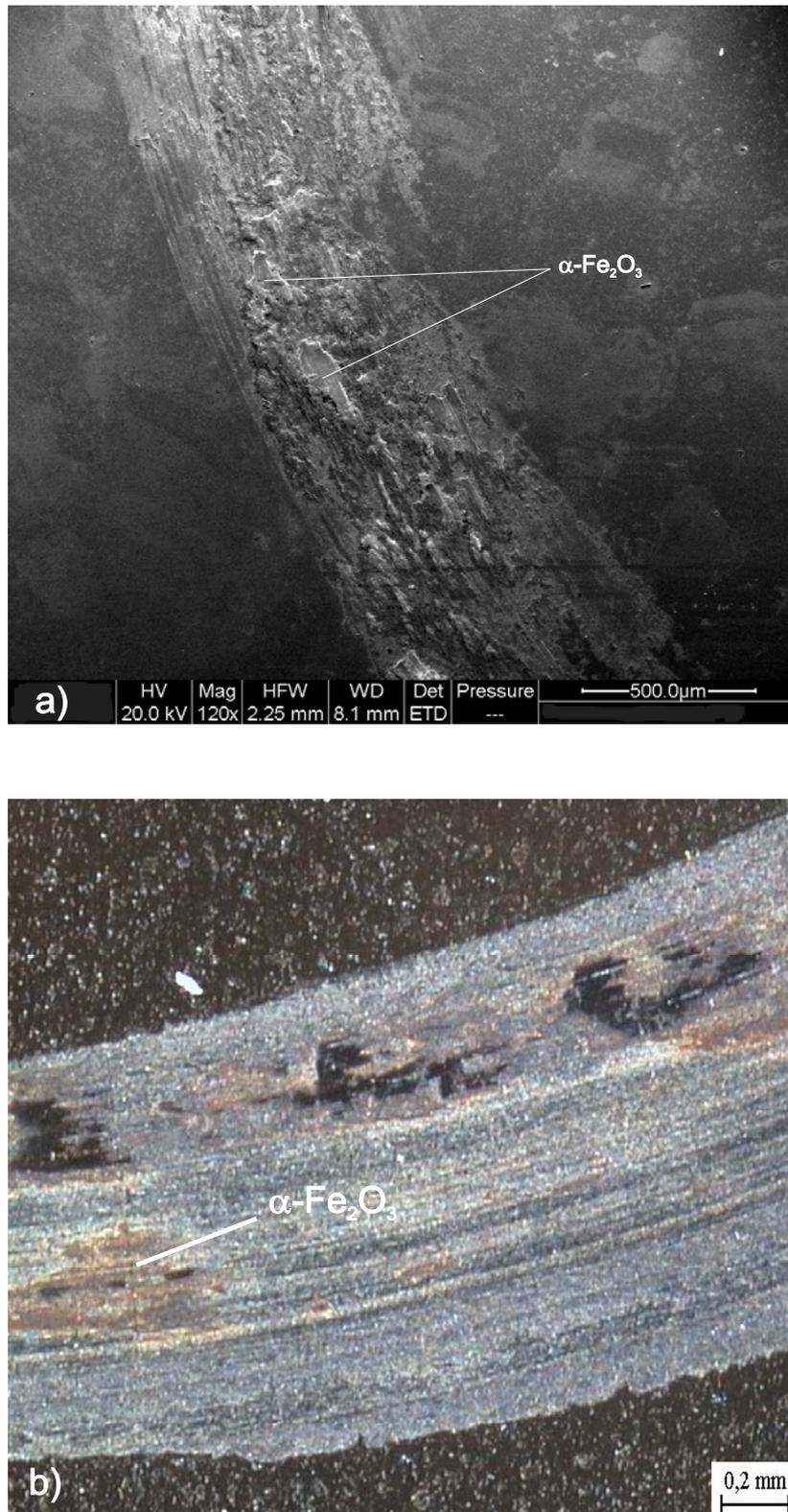


Abb. 4.23: Verschleißspur einer WIG-auftragsgeschweißten Probe (Schicht: TiAl6Nb7+ 25 Gew.% B₄C-Pulver, Substrat: TiAl6Nb7) mit einer Schmierschicht aus Abriebpartikeln des Gegenkörpers (100Cr6-Stahl), a) REM-Aufnahme, b) Schlifffbild

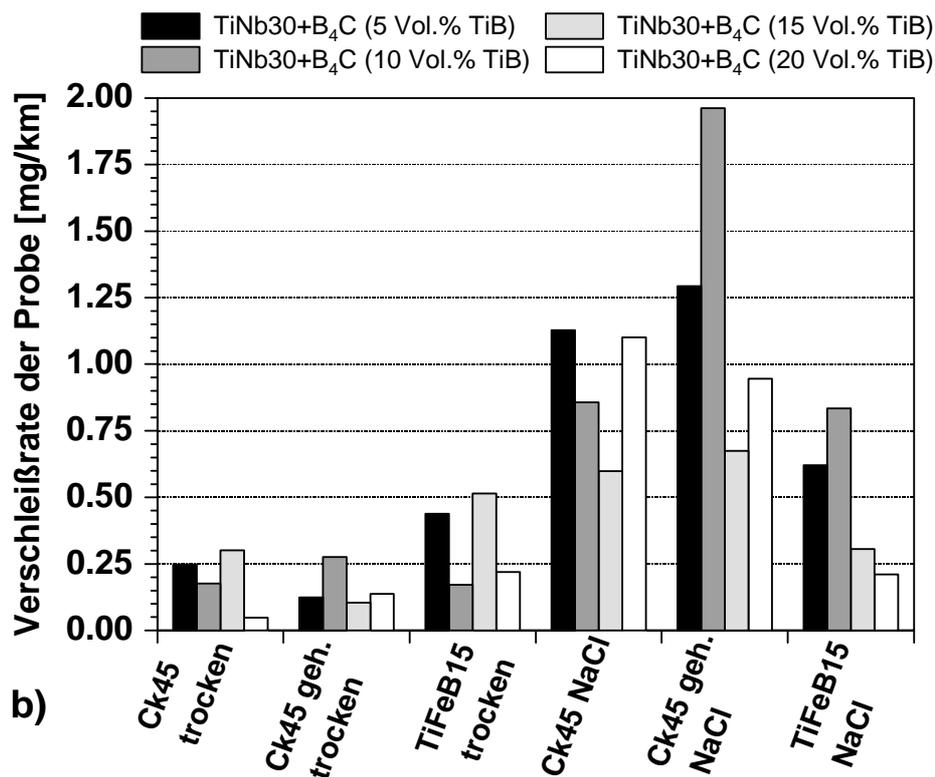
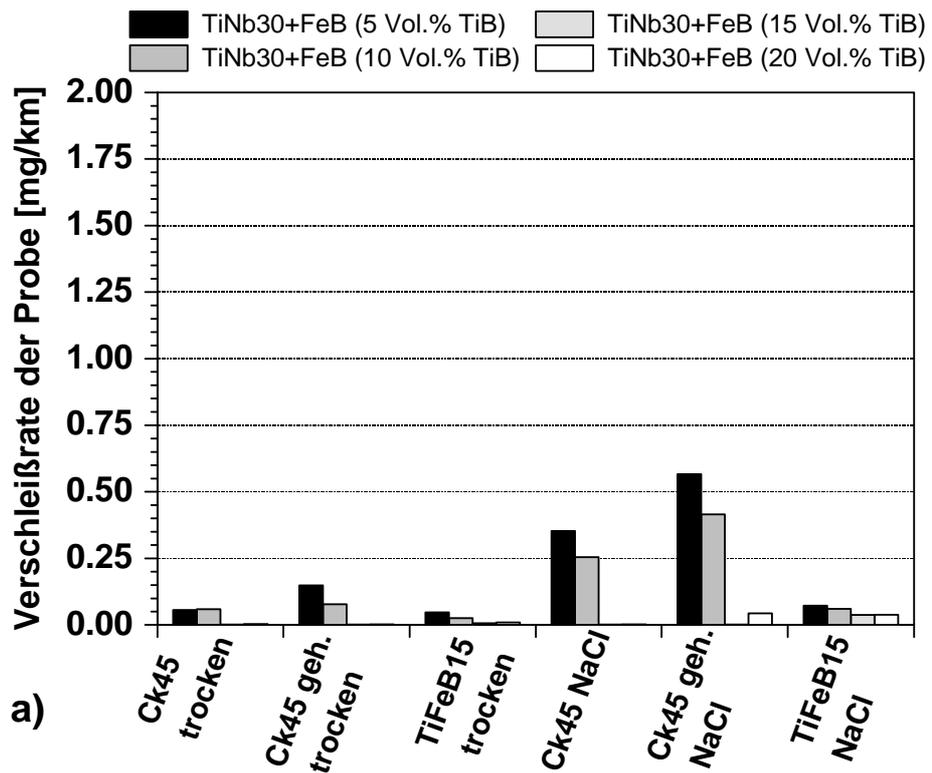


Abb. 4.24: Wälzreibverschleißraten für TiNb30 mit a) FeB- und mit b) B₄C gegen verschiedene Materialien, gemessen im Trockenlauf und mit 0,9 % NaCl-Lösung (pH = 7,4)

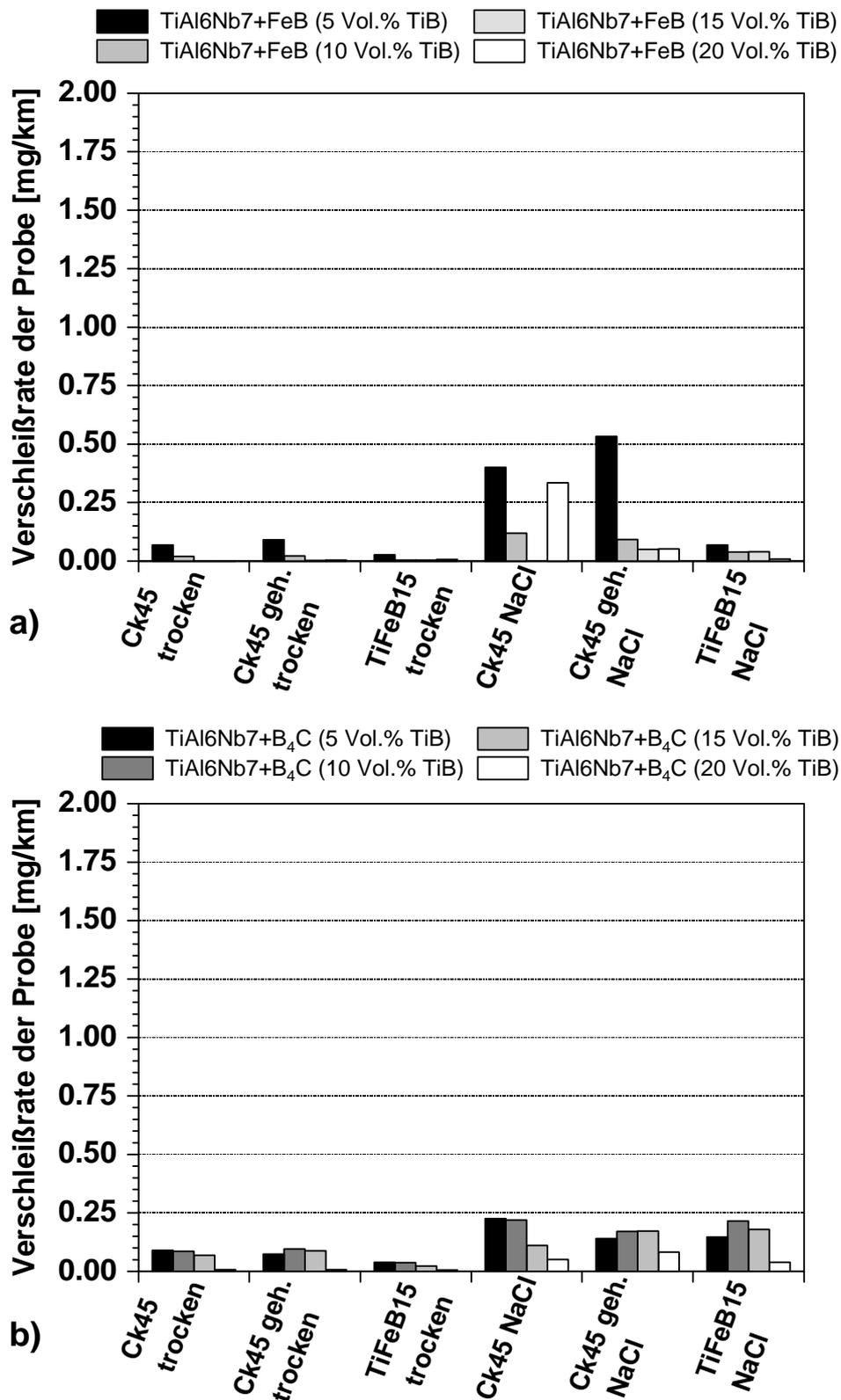


Abb. 4.25: Wälzreibverschleißraten für TiAl6Nb7 mit a) FeB- und mit b) B₄C gegen verschiedene Materialien, gemessen im Trockenlauf und mit 0,9 % NaCl-Lösung (pH = 7,4)

Die vorher angesprochene schlechtere Haftfestigkeit von TiC im Vergleich zu TiB in den Titanlegierungen, kann über die Abschätzung der Eigenspannungen mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen entsprechend Gl. 4.1 interpretiert werden.

$$\sigma_E = E_G \cdot |\alpha_M - \alpha_K| \cdot \Delta T \quad (4.1)$$

σ_E : Eigenspannung, E_G : E-Modul der Grenzfläche Matrix/Keramik, α_M : Ausdehnungskoeffizient der Matrix, α_K : Ausdehnungskoeffizient der Keramik

Große Differenzen zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der metallischen Matrix und der keramischen Partikel können dabei zur Entstehung hoher örtlicher Eigenspannungen führen. Auf die TiB- und TiC-Ausscheidungen wirken aufgrund ihres im Vergleich zur Titanlegierungsmatrix geringeren Ausdehnungskoeffizienten nach dem Abkühlen Druckeigenspannungen, die zu einer guten mechanischen Verankerung der Partikel im Grundwerkstoff führen (Abb. 4.26). Mit den Werten für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus Tabelle 6 ergibt sich, dass die Druckeigenspannungen um die TiC-Partikel um mehr als die Hälfte niedriger sind als die Druckeigenspannungen um die TiB-Partikel, was die geringere Haftfestigkeit von TiC in der Legierungsmatrix erklärt.

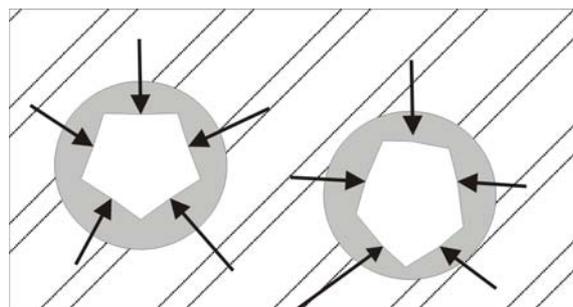


Abb. 4.26: Lokale Druckeigenspannungen um keramische Partikel

4.3 Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen

Vorraussetzung für den Einsatz von Werkstoffen für Implantate sind neben der Biokompatibilität, guten mechanischen Eigenschaften und hoher Verschleißbeständigkeit auch ausreichend gute Korrosionsbeständigkeit im Körpermilieu.

An den Matrixlegierungen als Referenzproben, den Kompositen und den auftragsgeschweißten Proben wurden deshalb im polierten Zustand Stromdichte-Potential-Messungen in physiologischer Kochsalzlösung als Elektrolyt (0,9% NaCl, pH 7,4, RT 20°C) durchgeführt (Abb. 4.27 a bis f und Abb. 4.28). Titan und Titanlegierungen zeigen die bekannte geringe Korrosionsneigung, weil sie dichte isolierende Titanoxidschichten bilden [129]. Im Korrosionsversuch zeigt sich dies durch niedrige Passivstromdichten, einem hohen Durchbruchpotential und hohem Polarisationswiderstand, woraus nur eine geringe Ionenabgabe vom Implantatwerkstoff in das umliegende Gewebe folgt. Alle untersuchten Legierungen zeigten im Bereich des Körperpotentials (+400 mV) die für Titanlegierungen zu erwartenden niedrigen Stromdichten. Zu beobachten sind Aktivierungsvorgänge oberhalb von 1500 mV, die sich mit steigendem Borgehalt verstärken. Es handelt sich dabei um lokal begrenzte Durchbrüche der oxidischen Deckschicht (Lochfraßkorrosion). Es gibt mehrere Erklärungsansätze zum Initiierungsmechanismus der Lochbildung [130]. Durch den Herstellungsprozess vorhandene Mikroporen und -risse in der oxidischen Deckschicht können zu einer erhöhten Stromdichte führen. Das Durchbruchpotential verringert sich mit höherem Anteil an Verstärkungsphase. Eine Interpretation zur Zunahme der Stromdichte könnte die Bildung von Lokalelementen sein. Die einzelnen Gefügebestandteile besitzen unterschiedliche Potentiale und verschiedene Kombinationen von möglichen Lokalelementen sind denkbar, z. B. α/β_u , α/TiB , α/TiC oder β/TiB etc. Die β_u -Phase des α/β_u -Lokalelementes z. B. ist i.a. edler, da sich in ihr vorwiegend Legierungselemente mit positiverem Potential (z. B. Mo, V, Nb, Ta) lösen, während das α -stabilisierend wirkende Al in der elektrochemischen Spannungsreihe über Ti liegt und damit unedler ist.

Alle aus den Korrosionsmessungen ermittelten Werte z. B. Ruhe-, und Durchbruchpotential, Korrosionsstromdichte und Polarisationswiderstand sind in Tabelle 13, 14 und 15 wiedergegeben. Wegen der sehr hohen Aktivierungspotentiale und frühen Durchbrüche einiger Proben, wurden ihre Oberflächen auf mikrostrukturelle Änderungen durch den Korrosionsvorgang am Raster-

elektronenmikroskop einer EDX-Analyse unterzogen (Tabelle 16). Die Unterschiede vor und nach der Korrosionsmessung sind an einer Probe in Abb. 4.29 zu sehen. Einige Schliffbilder von korrodierten WIG-Proben veranschaulichen die unterschiedliche Wirkung auf die mit FeB, B₄C und AlB₁₂ legierte Titanlegierung (Abb. 4.30). Dabei zeigen sich bei allen Proben, die mit B₄C als Boradditiv hergestellt wurden kleine Löcher, die vorzugsweise an den Rändern von TiB-Nadeln und -Platten zu finden sind und den Umrissen der globulitischen TiC-Partikel gleichen, die sich normalerweise an die TiB-Nadeln anlagern. Die Proben ohne TiC zeigen diese auffälligen Merkmale nicht, die Oberfläche erscheint ohne Anzeichen eines korrosiven Angriffs glatt, mit der jeweils typischen Mikrostruktur.

Durch die im Vergleich zu TiB schlechtere mechanische Verankerung (geringere Druckeigenspannungen) der TiC-Partikel, erhöht sich die Neigung zur Spaltkorrosion. Der herabgesetzte Grenzflächenkontakt zwischen Matrix und Titankarbid ist, wie aus Gl. 4.1 hervorgeht, eine Folge der schwächeren Druckspannungsfelder, bedingt durch den im Vergleich zu TiB höheren Ausdehnungskoeffizienten von TiC.

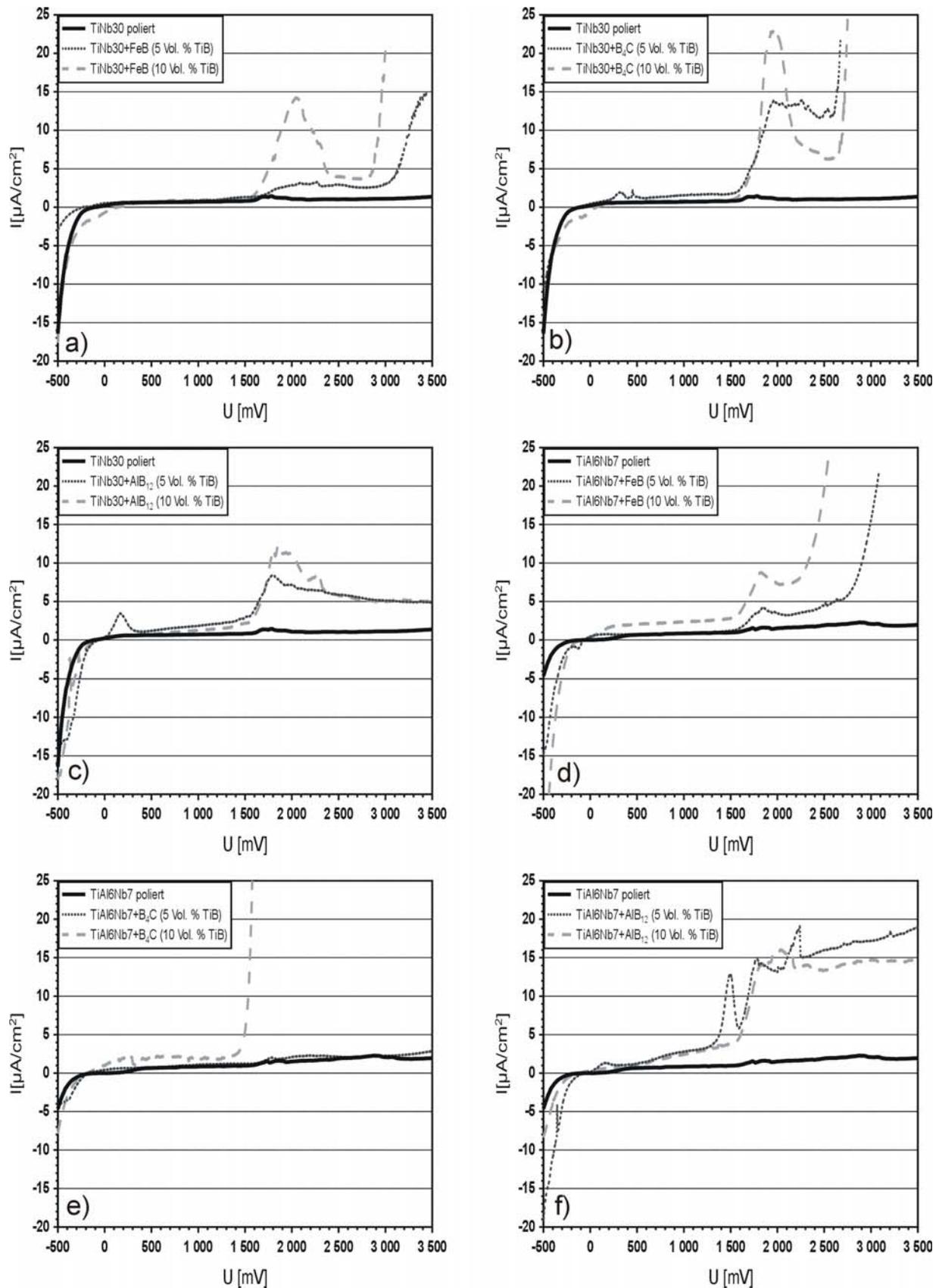


Abb. 4.27: Stromdichte-Potentialkurven von den Grundlegierungen und den Kompositen im Vergleich

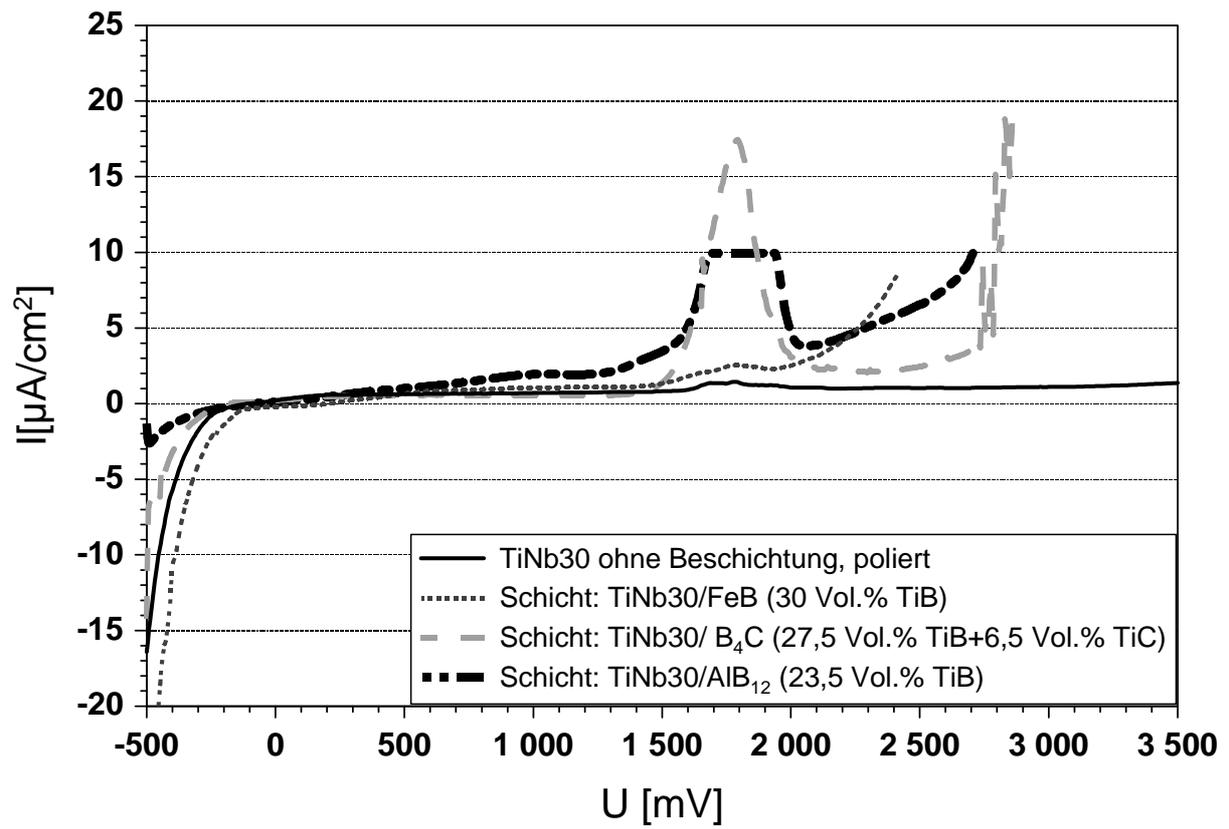


Abb. 4.28: Stromdichte-Potentialkurven auftragsgeschweißter Proben. (TiNb30-Substrat)

Tab. 13: Korrosionseigenschaften von TiNb30-Werkstoffen

	TiNb30	TiNb30/FeB (5 Vol.-% TiB)	TiNb30/FeB (10 Vol.-% TiB)	TiNb30/B ₄ C (5 Vol.-% TiB)	TiNb30/B ₄ C (10 Vol.-% TiB)	TiNb30/AiB ₁₂ (5 Vol.-% TiB)	TiNb30/AiB ₁₂ (10 Vol.-% TiB)
Ruhepotential U_R [mV]	-110	-233	127	-140	62	-75	-70
Korrosionsstromdichte I_k [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	3,6	3,55	3,8	3,98	3,3	6,3	2,69
Passivstromdichte bei 400mV I_P [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0,62	0,69	0,65	1,19	0,6	1,08	0,67
Polarisationswiderstand R_P [$\text{M}\Omega\text{cm}^2$]	2,42	1,91	0,81	1,13	1,09	0,59	0,79
Lochfraßpotential U_{LF} [mV]	1600	1650	1590	1590	1550	1550	1550
Repassivierungspotential U_P [mV]	2000	2500	2400	2450	2270	> 3500	2800
Durchbruchspotential U_b [mV]	> 3500	3000	2800	2600	2620	> 3500	> 3500

Tab. 14: Korrosionseigenschaften von TiAl6Nb7-Werkstoffen

	TiAl6Nb7	TiAl6Nb7/FeB (5 Vol.% TiB)	TiAl6Nb7/FeB (10 Vol.% TiB)	TiAl6Nb7/B ₄ C (5 Vol.% TiB)	TiAl6Nb7/B ₄ C (10 Vol.% TiB)	TiAl6Nb7/AiB ₋₁₂ (5 Vol.% TiB)	TiAl6Nb7/AiB ₋₁₂ (10 Vol.% TiB)
Ruhepotential U _R [mV]	-20	-63	-100	-80	-82	-67	-120
Korrosionsstromdichte I _K [μ A/cm ²]	3,16	4,27	56,0	2,95	56,0	3,31	3,85
Passivstromdichte bei 400mV I _P [μ A/cm ²]	0,6	0,7	1,92	0,71	1,87	1,11	0,95
Polarisationswiderstand R _P [M Ω cm ²]	1,55	1,98	0,62	1,85	0,32	0,12	0,43
Lochfraßpotential U _{LF} [mV]	> 3500	1600	1570	> 3500	> 3500	1350	1540
Repassivierungspotential U _P [mV]	> 3500	2100	2100	> 3500	> 3500	1580	> 3500
Durchbruchspotential U _b [mV]	> 3500	2700	2200	> 3500	1400	1620	1640

Tab. 15: Korrosionseigenschaften von auftragsgeschweißten Schichten auf TiAl6Nb7-Substrat

	TiNb30	TiNb30/FeB (30 Vol.-% TiB)	TiNb30/B ₄ C (27,5 Vol.-% TiB und 6,5 Vol.-% TiC)	TiNb30/AIB ₁₂ (23,5 Vol.-% TiB)
Ruhepotential U_R [mV]	-110	205	-185	-80
Korrosionsstromdichte I_K [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	3,6	2,0	3,8	2,57
Passivstromdichte bei 400mV I_P [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0,62	0,42	0,56	0,87
Polarisationswiderstand R_P [$\text{M}\Omega\text{cm}^2$]	2,42	1,73	1,26	0,44
Lochfraßpotential U_{LF} [mV]	1600	1500	1520	1560
Repassierungspotential U_P [mV]	2000	> 2400	1980	2000
Durchbruchspotential U_D [mV]	> 3500	2150	2730	2100

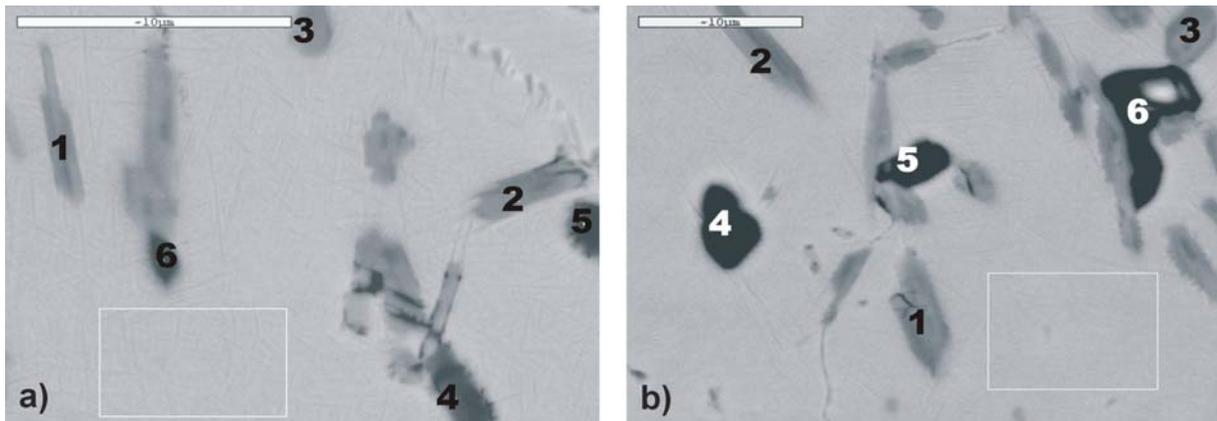


Abb. 4.29: TiNb30+B₄C (10 Vol.% TiB), a) vor und b) nach Korrosionsversuch (EDX-Analysen siehe Tabelle 16)

Tab. 16: Phasenzuordnung anhand einer EDX-Analyse

Position	Abb.: 4.29 a EDX [Gew.%]	Zugeordnete Phase aus XRD und Schliffbildern	Abb.: 4.29 b EDX [Gew.%]	Zugeordnete Phase aus XRD und Schliffbildern
Matrix	70,99 Ti; 29,01 Nb	TiNb30-Matrix	70,73 Ti; 29,27 Nb	TiNb30-Matrix
1	66,19 Ti; 33,81 Nb	TiB	62,01 Ti; 37,99 Nb	TiB
2	65,03 Ti; 34,97 Nb	TiB	63,55 Ti; 36,45 Nb	TiB
3	63,28 Ti; 36,72 Nb	TiB	59,70 Ti; 40,30 Nb	TiB
4	83,51 Ti; 11,99 Nb, 4,5 C	TiC	86,10 Ti; 13,90 Nb, C nicht nachweisbar	Hohlraum
5	80,87 Ti; 14,54 Nb; 4,59 C	TiC	82,33 Ti; 17,67 Nb; C nicht nachweisbar	Hohlraum
6	82,65 Ti; 13,74 Nb; 3,61 C	TiC	80,50 Ti; 19,50 Nb; C nicht nachweisbar	Hohlraum

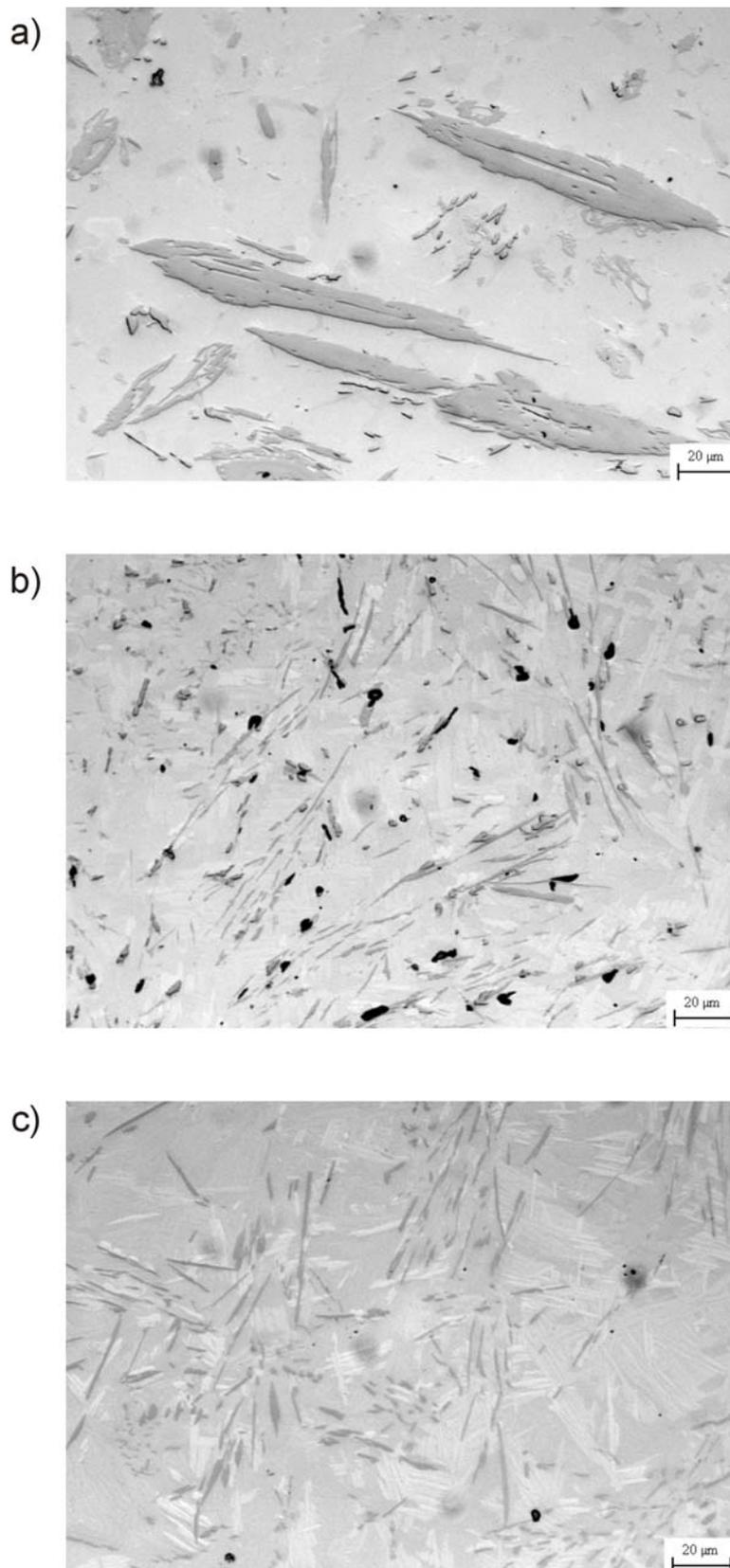


Abb. 4.30: Auftraggeschweißte Oberflächen nach dem Korrosionsversuch

a) TiNb30+50 Gew.% FeB, b) TiNb30+12,5 Gew.% B₄C,

c) TiNb30+10,5 Gew.% AlB₁₂

4.4 Prüfung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften

4.4.1 Ergebnisse der Härtemessung

In Abb. 4.31 sind die Makrohärteverläufe der beiden Basislegierungen TiNb30 und TiAl6Nb7 in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an TiB-Phase, die aus den unterschiedlichen Boradditiven hergestellt wurden. Dargestellt ist die zu erwartende stetige Härtesteigerung mit zunehmendem Gehalt an Hartstoffphase. Beide Grundlegierungen weisen ohne Borzusatz eine höhere Härte als die cp-Titanreferenz auf, was auf die Härtungsmechanismen durch das Legieren zurückzuführen ist.

Dass die Härtewerte für die mit FeB legierten Titanbasiswerkstoffe einen stärkeren Anstieg im Vergleich zu den mit B_4C und AlB_{12} verstärkten Legierungen zeigen, ist ebenfalls durch Härtungsmechanismen wie Mischkristall- und Ausscheidungshärtung zu erklären. Dabei wird die Matrix vor allem durch das aus der in situ-Reaktion zwischen Titan und FeB freigesetzte Fe, das sich im β -Titan löst und bei der Abkühlung in Zwangslösung bleibt und dadurch die β -Phase bis Raumtemperatur stabilisiert, aufgehärtet. Dies wurde durch Gitterkonstantenmessungen von mit FeB legiertem cp-Titan oder TiAl6V4 [32, 33] und eigenen Röntgenmessungen an TiNb30 und TiAl6Nb7 (Abb. 4.5) bestätigt. Ein zunächst wahrscheinlich nur geringer Teil des Eisens bildet mit Titan die intermetallische Phase TiFe, die ebenfalls eine Aushärtung bewirkt. Zur Verdeutlichung des durch den Eisengehalt bedingten Härteanstiegs wurde die Makrohärte an den borfreien, nur mit reinem Fe versetzten Legierungen gemessen (Abb. 4.32).

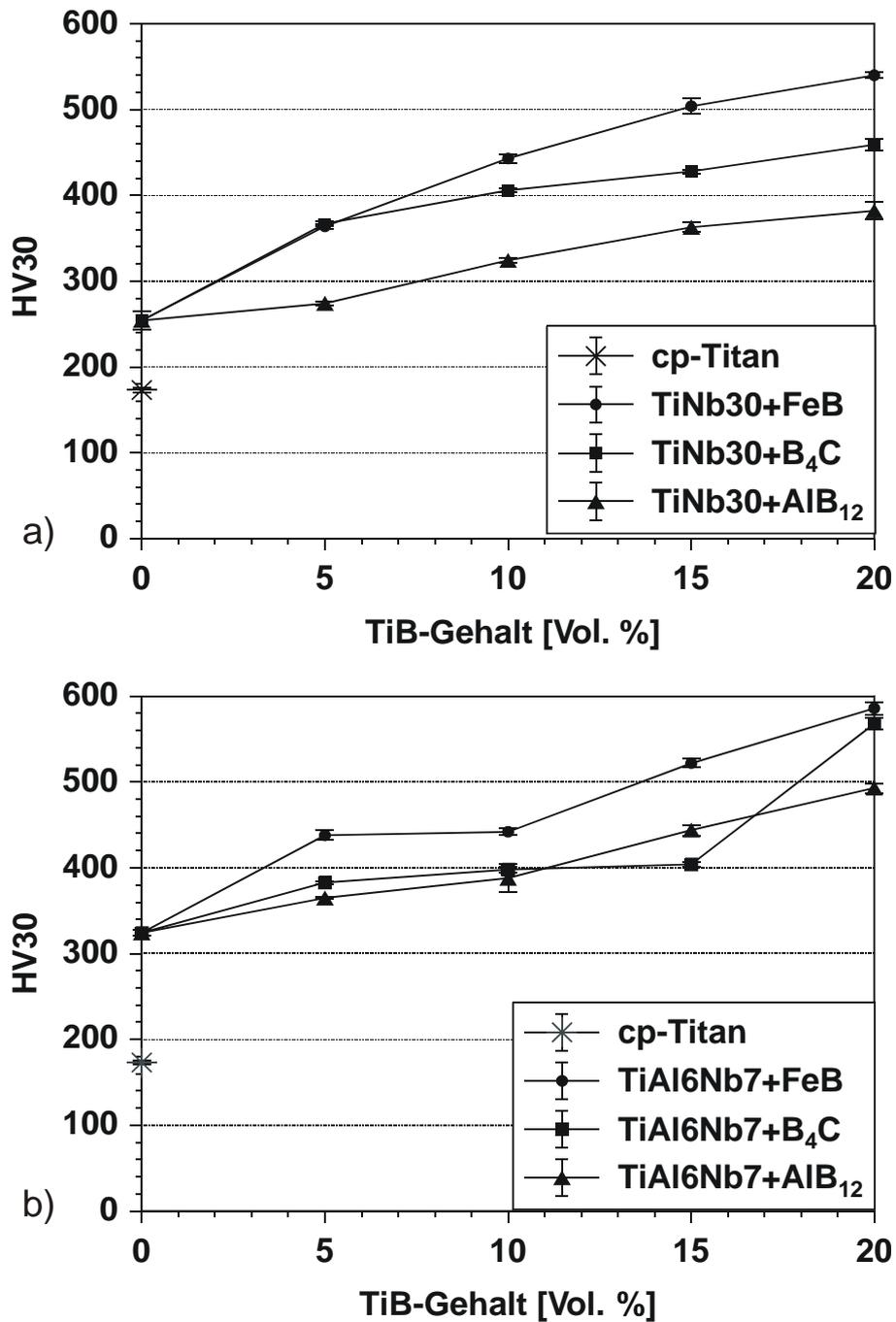


Abb. 4.31: Vickershärte HV 30 für a) TiNb30 und b) TiAl6Nb7 in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung

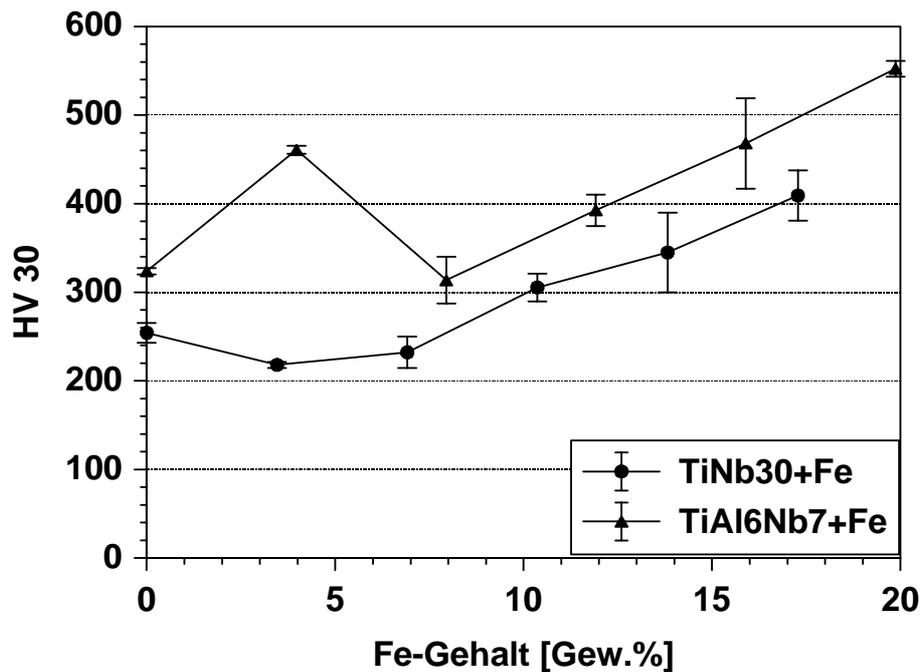


Abb. 4.32: Härteanstieg durch Zugabe von Eisen

4.4.2 Ergebnisse der Dreipunktbiegeversuche

Biegefestigkeiten und Bruchdehnungen der beiden im Dreipunktbiegeversuch getesteten Matrixlegierungen TiAl6Nb7 und TiNb30 in Abhängigkeit vom TiB-Gehalt sind in Abb. 4.33 aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, dass schon geringe Mengen an Verstärkungsphase eine schnelle Versprödung der Matrix bewirken. Nennenswerte Bruchdehnungen bei einem Volumenanteil von mehr als 10% sind kaum noch messbar. Hinsichtlich ihrer Festigkeitseigenschaften bei zunehmender Hartstoffeinklagerung sind allerdings Unterschiede bei der ($\alpha+\beta$)- und der β -nahen Titanlegierung zu verzeichnen. Während die β -nahe TiNb30-Legierung durch das Legieren mit borhaltigen Verbindungen im Bereich von 3-10 Vol.% einen Festigkeitszuwachs aufweist, zeigt die Legierung TiAl6Nb7 ab 5 Vol.% eine Verminderung der Biegebruchfestigkeit. Dies stimmt mit dem im Zugversuch an TiAl6V4 beobachteten Verhalten überein [33]. TiNb30 zeigt im Mittel eine höhere Bruchdehnung als TiAl6Nb7 bei gleicher Boridmenge. Dabei bewirkt die höhere Duktilität der kubisch raumzentrierten β -Phase, dass bei der TiNb30-Legierung die Kerbwirkung der eingelagerten Boride besser toleriert wird.

Die mit der Ausscheidung an TiB-Phase zunehmende Steifigkeit wird in Abb. 4.34 gezeigt. Der für die β -nahe Legierung charakteristische niedrigere, für lasttragende Implantate günstigere und an die elastischen Verhältnisse des Knochens (E-Modul Knochen ≈ 10 -20 GPa) besser angepasste Elastizitätsmodul von TiNb30 bleibt bei gleicher Menge an Verstärkungsphase unter den Werten der $(\alpha+\beta)$ - Legierung TiAl6Nb7. Beim Legieren mit FeB steigt mit zunehmenden Fe-Gehalt der Anteil an β -Phase, was dazu führt, dass der E-Modul von TiAl6Nb7 ab 7 Vol.% TiB sinkt. TiNb30 zeigt deshalb mit FeB legiert über den gesamten Konzentrationsbereich einen niedrigeren E-Modul als mit B_4C oder AlB_{12}

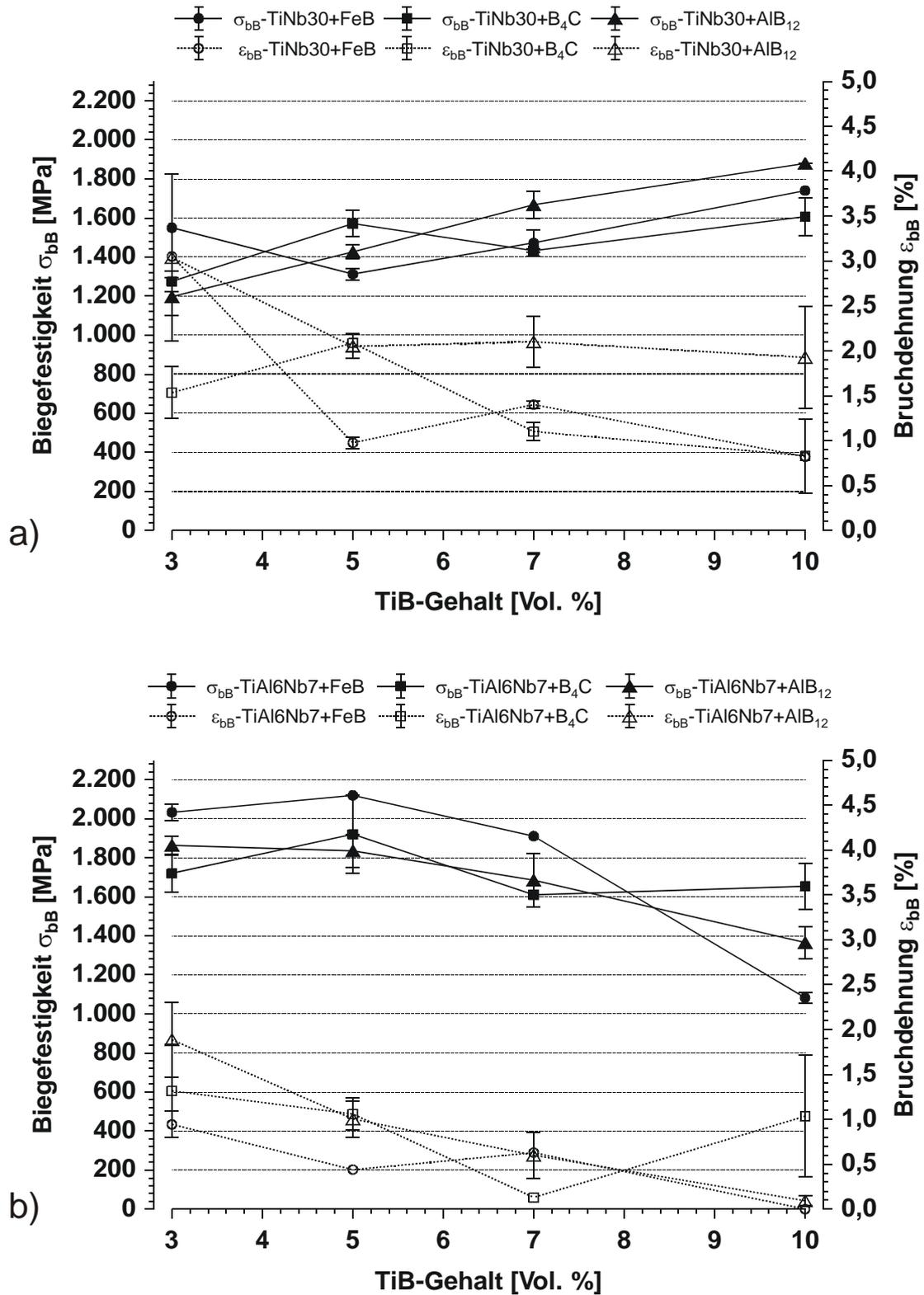


Abb. 4.33: Biegebruchfestigkeit und Bruchdehnung von a) TiNb30 und b) TiAl6Nb7 in Abhängigkeit vom Borgehalt

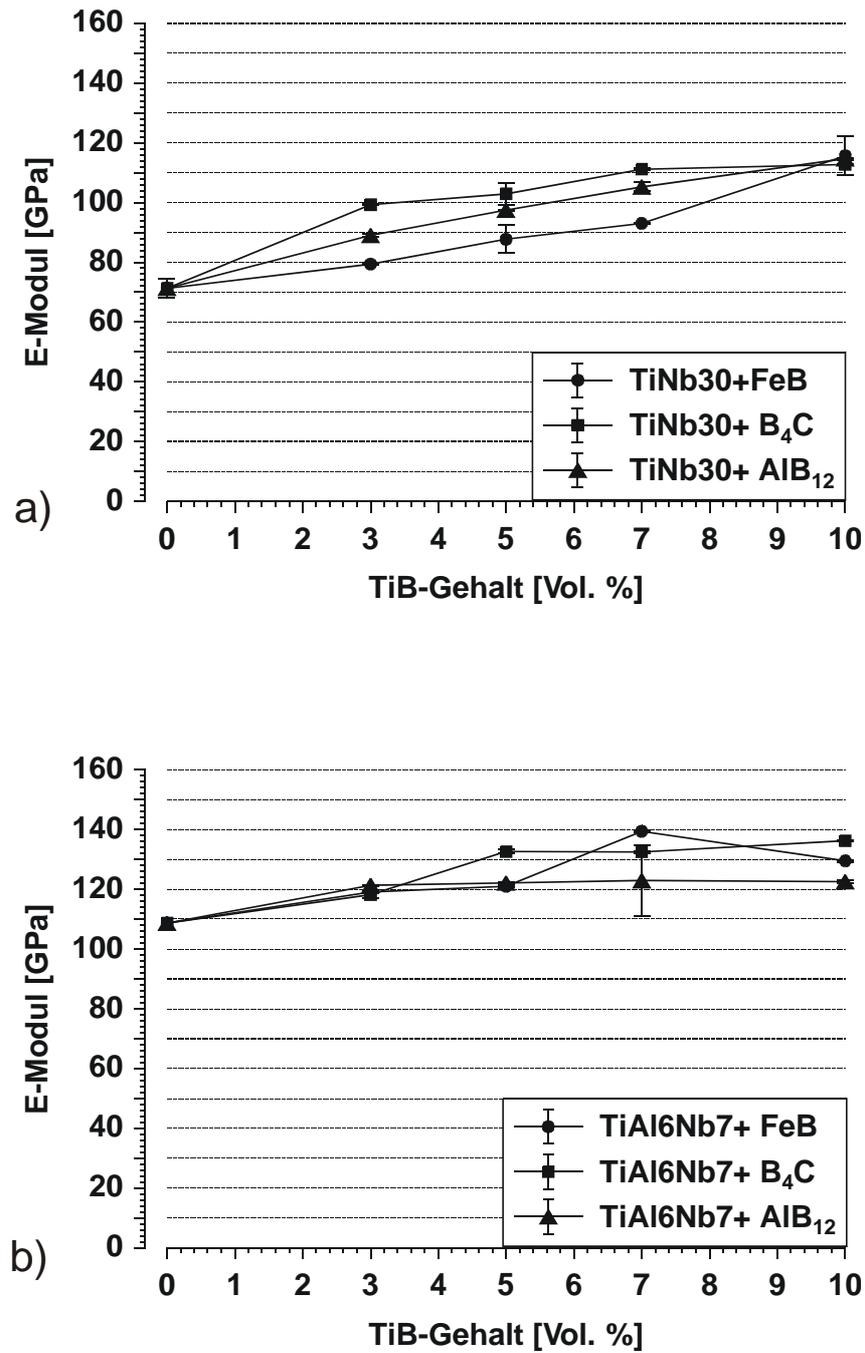


Abb. 4.34: Verlauf des E-Moduls in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung

4.4.3 Ergebnisse der Umlaufbiegeversuche

Eine schnelle Aussage über das Verhalten unter zyklischer Belastung für vergleichende Messungen liefert das Locati-Verfahren. Zu beachten sind dabei lokal auftretende plastische Verformungen, die durch Verfestigung submikroskopischer Gleitbereiche, eine erhöhte Dauerfestigkeit gegenüber im Wöhlerversuch ermittelten Werten zeigen (Trainiereffekt). Einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer haben herstellungsbedingt, als Kerb wirkende in der Randfaser liegende, angeschnittene TiB-Partikel, die zu großen Streuungen in den Versuchsergebnissen führen.

Die maximal bis zum Bruch ertragenen Spannungen der unterschiedlich zusammengesetzten Werkstoffe sind in Abb. 4.35 gegen den TiB-Gehalt dargestellt. Aus den Messungen geht hervor, dass die Legierung TiNb30 mit 350 MPa im Vergleich zu TiAl6Nb7 mit 650 MPa eine niedrigere Bruchspannung besitzt. In der Literatur ergibt sich aus Ermüdungstests für TiAl6Nb7 ein Wert von 400-700 MPa für die Dauerfestigkeit [131, 132].

Nach der Verformung im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet mit anschließender Abkühlung an Luft, weist TiAl6Nb7 ein bimodales Gefüge auf mit Anteilen von globularen α -Körnern und umgewandeltem lamellarem β auf. Dieser Gefügestand kombiniert hohe Dauerfestigkeit und Bruchdehnung aufgrund der feinkörnigen sphärischen Morphologie mit einem höheren Widerstand gegen Ermüdungsrisswachstum aufgrund der β_u -Lamellenstrukturen. Die höchsten Umlaufbiegefestigkeiten für beide Grundlegierungen wurden durch Legieren mit B_4C und AlB_{12} erreicht, wobei beide Komposite mit zunehmendem Gehalt an Hartphase einen ähnlichen Verlauf haben. Die mit FeB legierten Proben zeigten durchweg niedrigere Spannungsamplituden. Zu erkennen ist, dass die höchsten Belastungswerte bei der TiAl6Nb7-Legierung früher auftreten (3 bzw. 5 Vol.% TiB) als bei TiNb30 (7 Vol.% TiB). Das Ermüdungsverhalten der Titan-Matrix ist abhängig von zum Teil gegenläufigen Anforderungen an den Gefügestand. Die Einlagerung spröder Hartphasen verursacht zudem ein kompliziertes lokales Verformungs- und Bruchverhalten unter zyklischer Belastung. Senkrecht zum Rissfortschritt ausgerichtete TiB-Nadeln können, gute Haftung in der Matrix vorausgesetzt, risshemmend wirken. In der Literatur wird dieser Mechanismus der Rissfortschrittsbehinderung eingehend beschrieben [83, 110, 133, 134]. Die Erhöhung der Dauerfestigkeit durch die Verminderung der Rissfortschrittsenergie wegen der Druckeigenstressungen an der Partikel/Matrix-

Grenze und durch die Teilchenverfestigung, ist überlagert von an der Spitze langer schmaler Boride durch Kerbwirkung entstehende Spannungsüberhöhungen, die sich ungünstig auf das Ermüdungsverhalten auswirken. Ähnliches gilt für durch Walzen erzeugte Brüche der Partikel, wodurch Werkstoffungängen entstehen, die als Rissausgang wirken (Abb. 4.11). Ebenso erhöht die Zugabe von FeB die Festigkeit durch Mischkristallbildung und Ausscheidungs- bzw. Dispersionshärtung, setzt aber die Duktilität herab.

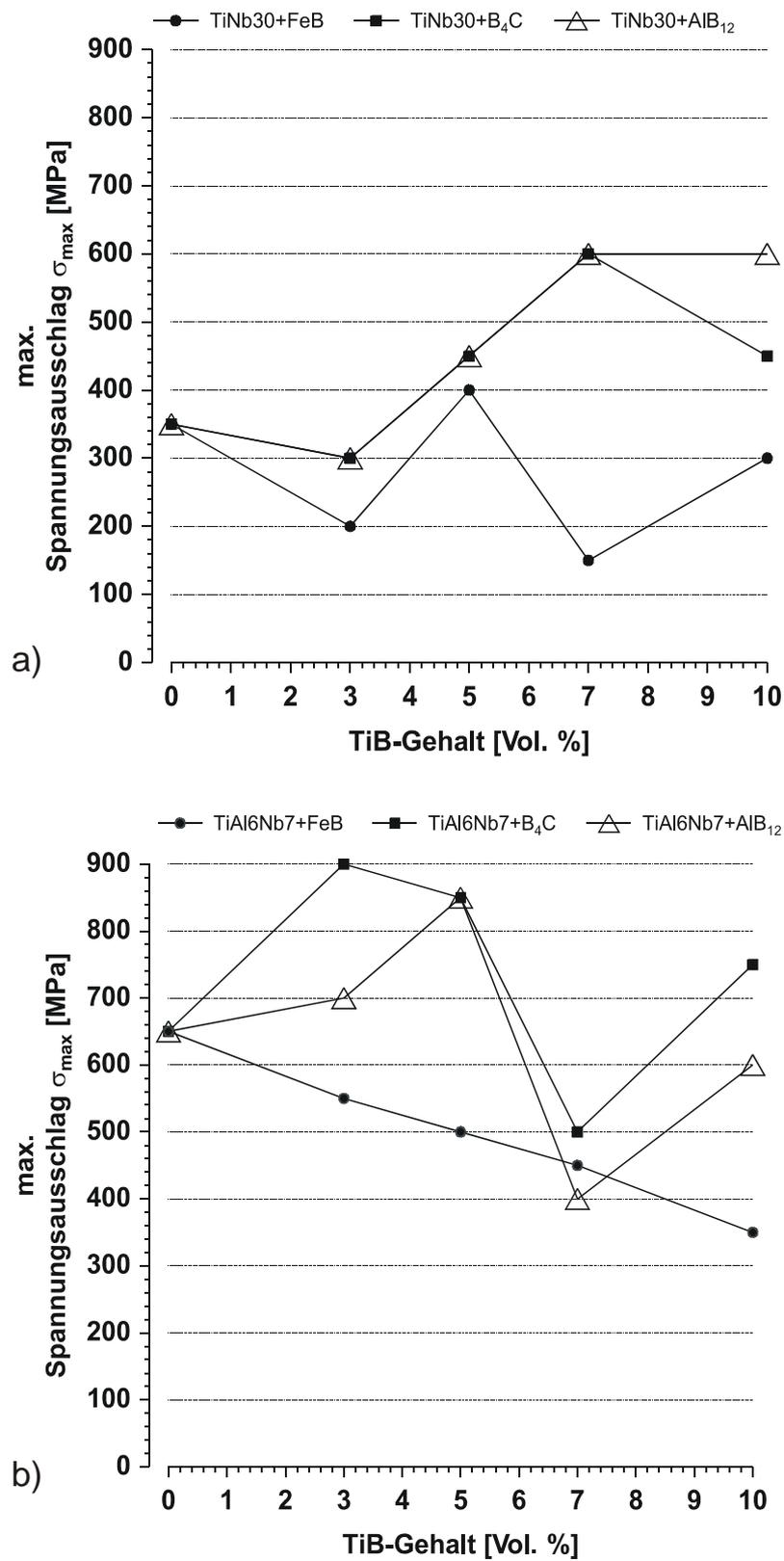


Abb. 4.35: Maximal bis zum Bruch ertragene Spannungen abhängig von der Boridmenge

4.4.4 Bruchverhalten

Die Komposite neigen aufgrund ihres Gefügebautbaus (duktiler metallische Matrix und spröde keramische Einlagerungen) zu einem gemischten Bruchverhalten (Anteile an Spröd- und Verformungsbruch). Aussagen über die Versagensursachen der untersuchten MMCs kann die Beurteilung der Bruchflächen anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen liefern. Die Untersuchung der Gesamtbruchflächen einiger Umlaufbiegeproben ergibt, dass die Rauigkeit der Bruchflächen mit zunehmendem TiB-Gehalt abnimmt. Abb. 4.36 zeigt Aufnahmen von unlegiertem, bzw. niedriglegiertem Werkstoff im Vergleich zu Proben mit 10 Vol.% TiB. Diese Abnahme der Rauigkeit mit zunehmendem Volumenanteil an TiB-Partikeln wurde auch bei der near- α -Legierung TiAl6Sn2Zr4Mo2 beobachtet und in Zusammenhang mit der Verminderung der Bruchzähigkeit gebracht [70]. Sie ist darin begründet, dass ein zunehmender Übergang vom Verformungs- zum Sprödbruch erfolgt. Die Aufnahmen wurden im Sekundärelektronenmodus erstellt, um mikrotopographische Einzelheiten der Bruchoberfläche besser darstellen zu können. Die fraktographische Begutachtung der Legierungen zeigt eine Reihe von möglichen schadensverursachenden Mikrostrukturen. Das Bruchbild von Proben ohne oder mit sehr geringen Borkonzentrationen erkennt man an den durch plastische Verformung erzeugten charakteristischen Wabenstrukturen (Abb. 4.37). Wabenbrüche starten vorzugsweise an spröden Einschlüssen unter einem Winkel von 90° zur Belastungsrichtung und setzen sich unter 45° (maximale Schubspannung) im duktilen Werkstoff fort. Die mit FeB legierten Proben zeigen, durch die starke Verfestigung der Matrix aufgrund der Mischkristallhärtung, Risse im Grundwerkstoff (Abb. 4.38 a weiße Pfeile und b) schwarzer Pfeil) und mit höherem Anteil an Verstärkungsphase einen vollständigen Verlust der Duktilität. Hierbei erfolgt die Trennung in weiten Bereichen durch transkristallinen Spaltbruch (Abb. 4.39) infolge von Versetzungsaufstau an den TiB-Partikeln. In Abb. 4.40 sind Beispiele für Komposite zu sehen, die mit B_4C und AlB_{12} als Boradditiv legiert wurden. Diese Proben besitzen noch eine geringe Restduktilität (teilweise Wabenstruktur) jedoch ist zu erkennen, dass die um die Boridnadeln (gestrichelte Pfeile) angeordneten Mikroporen (durchgezogene Pfeile) in der Matrix sich nicht zu größeren Poren vereinigt haben, was auf ein überwiegend sprödes Versagen hindeutet. Weiterhin treten Brüche der Partikel auf (Abb. 4.40 a, Kreis), die ihrerseits als Rissursprung

wirken. Als Ursache für in der Matrix vereinzelt vorhandenen größeren Hohlräume (Abb. 4.40 a, weißes Quadrat) wurde in einigen Veröffentlichungen das Delaminieren einiger TiB-Nadeln beim Bruch genannt, während in anderen Untersuchungen keinerlei Partikeldekoheäsion festgestellt wurde [48, 107]. Die Mechanismen, die das Bruchverhalten partikelverstärkter Titan-Matrix-Werkstoffe hauptsächlich steuern, sind nach Zugversuchen oder nach zyklischen Belastungen von z. B. TiAl6V4, cp-Titan und TiAl6Sn2Zr4Mo2Si0,2 mit TiB oder TiB +TiC als Verstärkungsphase anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen eingehend diskutiert worden [48, 71, 107, 109, 135, 136, 137]. Darunter fällt die Mikrorissinitiierung an der Grenzfläche zwischen Partikel und metallischer Matrix, das Herauslösen von Partikeln aus der Matrix durch lokale Überbeanspruchung und mangelnde Haftfestigkeit, sowie Brüche der TiB-Partikel. Die Partikelablösung führt, wie auch der Partikelbruch zu Hohlraumbildungen, die als Kerb wirken und deshalb Werkstoffversagen auslösen. Außerdem ist das Bruchverhalten von MMCs i.a. gekennzeichnet durch lokal auftretende Versagensmechanismen, die von Faktoren wie Anzahl, Form, Größe, Orientierung und Verteilung der Verstärkungsphasen abhängen. Die Kerbwirkung isotroper globulitischer TiC-Hartphasen dürfte geringer sein als die der anisotropen nadeligen oder plattenförmigen Boride, an deren Enden es eher zu Spannungsspitzen kommt. Eigenspannungen um die Partikel können die Bruchzähigkeit des Werkstoffes verbessern. Je höher auftretende Druckeigenspannungen (thermischer Ausdehnungskoeffizient des Matrixwerkstoffes größer als der der keramischen Hartstoffphase), desto größer muss die Rissenergie sein, um das entsprechende Spannungsfeld zu überwinden. Dagegen begünstigen Zugeigenspannungen im Bereich der Partikel die Rissausbreitung.

Zur Vermeidung eines frühzeitigen Versagens partikelverstärkter Werkstoffe ist deshalb eine ausreichende Grenzflächenfestigkeit notwendig, um die Lastübertragung zwischen harter keramischer Phase und duktiler Metallmatrix bei mechanischer Beanspruchung zu gewährleisten. Mit zunehmendem Gehalt an keramischer Hartphase verringert sich der Anteil an duktiler metallischer Phase, so dass die Rissausbreitung ungestört, ohne große Energieverluste ablaufen kann.

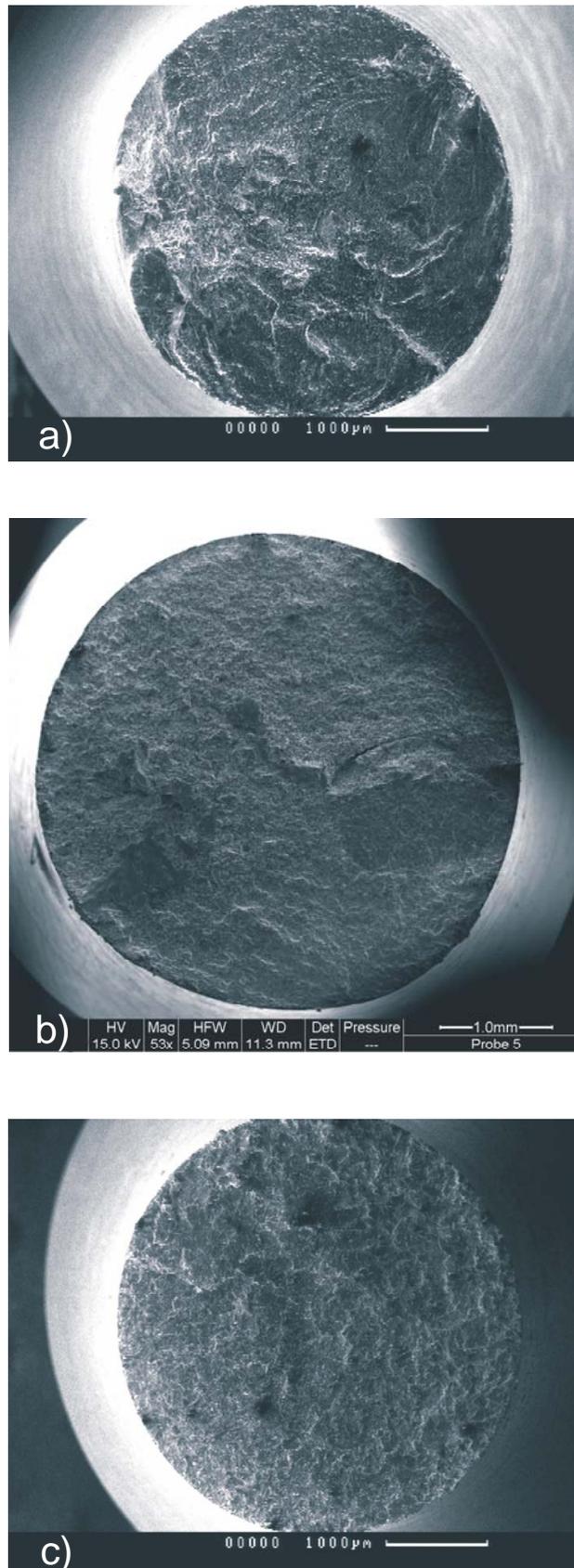


Abb. 4.36: Gesamtbruchflächen einiger Umlaufbiegeproben von a) TiAl6Nb7, b) TiAl6Nb7+AIB₁₂ (5 Vol.% TiB), c) TiAl6Nb7+FeB (10 Vol.% TiB)

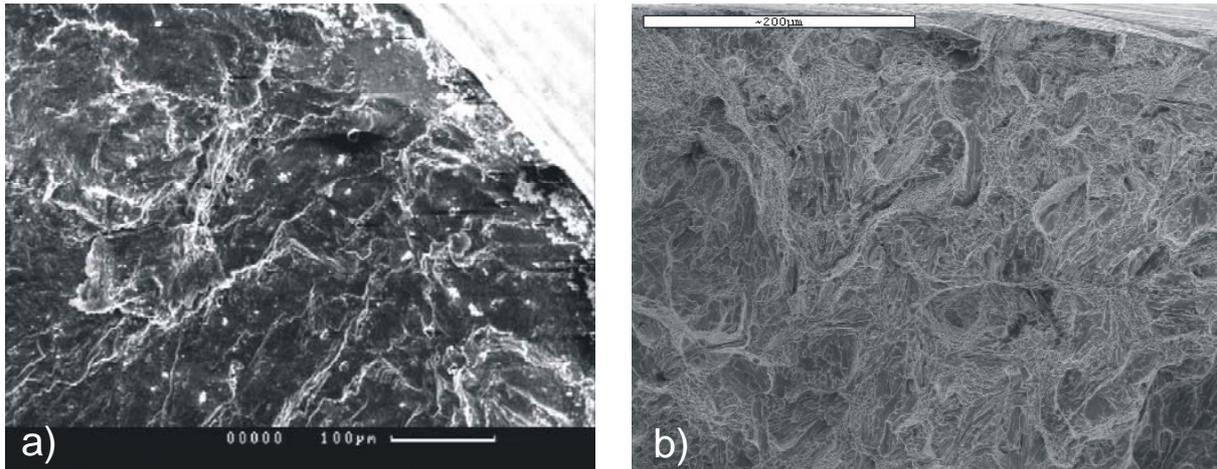


Abb. 4.37: a) Umlaufbiegeprobe TiAl6Nb7 ohne Bor, b) Dreipunktbiegeprobe TiNb30+B₄C (3 Vol.% TiB)

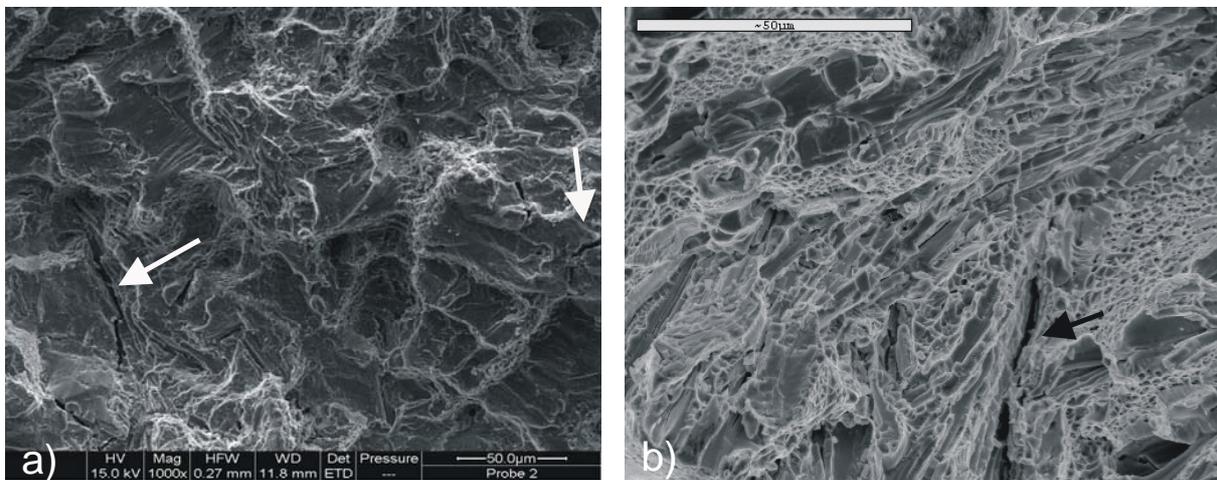


Abb. 4.38: a) Umlaufbiegeprobe TiNb30+FeB (5 Vol.% TiB), b) Dreipunktbiegeprobe TiNb30+FeB (7 Vol.% TiB)

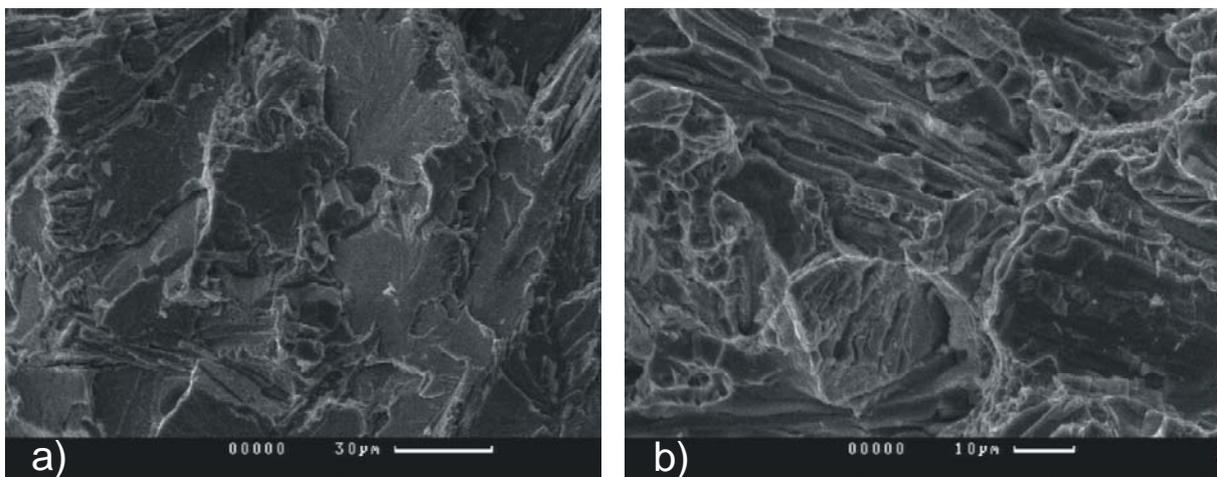


Abb. 4.39: Umlaufbiegeproben a) TiAl6Nb7+FeB, b) TiNb30+FeB, beide mit 10 Vol.% TiB-Gehalt

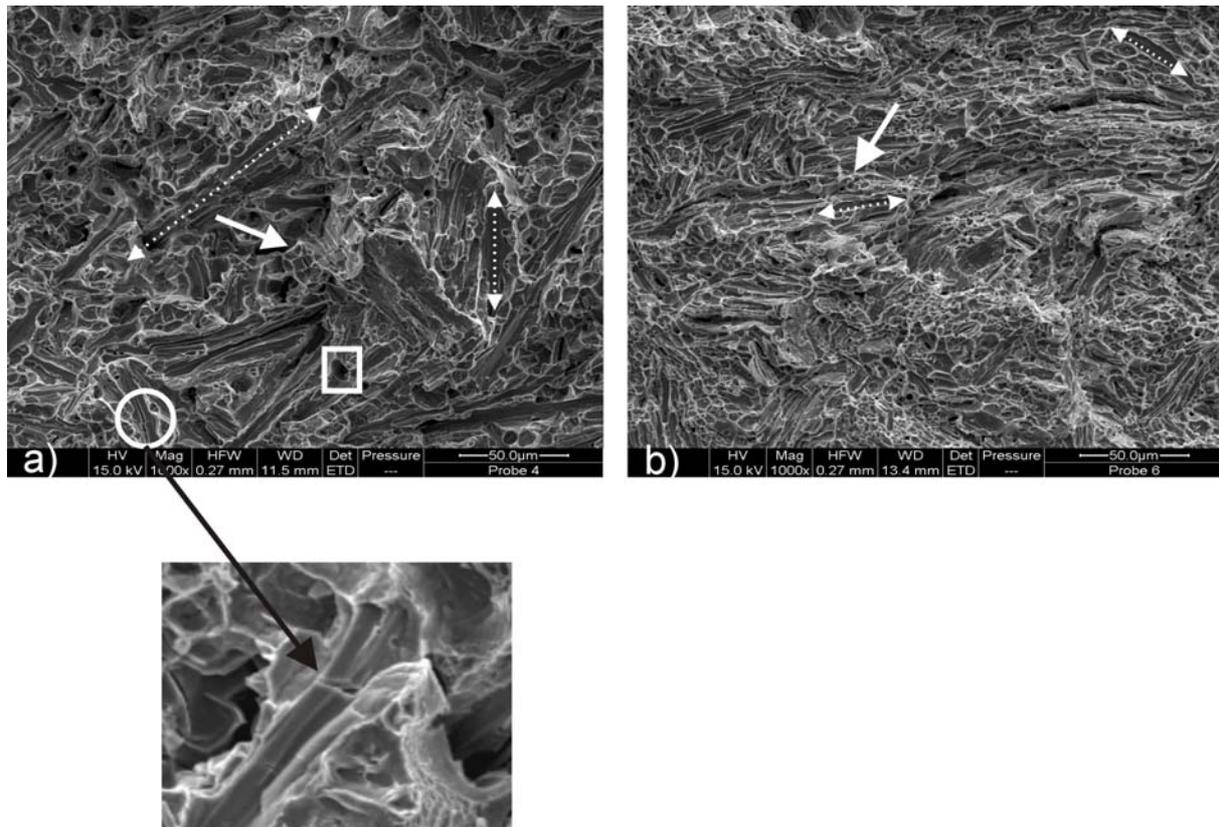


Abb. 4.40: Umlaufbiegeproben a) TiNb30+B₄C mit vergrößertem Ausschnitt eines TiB-Partikelbruchs (weißer Kreis) und b) TiNb30+AlB₁₂, jeweils mit 10 Vol.% TiB

4.4.5 Ergebnisse der Dilatometermessungen

Mit Hilfe der Dilatometrie können physikalische Eigenschaften wie die thermische Ausdehnung von Werkstoffen gemessen und Kenntnisse über Phasenumwandlungen gewonnen werden. Abweichungen vom monotonen Kurvenverlauf des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Aufheizen oder Abkühlen können z. B. durch strukturelle Phasenumwandlungen oder Abbau von Eigenspannungen verursacht werden. Für die hier untersuchten partikelverstärkten Werkstoffe ist neben den Phasenumwandlungen in der Metallmatrix (TiAl6Nb7, TiNb30) auch der mögliche Einfluss der mit den Borverbindungen (FeB, B₄C, AlB₁₂) zugeführten Legierungselemente Fe und Al zu berücksichtigen. In Abb. 4.41 und Abb. 4.42 ist der Ausdehnungskoeffizient für die Legierungen TiAl6Nb7 und TiNb30 mit unterschiedlichen Konzentrationen an TiB,

entstanden aus den Boradditiven FeB, B₄C und AlB₁₂, in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 200-1000 °C aufgetragen. An jeder Probe wurden zwei aufeinanderfolgende Temperaturdurchläufe gemessen. Der Verlauf des ersten Aufheizens wurde mit größeren Schwankungen beobachtet als bei der zweiten Messung. Die Ursache dafür ist einerseits die Tatsache, dass die schmelzmetallurgisch erzeugten zigarrenförmigen Rohlinge im Anfangsdurchmesser etwas voneinander abweichen, so dass trotz der nachfolgenden gleichartigen thermomechanischen Behandlung Gefügeunterschiede entstehen. Andererseits ist durch die relativ langsame Aufheizrate von 2 K/min eine Gefügeumwandlung in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht möglich. Zusätzlich werden beim Aufheizen vorhandene thermische Eigenspannungen im Bereich von TiB- bzw. TiC-Partikeln, die aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Matrixwerkstoffes und der Verstärkungsphasen entstehen, abgebaut.

Beim wiederholten Aufheizen ist der Kurvenverlauf deshalb gleichmäßiger, da diese Umwandlungen wegen der langsamen Ofenabkühlungsgeschwindigkeit von hoher Temperatur (1000 °C), weitgehend abgeschlossen sein sollten. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Legierungen ist neben der Vorbehandlung auch von der Art und dem Anteil an Legierungselementen abhängig. Ein Vergleich der beiden Matrixlegierungen ohne Bor zeigt, dass der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient α_m (200-1000 °C) der TiNb30-Legierung für die 1. und 2. Messung mit $9,83 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $10,44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, unter dem von TiAl6Nb7 mit $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $10,76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt. Dies stimmt mit Erkenntnissen aus früheren Arbeiten überein. Dort wurde beim Legieren von Titan technischer Reinheit mit Niob eine Abnahme und bei Zugabe von Aluminium eine Erhöhung des Ausdehnungskoeffizienten beobachtet [44]. Unter der Annahme, dass die erzeugten Proben im homogenisierten Zustand ein isotropes Verhalten aufweisen, ist ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient vorrangig abhängig von der thermischen Dehnung der einzelnen Gefügebestandteile. Die keramischen Phasen TiB und TiC weisen im Vergleich zu Titan und Titanlegierungen einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten auf [106, 138, 139, 140] (vgl. Tabelle 6). Bei metallischen Werkstoffen besteht ein Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur T_s und dem Ausdehnungskoeffizienten α_{th} gemäß Gl. 4.2:

$$\alpha_{th} \sim T_s^{-1} \quad (4.2)$$

Aufgrund der hohen Schmelztemperatur ist der Ausdehnungskoeffizient von z. B. Titan deshalb vergleichsweise niedrig.

Nach dem Schmelzen und schnellen Abkühlen im Lichtbogenofen befinden sich sowohl TiAl6Nb7 (Abb. 4.41) als auch TiNb30 (Abb. 4.42) im Gusszustand und damit in einem Ungleichgewicht, bei dem der Anteil der krz- β -Phase höher ist als der Anteil an hex- α -Phase. Das langsame Aufheizen im Dilatometerversuch bewirkt zunächst die vermehrte Ausscheidung von α , wobei die thermische Ausdehnung steigt. Das Übersteigen der Umwandlungstemperatur (β -Transus: TiNb30 ca. 600 °C, TiAl6Nb7 ca. 950 °C) führt dann zur Auflösung der α -Phase, das Volumen verringert sich bzw. der thermische Ausdehnungskoeffizient sinkt.

Einen sehr großen Einfluss auf die thermische Ausdehnung bewirkt die Zugabe von FeB. Wie aus früheren Messungen bekannt, wird durch die eutektoide Umwandlung von β -Ti in α -Ti und TiFe das Volumen vergrößert, wodurch die thermische Ausdehnung zunimmt [32]. Bei höheren Temperaturen wandelt die Legierung reversibel in den β -Ti(Fe)-Mischkristall um. Mit erhöhtem Fe-Gehalt ist die Phasenumwandlung aufgrund der zunehmenden Stabilisierung der krz- β -Phase bei niedrigen Temperaturen nicht mehr zu beobachten und der Anstieg von α_{th} ist nur abhängig von der Ausscheidung der intermetallischen Phase TiFe und der Bildung des β -Ti(Fe)-Mischkristalls. Das Verschwinden der α_2 -Phase (Ti₃Al) in TiAl6Nb7 mit zunehmender Temperatur hat eine Volumenreduktion zur Folge.

Mit größerem Volumenanteil an TiB-Partikeln macht sich für beide Legierungen zusätzlich der Einfluss des niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten von TiB mehr und mehr bemerkbar, d.h. der thermische Ausdehnungskoeffizient des Verbundwerkstoffes wird gemindert. Der Einfluss von AlB₁₂ ist für beide Legierungen so gering, dass das thermische Ausdehnungsverhalten des Komposites überwiegend vom Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten der Matrixlegierung im jeweiligen Temperaturbereich abhängt. Das Boradditiv B₄C führt in beiden Matrixlegierungen zu der stärksten Verringerung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da neben TiB auch TiC wirksam wird.

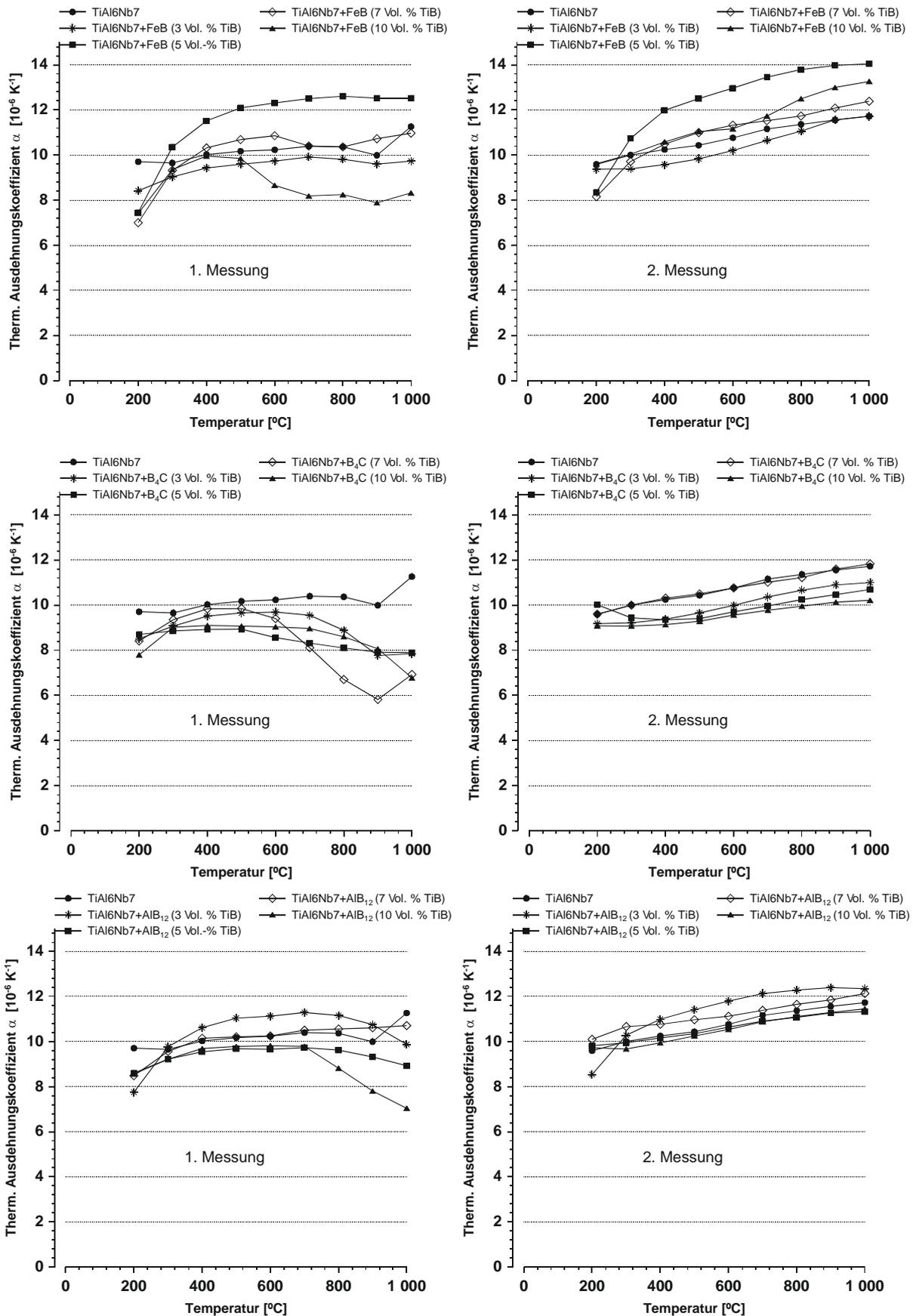


Abb. 4.41: Verlauf des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für TiAl6Nb7

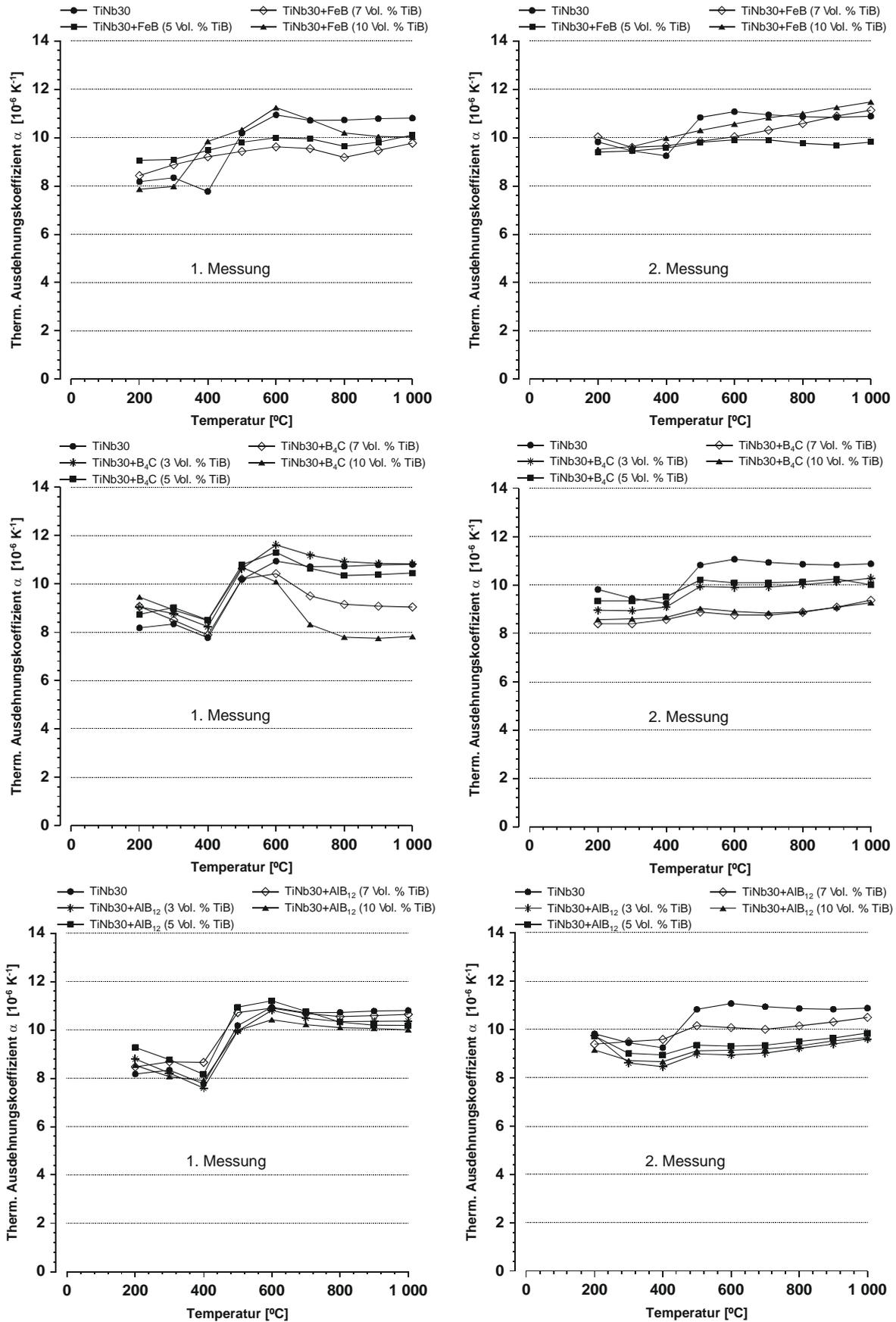


Abb. 4.42: Verlauf des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für TiNb30

4.5 Abschätzung der biologischen Unbedenklichkeit partikelverstärkter Titanlegierungen

Die Funktionalität eines Implantats, wie zum Beispiel Lastübertragung und Spannungsverteilung bei Hüftprothesen, beruhen auf einer guten Implantat-Gewebe-Bindung. Reaktionen auf durch ein Implantat eingebrachte Stoffe in den menschlichen Körper sind abhängig von Art und Menge des Materials. Damit Immunreaktionen wie Allergien, Abstoßungen und Gewebsnekrosen ausgeschlossen werden können, sind Biokompatibilitätstests mit Hilfe von Zellversuchen unerlässlich. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten partikelverstärkten Titanlegierungen wurden deshalb hinsichtlich ihrer möglichen Zytotoxizität überprüft. Die Abb. 4.43 bis Abb. 4.47 zeigen Mikroskopaufnahmen von MC3T3-E1-Zellen (murine calvaria osteoblasten). Diese heterogene Zelllinie besteht aus osteoblastenähnlichen Zellen mit präosteo- bzw. osteoblastären Eigenschaften. Als Substrat dienten polierte Plättchen (\varnothing 15mm) der erschmolzenen partikelverstärkten Titanlegierungen, auf denen eine bestimmte Anzahl an Zellen ausgesät und über einen festgelegten Zeitraum kultiviert wurden. Die Parameter der beiden Tests zur Bestimmung der Zellmorphologie bei Werkstoffkontakt sind in Tabelle 12 aufgelistet. Mit Hilfe von Zellbildern sind Aussagen zur Zellverträglichkeit bzw. Biokompatibilität des benutzten Substratmaterials möglich. Neben der Besiedlungsdichte ist Form und Aussehen der Zellen von großer Bedeutung. Der morphologische Typus wird bei Säugetierzellen durch Komponenten des Zytoskeletts (Innenskelett) bestimmt, den Mikrofilamenten, die an Zellteilung Formänderungen, Bewegungen und Ausbildung von Haftpunkten der Zelle am Untergrund beteiligt sind [141]. Actin ist das strukturbildende Protein dieser Mikrofilamente, die sich mit Fluoreszenzmarkierung über Actin-Antikörper selektiv färben lassen und damit im Fluoreszenzmikroskop sichtbar werden. Vitale Zellen mit fester Haftung auf der Substratoberfläche besitzen bei flächiger oder spindelförmiger Ausbreitung eine gespannte Membran mit ausgeprägtem Zellsaum. Die Anzahl und Länge der Zellausläufer lässt Rückschlüsse auf das Adhäsionsvermögen zum Substrat zu. Die Wahrscheinlichkeit viele Zell-Zell-Kontakte auszubilden steigt mit Zunahme gerichteter Ausläufer. Bei einer gesunden Zelle ist die Strukturierung des Zytoplasmas gut zu erkennen, d.h. der innere, dünnflüssigere Bereich mit seinen Organellen (Endoplasma) lässt sich deutlich vom gelartigen Ektoplasma abgrenzen.

Die Bewertung der Zellverträglichkeit der getesteten Legierungen kann nur im Vergleich mit einem Werkstoff nachweislich guter Biokompatibilität, wie zum Beispiel Titan technischer Reinheit, aussagekräftig sein (Abb. 4.43).

Die Besiedlungsdichte der Zellen auf den mit FeB legierten TiNb30-Legierungen (Abb. 4.44 a und b) ist nach gegebener Kontaktzeit als eher mittel, aber gleichmäßig einzustufen. Viele Zellen sind klein und abgekugelt, besitzen keinen Leitsaum und keine Ausläufer. Es tauchen vereinzelt gut ausgebreitete Zellen auf, deren Actinskelett aber schwach ausgeprägt ist (Abb. 4.46 b und c). Die mit B₄C legierten TiNb30-Substrate (Abb. 4.44 c und d) sind wesentlich dichter mit Zellen des typischen Osteoblasten-Erscheinungsbildes besetzt. Die Spindelzellen mit langen Ausläufern bilden einen netzartigen Zellverband. Die Actinfasern sind sehr gut zu erkennen (Abb. 4.46d und e). Bei beiden Legierungszusammensetzungen ist der ektoplasmatISChe Saum vom Endoplasma gut zu unterscheiden, allerdings erscheint das Zellinnere eher strukturlos. Mit FeB legiertes TiAl6Nb7 zeigt eine recht dichte Zellbesiedlung mit flächiger und spindelförmiger Ausbreitung sowie guter Ausbildung von langen Zellausläufern, die für den interzellulären Kontakt Voraussetzung sind (Abb. 4.45 a und b). Im gut entwickelten Zytoskelett zeichnen sich die Actinfilamente deutlich ab, die DAPI-Färbung lässt auch einige mehrkernige Zellen erkennen (Abb. 4.47 b und c). Bei Zugabe von B₄C zu TiAl6Nb7 ändert sich das Verhalten der Zellen. Es zeigt sich eine weniger dichte Besiedlung (ähnlich TiNb30+FeB) mit abgekugelten Zellen, deren durch Cytoplasma-Abbau bedingtes diffuses Erscheinungsbild auf eine etwas eingeschränkte Vitalität hinweist (Abb. 4.45 c). Es sind einige Zellfragmente vorhanden und nur wenige Zellausläufer ausgebildet. Die Actinfasern sind kaum zu sehen und lassen keine Vorzugsrichtung erkennen (Abb. 4.47 d). Der Vergleich der beiden Legierungen ohne Borzusatz (Abb. 4.46 a und Abb. 4.47 a) lässt die Vermutung zu, dass die β -nahe Legierung TiNb30 von den Zellen weniger akzeptiert wird als die $(\alpha+\beta)$ -Legierung TiAl6Nb7. Möglicherweise wird die Substratoberfläche der TiNb30-Legierung für die Zellen verträglicher, durch den zunehmenden Anteil an für die Zellen unschädlicher keramischer Phase, so dass sich eine bessere Zellbesiedlung einstellen kann. Die metallographische Präparation kann durch Kaltverformung der Oberfläche der duktilen β -nahen Legierung die Ausbildung einer amorphen Schmierschicht verursachen, die sich möglicherweise auf die Zellen auswirkt. Eine Beeinträchtigung der Zellausbreitung und -morphologie wegen der durch Boride und Karbide entstandene, bei einigen lichtmikroskopischen Aufnahmen

im Hintergrund sichtbare Oberflächentopographie, konnte anhand der Bildaufnahmen nicht beobachtet werden.

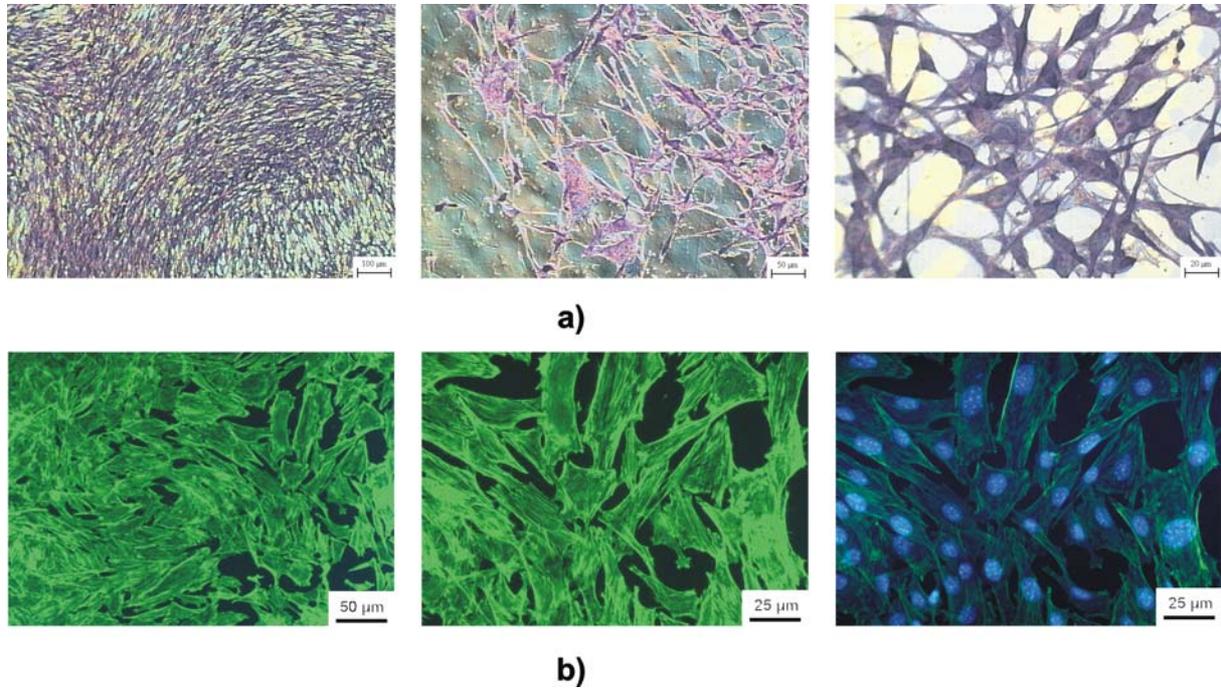


Abb. 4.43: Darstellung der Besiedlung von MC3T3E1-Zellen auf cp-Titan als Referenzwerkstoff mit Hilfe der May-Grünwaldfärbung a) und mit Actin-Färbung b)

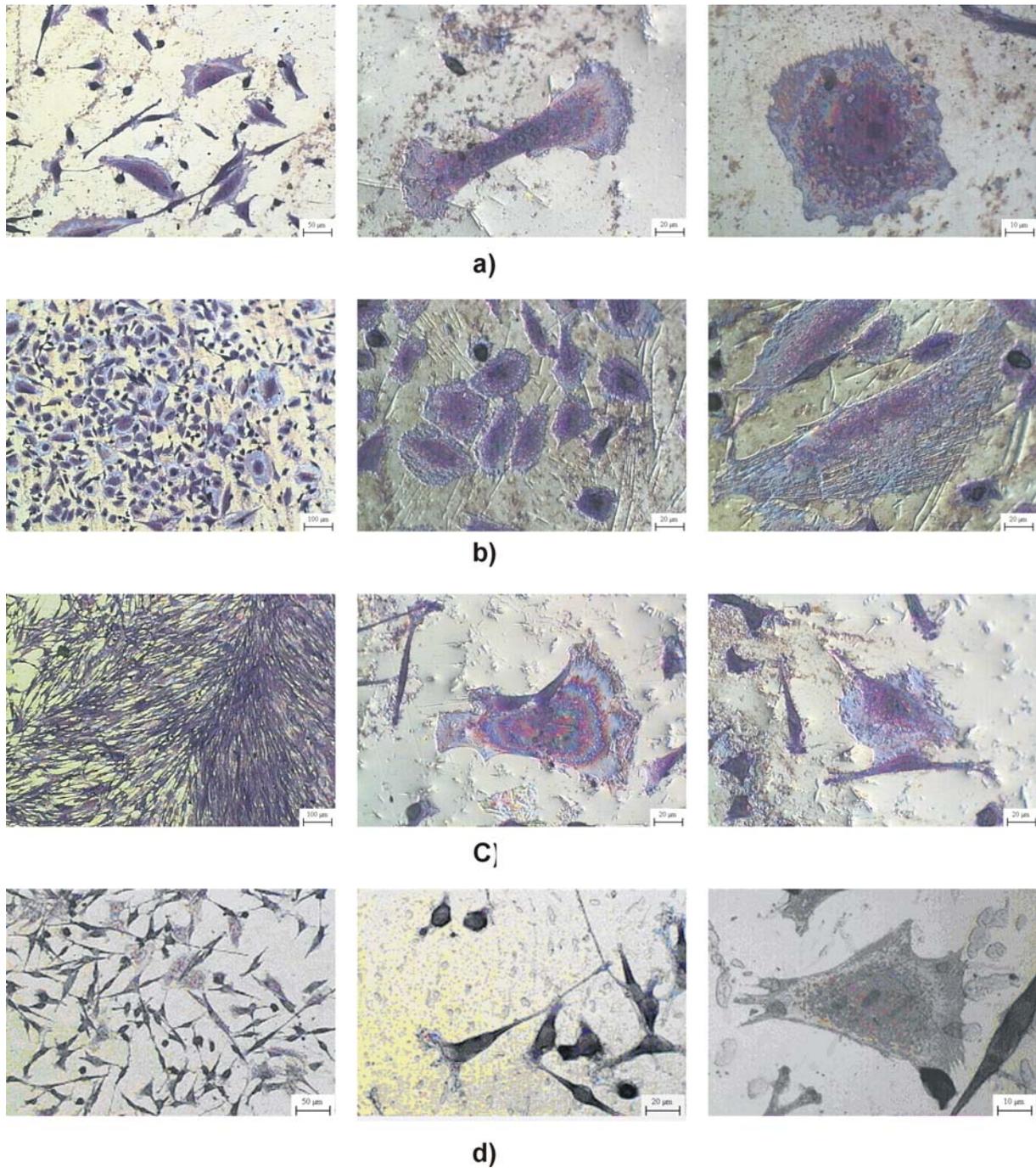


Abb. 4.44: Morphologieaufnahmen von MC3T3-E1-Zellen auf TiNb30 mit a) FeB (5 Vol.% TiB), b) FeB (10 Vol.% TiB), c) B₄C (5 Vol.% TiB) und d) B₄C (10 Vol.% TiB)

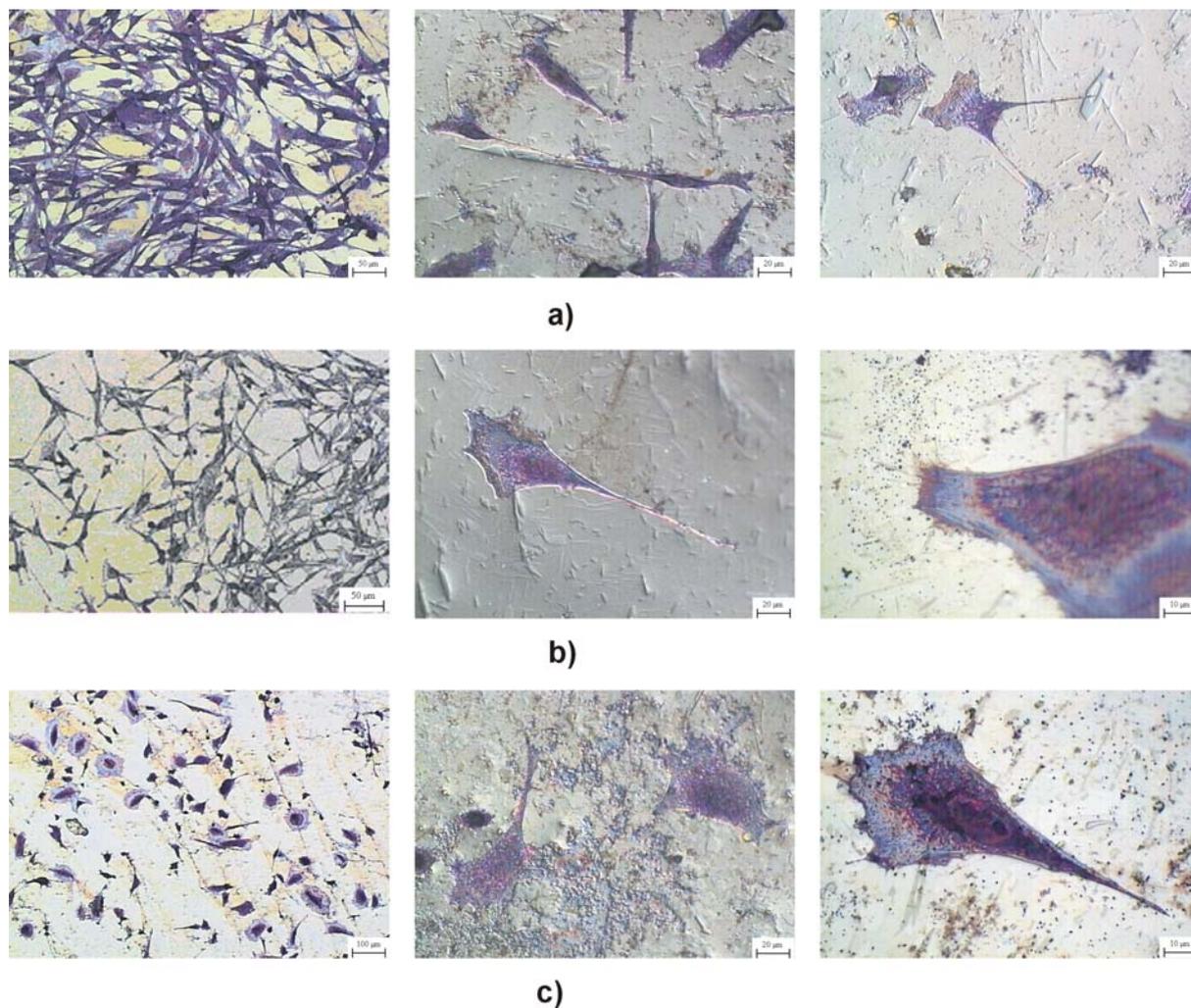


Abb. 4.45: Morphologieaufnahmen von MC3T3-E1-Zellen auf TiAl6Nb7 mit a) FeB (5 Vol.% TiB), b) FeB (10 Vol.% TiB) und c) B₄C (10 Vol.% TiB)

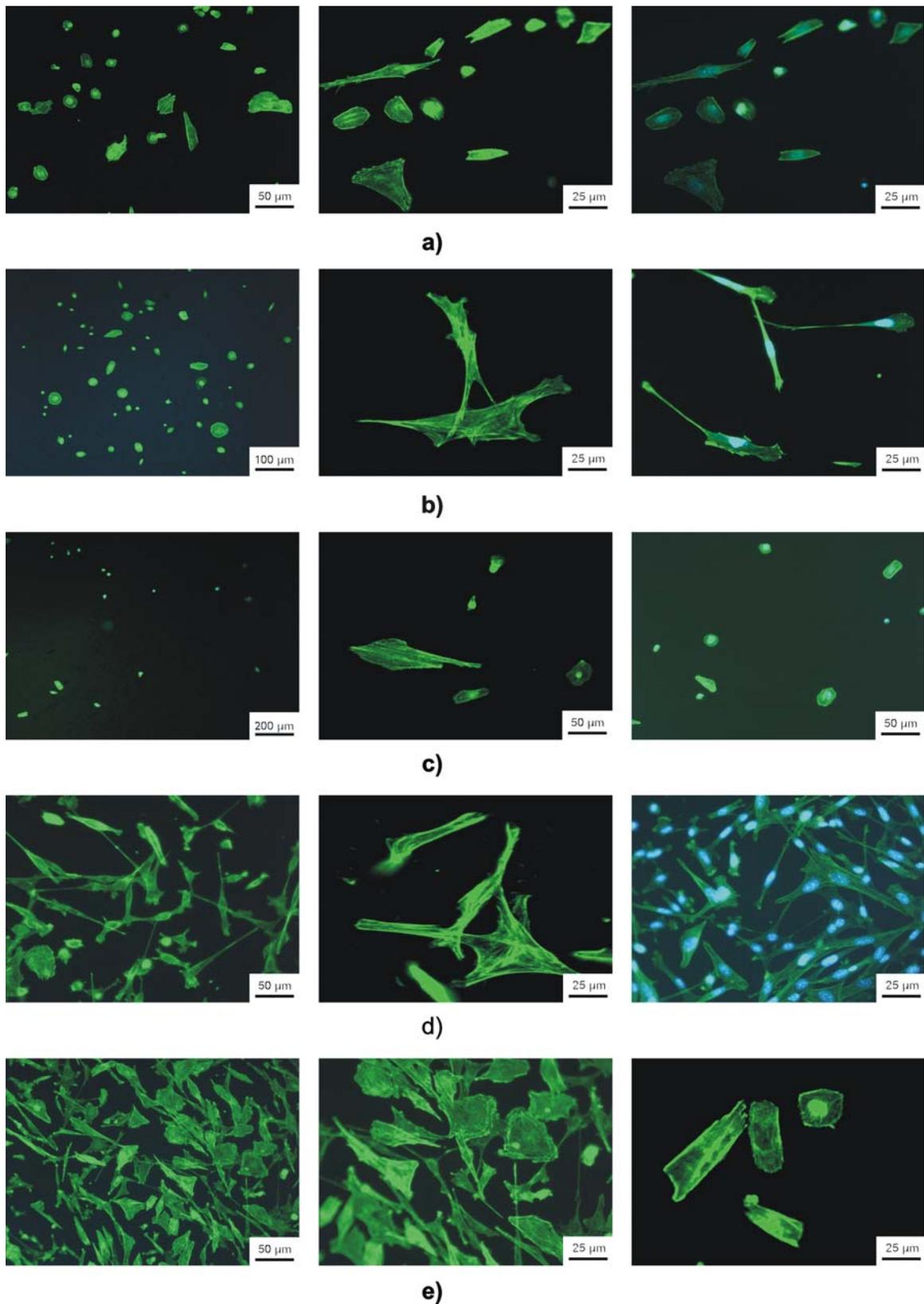


Abb. 4.46: Besiedlung und Actin-Skelett der Zellen auf TiNb30 mit a) 0 Vol.% TiB, b) FeB (5 Vol.% TiB), c) FeB (10 Vol.% TiB), d) B₄C (5 Vol.% TiB) und e) B₄C (10 Vol.% TiB)

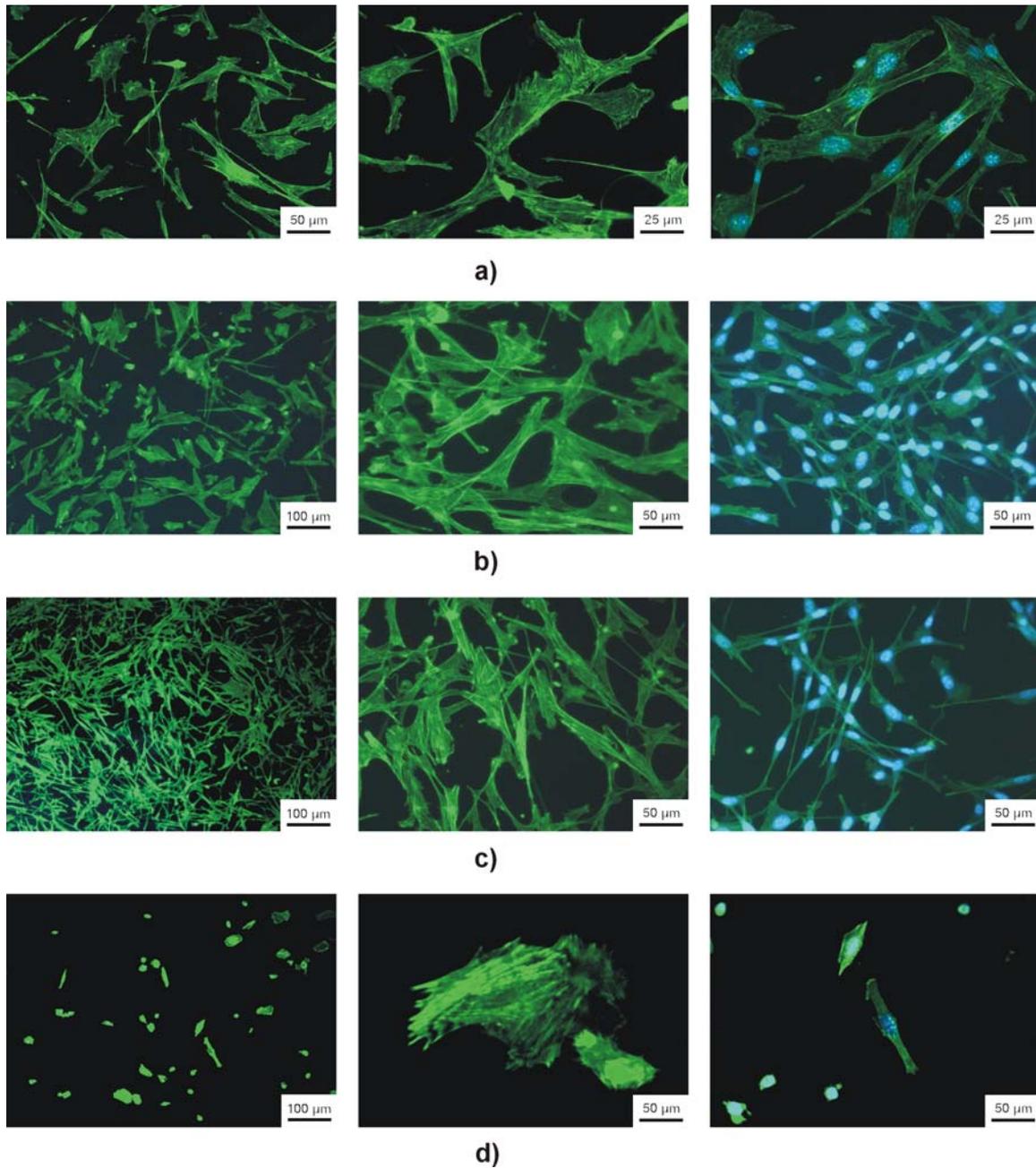


Abb. 4.47: Besiedlung und Actin-Skelett der Zellen auf TiAl6Nb7 mit a) 0 Vol.% TiB, b) FeB (5 Vol.% TiB), c) FeB (10 Vol.% TiB) und d) B₄C (10 Vol.% TiB)

5 Zusammenfassung

Titanwerkstoffe spielen aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften, vor allem ihrer Biokompatibilität, eine immer wichtigere Rolle. Ein Nachteil dieser Werkstoffgruppe ist jedoch ihre auf der Verschleißneigung beruhende geringe Verschleißbeständigkeit. Durch das Einbringen von hochfesten und harten keramischen Partikeln mit Hilfe einer in situ-Reaktion ist es möglich, einen Metall-Matrix-Verbundwerkstoff mit Titan-Matrix mit verbesserter Verschleißbeständigkeit herzustellen. Neben der Implantatlegierung TiAl6Nb7 wurde aufgrund ihres niedrigen E-Moduls die β -nahe Legierung TiNb30 als metallische Matrix verwendet.

Durch die in situ-Reaktion ist es möglich, dass sich während des Herstellungsprozesses mit thermodynamisch schwachen Borkomponenten wie FeB, B_4C und AlB_{12} in Gegenwart des hochreaktiven Titans, die sehr stabilen TiB und TiC-Hartstoffphasen bilden. Diese Methode garantiert eine bessere Haftung der Verstärkungsphasen in der Titanlegierungsmatrix, da Oberflächenverunreinigungen an der Metall-Keramik-Grenzfläche, die z. B. bei der pulvermetallurgischen Herstellung aus den Einzelkomponenten (Titan-Matrix/Keramikpartikel) entstehen, unterbunden werden und eine ausreichende Benetzung der Partikel in der metallischen Schmelze erfolgt.

Die Herstellung der teilchenverstärkten Titanlegierungen erfolgte schmelzmetallurgisch im Lichtbogenofen, dicke Oberflächenschichten auf unverstärktem Substrat wurden über das Wolfram-Inertgas-Auftragsschweißen (WIG) realisiert. Die Charakterisierung der hergestellten Proben bezüglich des Gefüges bzw. der entstandenen Phasen wurde an metallographischen Schliffen im polierten, leicht geätzten Zustand am Lichtmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Hinweise auf die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ergaben sich aus EDX-Analysen am REM und mit Hilfe der Röntgenbeugung (CuK_{α} -Strahlung) erfolgte die Identifikation der entstandenen kristallinen Phasen. Es zeigte sich, dass das bei der Reaktion mit FeB freigesetzte Eisen hauptsächlich vom Grundwerkstoff aufgenommen wird, wodurch die kubisch raumzentrierte β -Phase des Titans stabilisiert wird. Dabei nimmt die Gitterkonstante mit steigendem Eisengehalt ab. Die für Festigkeitsuntersuchungen (Biegebruchfestigkeit) benötigten Proben wurden homogenisiert (1000°C, 12h) und anschließend thermomechanisch durch eine Warmumformung (Kaliberwalzen, 950°C), behandelt.

Dabei unterlag die Warmumformung mit einem Umformgrad bis maximal 80% durch Kaliberwalzen Grenzen. Das Umformen war bei 950°C nur bis zu einem TiB-Gehalt von 30 Vol.% , für FeB sogar nur bis 20 vol.% möglich. Ein Überschreiten der angegebenen Menge führte während des Walzprozesses zum Spröbruch der Proben.

Die Verschleißbeständigkeit wurde mit Hilfe des Pin-on-Disc- und des Wälzreibverfahrens untersucht, wobei bei letzterer Methode neben der Trocken- auch die Nassreibung (0,9% NaCl; pH=7,4) studiert wurde. Es zeigte sich, dass die Verschleißbeständigkeit außer vom Volumenanteil an Verstärkungsphase vor allem von ihrer Form und Größe abhängt. Je größer der Anteil an grob ausgeschiedenen TiB-Partikeln war, umso besser war der Verschleißschutz. Das Wälzverschleißverhalten erwies sich bei Trockenmessungen wegen der Bildung einer verschleißmindernden Reaktionsschicht auf der Probenoberfläche als günstiger als bei einer Nassmessung. Besonders effektiv ist die Herstellung verschleißbeständiger dicker Oberflächenschichten durch das WIG-Auftragsschweißen mit dem hohe Gehalte an Hartstoffen eingebracht werden konnten. Die Verschleißtests ergaben für die auftragsgeschweißten Proben nur einen Abtrag des Gegenkörpers.

Anhand der Korrosionsmessungen (Stromdichte-Potential-Messungen) konnte gezeigt werden, dass alle untersuchten Metall-Matrix-Legierungen im Bereich des Körperpotentials eine ähnlich geringe Stromdichte aufwiesen wie Titan technischer Reinheit. Erst oberhalb von 1500 mV trat Lochfraßkorrosion auf. Eine Untersuchung des Gefügestandes im Schliffbild nach dem Korrosionsversuch ergab bei den mit B₄C legierten Proben auffällige löchrige Strukturen. EDX-Analysen weisen auf fehlende TiC-Partikel, deren Delamination diese Hohlräume verursacht haben, hin. Die gute Korrosionsbeständigkeit, die Titanlegierungen für den Einsatz im Körper auszeichnet, wird durch die Einlagerung von TiB und TiC im Bereich des Körperpotentials (+400 mV) nicht beeinträchtigt.

Die Dispersionshärtung durch harte keramische Teilchen ist mit einer Erhöhung der Festigkeitswerte und der Steifigkeit, aber auch mit geringerer Duktilität verbunden. Dies wurde durch die Messung mechanischer Eigenschaften durch die Härteprüfung nach Vickers, durch den Dreipunktbiegeversuch und durch den Umlaufbiegeversuch bestätigt. Die Härteprüfung ergab einen mit dem Borgehalt kontinuierlichen Anstieg der Vickershärte, wobei die Werte für TiAl6Nb7 wie zu erwarten, immer über denen

von TiNb30 lagen. Der Härteanstieg durch FeB ist für beide Basislegierungen aufgrund der ebenfalls entstehenden Mischkristallbildung durch Fe am stärksten. Die Steigerung des E-Moduls betrug für TiAl6Nb7 über 23% und für TiNb30 über 65% bei einem TiB-Gehalt von 10 Vol.%. Da trotz der beträchtlichen Steigerung des E-Moduls der β -nahen Legierung die Werte noch geringer als bei der Legierung TiAl6Nb7 waren, ist das Potential von TiNb30 aufgrund der besseren Funktionalität (bessere Lastübertragung auf den Knochen) im biomedizinischen Bereich als hoch einzuschätzen. Die TiNb30-Legierung verhält sich aufgrund ihrer besseren Verformbarkeit gegenüber Biegebeanspruchung mit höherem Anteil an Verstärkungsphase toleranter als die TiAl6Nb7-Legierung. Unvermeidbar ist aber die starke Verminderung der Bruchdehnung mit zunehmendem Borid- bzw. Karbidgehalt. Im Umlaufbiegeversuch nach dem Locati-Verfahren wurden die höchsten Spannungsausschläge mit B_4C - und AlB_{12} -legierten Werkstoffen erzielt. Das auftretende Bruchverhalten wird durch den Volumenanteil sowie der Orientierung, der Verteilung, Größe und Form der keramischen Phase bestimmt. Poren und Partikelfragmente, die beim Schmelzen bzw. beim Warmwalzen entstehen, wirken aufgrund ihrer Kerbwirkung als Rissursprung. Der Verlauf des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der erzeugten Legierungssysteme wurde dilatometrisch gemessen. Der Einfluss der Hartphasen auf das thermische Ausdehnungsverhalten des Komposites ist wegen des mit Titan vergleichbaren Ausdehnungskoeffizienten ($7,4-8,6 K^{-1}$) als eher gering einzustufen. Eine deutliche Erhöhung der thermischen Ausdehnung wird durch die Zugabe von FeB bewirkt. In Zellversuchen wurde die biologische Verträglichkeit der neu entwickelten Werkstoffe getestet. Im Vergleich zur cp-Titan-Referenz ist eine leichte bis mittlere Einschränkung der Zellbesiedlung festzustellen. Die β -nahen TiNb30-Substrate schneiden bezüglich der Zellbesiedlung etwas schlechter ab als die $(\alpha+\beta)$ -TiAl6Nb7-Substrate. Eine Korrelation zwischen der chemischen Zusammensetzung des Borträgers (FeB oder B_4C) und der Zellvitalität war nicht eindeutig bestimmbar. Zytotoxische Auswirkungen wurden nicht nachgewiesen. Es bleibt festzuhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Legierungen die Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit und die Biokompatibilität erfüllen. Zur Reduzierung der Verschleißrate sind große Volumenanteile an groben Boriden notwendig. Dagegen wird die Verschleißbeständigkeit durch Karbide, die wegen der im Vergleich zu TiB geringeren Ausbildung von Druckeigenspannungen im

metallischen Grundwerkstoff leichter delaminieren, unter Umständen herabgesetzt. Andererseits ist eine hohe Lebensdauer der Proben, die bei Druckbelastung gewährleistet ist, unter Zugbelastung aber nur bei Erhalt ausreichender Duktilität gegeben, so dass je nach Anwendung ein Kompromiss gefunden werden muss.

6 Literatur

- [1] O. Schauerte
Titanium in Automotive Production
Adv. Eng. Mater., 5, (2003), 411-418
- [2] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens
Titanium Alloys for Aerospace Applications
Adv. Eng. Mater., 5, (2003), 419-427
- [3] J.-Q. Jiang, T.-S. Lim, B.-K. Kim, H.-S. Chung
In situ formation of TiC-(Ti-6Al-4V) composites
Mater. Sci. Tech., 12, (1996), 362-365
- [4] T. Saito, T. Furuta, T. Yamaguchi, K. Ogino
A New Low-Cost MMC Of TiB Particle Dispersed In Titanium Alloy
Proc. Conf. 1993 Powder Met. World Congress, Y. Bando and L. Kosugue ed.,
JPMA-JSPM, Kyoto, 1993, 642-645
- [5] B. Hehner, D. Heidemann
Vergleich der biologischen Verträglichkeit von Titan und Titanlegierungen in der
Zellkultur menschlicher Gingiva
Dtsch Z Mund Kiefer GesichtsChir 13, (1989), 394-400
- [6] E. Kobayashi, T.J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka
Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings
J. Mater. Sci., 34 (1998), 567-574
- [7] J. Breme, V. Biehl, A. Hoffmann
Tailor-Made Composites Based on Titanium for Medical Devices
Adv. Eng. Mater., 2, (2000), 270-275
- [8] M. Möllmann
Schmieden von Titanlegierungen
Schmiede-Journal, Fachbeiträge, September (1999), 19-20

-
- [9] S.G. Steinemann, S.M. Perren, M.E. Müller
Titanium Alloys As Metallic Biomaterials
Proc.5th Int. Conf. on Titanium, Eds. G.Lütjering, U.Zwicker, W.Bunk,
Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel (1985), 1327-1334
- [10] J.Breme
Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference
Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie, Octobre (1989), 625-637
- [11] T. Saito, T. Furuta, T. Yamaguchi
A Low Cost Titanium Alloy Matrix Composite
Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, ed. by S. Fujishiro, D. Eylon, T. Kishi
The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), (1994), 351-362
- [12] Y. Kosaka, S.P. Fox
Recent Developments in the Manufacturing of Low Cost Titanium Alloys
High Performance Metallic Materials for Cost Sensitive Applications, ed. by F.H. (Sam) Froes,
E. Chen, R.R. Boyer, E.M. Taleff, L- Lu, D.L. Zhang, C.M. Ward-Close and D. Elizer
The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), (2002), 35-42
- [13] B.A. Warme, N.J. Epstein, M.C.D. Trindade, K. Miyanishi, T. Ma,
R.R. Saket, D. Regula, S.B. Goodman, R. Lane Smith
Proinflammatory Mediator Expression in a Novel Murine Model of Titanium-Particle-Induced
Intramedullary Inflammation
Inc. J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. 71B , (2004), 360-366
- [14] R. Thull, K. -D. Handke, E.J. Karle
Tierexperimentelle Prüfung von Titan mit Oberflächenbeschichtungen aus
(Ti, Nb)ON und (Ti, Zr)O
Biomed. Technik, 40, (1995), 289-295
- [15] J. Rahm, W. Glien, U. Kremling, R. Hauptmann
Oberflächenbehandlung von Hüftköpfen aus TiAl6V4
Werkstoffwoche 98, Bd. 4: Werkstoffe für die Medizintechnik,
Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Frankfurt (1999)

-
- [16] T.S. Eyre, H. Alsalim
Effect of boronising on adhesive wear of titanium alloys
Tribology Int., 10, (1977), 281-285
- [17] H.A. McKellop, T.V. Röstlund
The wear behaviour of ion-implanted Ti-6Al-4V against UHMW polyethylene
J. Biomed. Mater. Res., 24, (1990), 1413-1425
- [18] A. Chen, J. Blanchard, J.R. Conrad, P. Fetherston, X. Qiu
A study of the relationship between wear rate and nitrogen concentration profile and application to plasma source ion implanted Ti-6Al-4V alloy
Wear, 165, (1993), 97-101
- [19] D.F. Arias, Y.C. Arango, A. Devia
Characterization of bilayer coatings of TiN/ZrN grown using pulsed arc PAPVD
Appl. Surf. Sci., 252, (2005), 1175-1181
- [20] H.Y. Ueng, C.T. Guo
Diamond-like carbon coatings on microdrill using an ECR-CVD system
Appl. Surf. Sci., 249, (2005), 246-256
- [21] T. Staedler, K. Schiffmann
Correlation of nanomechanical and nanotribological behavior of thin DLC coatings on different substrates
Surf. Sci., 482-485, (2001), 1125-1129
- [22] B. Yan, N.L. Loh, Y. Fu, C.Q. Sun, P. Hing
Effects of duplex pre-treatment on diamond deposition on pure titanium
J. Mater. Sci. Lett., 19, (2000), 1139-1141
- [23] T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, F. Galliano, B. Tesi
Wear resistance of Ti-6Al-4V alloy treated by means of glow-discharge and furnace treatments
Wear, 240, (2000), 199-206
- [24] S.J. Li, R. Yang, S. Li, Y.L. Hao, Y.Y. Cui, M. Niinomi, Z.X. Guo
Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications
Wear, 257, (2004), 869-876

-
- [25] E. Johansson, L. Klintberg, G. Akdogan, N. Axén
Microstructure and sliding wear of nitrided Ti-13Nb-13Zr and nitrided CP-Ti
Tribology Lett., 16, (2004), 65-72
- [26] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci
Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions
Corrosion Science, 46, (2004), 917-927
- [27] V. Güther, A. Otto, L. Zhao, H. Reymann, E. Lugscheider
Entwicklung von Titan- und Titanlegierungspulvern für das reaktive Plasma-Formspritzen zur
Herstellung von hartphasenverstärkten Metall-Matrix –Kompositwerkstoffen
Werkstoffwoche 98, Werkstoffe für die Verkehrstechnik,
Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Frankfurt (1999), 185-190
- [28] H. Park, K. Nakata, S. Tomida
In situ formation of TiC particulate composite layer on cast iron by laser alloying of thermal
sprayed titanium coating
J. Mater. Sci., 35, (2000), 747-755
- [29] K. Euh, J. Lee, S. Lee, Y. Koo, N.J. Kim
Microstructural modification and hardness improvement in boride/Ti-6Al-4V surface-alloyed
materials fabricated by high-energy electron beam irradiation
Scripta mater., 45, (2001), 1-6
- [30] C.S. Lee, J.C. Oh, S. Lee
Improvement of Hardness and Wear Resistance of (TiC, TiB)/Ti-6Al-4V Surface-Alloyed
Materials Fabricated by High-Energy Electron-Beam Irradiation
Met. and Mat. Trans., 34A, (2003), 1461-1471
- [31] J. Breme, M. Bram
Verschleißbeständige Cermets mit einem Refraktärmetallborid als Hartstoffkomponente
hergestellt durch eine in-situ Reaktion
Dt. Patentanmeldung, Anmeldenummer 9045953
- [32] M. Bram
Schmelz- und pulvermetallurgische Herstellung von Titan-Matrix-Cermets durch eine in-situ
Reaktion im System Ti-Fe-B
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1998

-
- [33] M. Hamentgen
Mechanische Festigkeits- und Verschleißigenschaften von schmelz- bzw. pulvermetallurgisch hergestellten Titan-Matrix-Verbundwerkstoffen mit der durch in situ-Reaktion entstandenen keramischen Hartphase TiB
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 2001
- [34] J. Breme, H.-J. Schmid
Criteria for the bioinertness of metals for osseo-integrated implants
Osseo-Integrated Implants, Vol.1, G. Heimke ed., CRC Press, New York 1990, 31-80
- [35] U. Zwicker
Titan und Titanlegierungen
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1974
- [36] M. Peters, C. Leyens
Titan und Titanlegierungen
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim 2002
- [37] U. Zwicker
Metallkundliche Untersuchungen an der Implantatlegierung TiAl5Fe2,5
Z. Metallkunde, 77, (1986), 714-720
- [38] M. Semlitsch, H. Weber, R. Steger
15 Years' Experience with Ti-6Al-7Nb Alloy for Joint Replacements
Proc.8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 1742-1759
- [39] H. Zitter
Korrosionsverhalten und Biokompatibilität von Titanlegierungen für Implantate
Werkstoffe u. Korrosion, 39, (1988), 574-582
- [40] P. Kovacs, J.A. Davidson
The electrochemical behavior of a new titanium alloy with superior biocompatibility
Proc.7th World Conf. on Titanium, F.H. Froes ed., TMS, Warrendale, (1992), 2705-2712
- [41] K. Wang, L. Gustavson, J. Dumbleton
Low modulus, high strength, biocompatible titanium alloy for medical implants
Proc.7th World Conf. on Titanium, F.H. Froes ed., TMS, Warrendale, (1992), 2697-2704

-
- [42] T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz, H.J. Rack
A new low modulus, biocompatible titanium alloy
Proc.8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 1760-1767
- [43] Y.-H. Hon, J.-Y. Wang, Y.-N. Pan
Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys
Mater. Trans., 44, (2003), 2384-2390
- [44] A. Hoffmann
Optimierung der Herstellung poröser Oberflächenschichten auf Titanwerkstoffen für den Einsatz bei isoelastischen Implantaten
Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1999
- [45] E. Zhang, Y. Jin, H. Wang, S. Zeng
Microstructure and hardness of as-cast in situ TiB short fibre reinforced Ti-6Al matrix composites
J. Mater. Sci., 37, (2002), 1861-1867
- [46] W. Lu, D. Zhang, X. Zhang, R. Wu, T. Sakata, H. Mori
HREM Study of TiB/Ti Interfaces in a Ti-TiB-TiC In Situ Composite
Scripta mater., 44, (2001), 1069-1075
- [47] K. Geng, W. Lu, Y. Qin, D Zhang
In situ perpeartion of titanium matrix composites reinforced with TiB whiskers and Y₂O₃ particles
Mater. Res. Bull., 39, (2004), 873-879
- [48] W. Lu, D Zhang, X. Zhang, Y. Bian, R. Wu, T.Sakata, H. Mori
Microstructure and tensile properties of in situ synthesized (TiB_w + TiC_p)/ Ti6242 composites
J. Mater. Sci., 36, (2001), 3707-3714
- [49] M.G. Chu, M.K. Premkumar
Mechanism of TiC Formation in Al/TiC In Situ Metal-Matrix Composites
Met. Trans. A. Communications, 24A, (1993), 2803-2805
- [50] M.R. Reeve, A.J, Gesing, G. Stratford
Metallic materials reinforced by a continuous network of a ceramic phase
European Patent 0 113 249 A1, December 1983

-
- [51] Y. Lin, R.H. Zee, B.A. Chin
In Situ Formation of Three-Dimensional TiC Reinforcements in Ti-TiC Composites
Met. Trans. A, 22A, (1991), 859-865
- [52] S. Dubey, R.J. Lederich, W.O. Soboyejo
Fatigue and Fracture of Damage-Tolerant In Situ Titanium Matrix Composites
Met. and Mat. Trans., 28A, (1997), 2037-2047
- [53] R. Zhee, Chi Yang, Yixing Lin, B. Chin
Effects of boron and heat treatment on structure of dual-phase Ti-TiC
J. Mater. Sci., 26, (1991), 3853-3861
- [54] J.A. Philliber, F.-C. Dary, F.W. Zok, C.G. Levi
Flow and Creep Behavior of Ti/ TiB In-situ Composites
Proc.8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 2714-2721
- [55] W. Lu, D. Zhang, R. Wu, T. Sakata, H. Mori
Microstructure and Compressive Properties of In Situ Synthesized
(TiB+TiC)/Ti Composites
Mater. Trans., JIM, 41, (2000), 1555-1561
- [56] W. Lu, D. Zhang, X. Zhang, R. Wu, T. Sakata, H. Mori
Creep Rupture Life Of In Situ Synthesized (TiB+TiC)/Ti Matrix Composites
Scripta mater., 44, (2001), 2449-2455
- [57] D. Hill, R. Banerjee, D. Huber, J. Tiley, H.L. Fraser
Formation of equiaxed alpha in TiB reinforced Ti alloy composites
Scripta mater., 52, (2005), 387-392
- [58] F. Olevsky, P.Mogilevsky, E.Y. Gutmanas, I. Gotman
Synthesis of In Situ TiB₂/TiN Ceramic Matrix Composites from Dense
BN-Ti and BN-Ti-Ni Powder Blends
Met. and Mat. Trans., 27A, (1996), 2071-2079
- [59] S.K. Roy, A. Biswas
Combustion synthesis of TiB and TiB₂ under vacuum
J. Mat. Sci. Lett., 13, (1994), 371-373

-
- [60] H.P. Li, S.B. Bhaduri,, J.A. Sekhar
Metal-Ceramic Composites Based on the Ti-B-Cu Porosity System
Met. Trans. A, 23A, (1992), 251-261
- [61] Y.-J. Kim, H. Chung, S. Joong L. Kang
Processing and mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiC in situ composite
fabricated by gas-solid reaction
Mater. Sci. Eng., A 333, (2002), 343-350
- [62] H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng
Microstructure and mechanical properties of in situ TiB reinforced Titanium matrix composites
based on Ti-FeMo-B prepared by spark plasma sintering
Comp. Sci. Eng., 64, (2004), 2495-2500
- [63] H. Feng, D. Jia, Y. Zhou
Spark plasma sintering reaction synthesized TiB reinforced Titanium matrix composites
Composites, A 36, (2005), 558-563
- [64] M. Hagiwara, N. Arimoto, S. Emura, Y. Kawabe, H.G. Suzuki
Mechanical Properties of Particulate Reinforced Titanium-based Metal Matrix
Composites Produced by the Blended Elemental P/M Route
ISIJ Int., 32, (1992), 909-916
- [65] T. Saito, H. Takamiya, T. Furuta
Hot Workability and Mechanical Properties of a TiB Particle Reinforced
PM Beta-Titanium Matrix Composite
Proc.8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 2859-2866
- [66] T. Saito, H. Takamiya, T. Furuta
Thermomechanical properties of P/M β titanium metal matrix composite
Mater. Sci. Eng., A 243, (1998), 273-278
- [67] Z. Fan, H. J. Niu, A.P. Miodownik, T. Saito, B. Cantor
Microstructure and Mechanical Properties of in situ Ti/TiB MMCs Produced
by a Blended Elemental Powder Metallurgy Method
Key Eng. Mat., 127-131, (1997), 423-430

-
- [68] S. Emura, M. Hagiwara, Y. Kawabe
High Temperature Mechanical Properties of In-situ Processed
Ti₃Al/TiB Intermetallic Matrix Composites
Proc. 8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 2795-2802
- [69] S.J. Yang, S. Emura, M. Hagiwara, S.W. Nam
The role of TiB particulate reinforcement in Ti₂AlNb based composite under high cycle fatigue
Script. Mat., 49, (2003), 897-902
- [70] L. Wang, M. Niinomi, S. Takahashi, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, S.-J. Kim
Relationship between fracture toughness and microstructure of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy
reinforced with TiB particles
Mater. Sci. Eng., A 263, (1999), 319-325
- [71] T.S. Srivatsan, W.O. Soboyejo, R.J. Lederich
Tensile deformation and fracture behaviour of a titanium-alloy metal-matrix composite
Composites Part A, 28A, (1997), 365-376
- [72] V. Biehl
Optimierung der mechanischen Eigenschaften von schleudergegossenem TiAl5Fe2.5 durch
temporäres Legieren mit Wasserstoff
Dissertation, Saarbrücken, 1997
- [73] S. Ranganath, M. Vijayakumar, J. Subrahmanyam
Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route
Mater. Sci. Eng., A 149, (1992), 253-257
- [74] S. Ranganath, T. Roy, R.S. Mishra
Microstructure and deformation of TiB + Ti₂C reinforced titanium matrix composite
Mater. Sci. Tech., 12, (1996), 219-226
- [75] S. Ranganath, R.S. Mishra
Steady State Creep Behaviour Of Particulate-Reinforced Titanium Matrix Composites
Acta Mater., 44, (1996), 927-935

-
- [76] H.T. Tsang, C.G. Chao, C.Y. Ma
Effects Of Volume Fraction Of Reinforcement On Tensile And Creep
Properties Of In-Situ TiB/Ti MMC
Scripta Mater., 37, (1997), 1359-1365
- [77] X. Zhang, W. Lü, D. Zhang, R. Wu, Y. Bian, P. Fang
In Situ Technique For Synthesizing (TiB+TiC)/Ti Composites
Scripta Mater., 41, (1999), 39-46
- [78] E. Zhang, Y. Jin, S. Zeng, Z. Zhu
Temperature dependence of morphology of TiC reinforcement in in situ Ti-6Al/TiC composites
J. Mat. Sci. Lett., 20, (2001), 1063-1065
- [79] T. Saito, T. Furita, H. Takamiya
Sintering Behavior and Thermal Stability of a TiB Particle Reinforced
PM Beta-Titanium Matrix Composite
Proc.8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 2763-2770
- [80] D. Hu, M.H. Loretto
Microstructural Characterization of a Gas Atomized Ti-6Al-4V-TiC Composite
Scripta Met. et Mat., 31, (1994), 543-548
- [81] C.F. Yolton, J.H. Moll
Evaluation of a Discontinuously Reinforced Ti-6Al-4V Composite
Proc.8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 2755-2762
- [82] S. Rangarajan, P.B. Aswath, W.O. Soboyejo
Microstructure Development and Fracture of In Situ Reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si
Scripta Mater., 35, (1996), 239-245
- [83] S. Rangarajan, P.B. Aswath, W.O. Soboyejo
Fatigue of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si
J. Mater. Res., 12, (1997), 4, 1102-1111
- [84] Z. Fan, A.P. Miodownik, L. Chandrasekaran, M. Ward-Close
The Young's moduli of in situ Ti/TiB composites obtained by rapid Solidification processing
J. Mater. Sci., 29, (1994), 1127-1134

-
- [85] Z. Fan, L. Chandrasekaran, C.M. Ward-Close, A.P. Miodownik
The Effect of Pre-Consolidation Heat Treatment on TiB Morphology and Mechanical Properties of Rapidly solidified Ti-6Al-4V-XB Alloys
Scripta Met. et Mat., 32, (1995), 6, 833-838
- [86] Z. Fan, A.P. Miodownik, L. Chandrasekaran, C.M. Ward-Close
Microstructural investigation of a rapidly solidified Ti-6Al-4V-1B-0.5Y alloy
J. Mater. Sci., 30, (1995), 1653-1660
- [87] C. Hu, H. Xin, T.N. Baker
Surface MMCS on a Ti-6Al-4V Alloy Produced by Combining Laser Nitriding and Powder Alloying
Proc. Of ICCM-11, Gold Coast, Australia, 14th -18th July 1997
Volume III (Metal Matrix Composites and Physical Properties), 80-89
- [88] S. Mridha, C. Hu, H.S. Ubhi, A.W. Bowen, T.N. Baker
Characteristic Features of the MMC Layer Formed on Ti-6Al-4V (IMI318) alloy Surfaces through Laser Treatment by Using SiC Powder Injection and Preplacement Techniques
Proc. 8th World Conf. on Titanium, P.A. Blenkinsop ed., TIM, London, (1995), 2835-2842
- [89] S. Ettaqi, S. Benayoun, J.J. Hantzerpueg, P. Deniard, R. Brec
Structural Study of a Titanium-Titanium Boride Cermet Coating formed upon Laser Fusion of Boron on a Titanium Foil
J. Mater. Chem., 5, (1995), 1905-1908
- [90] R. Banerjee, P.C. Collins, H.L. Fraser
Laser Deposition of In Situ Ti-TiB Composites
Adv. Eng. Mater., 4, (2002), 847-851
- [91] B.J. Kooi, Y.T. Pei, J.Th.M. De Hosson
The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating
Acta Mater., 51, (2003), 831-845
- [92] S. Yang, W. Liu, M. Zhong, Z. Wang, H. Kokawa
Fabrication of in-situ synthesized TiC particles reinforced composite coating by powder feeding laser cladding
J. Mater. Sci., 40, (2005), 2751-2754

-
- [93] W. Wanliang, L. Yong, Y. Dezhuang, H. Wenrong
Microstructure of TiC dendrites reinforced titanium matrix composite layer by laser cladding
J. Mater. Sci. Lett., 22, (2003), 1169-1171
- [94] J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear
The B-Ti (Boron-Titanium) System
Bull. of Alloy Phase Diagrams, 7, (1986), 550-555
- [95] S.H. Wang
Review: Rapidly solidified titanium alloys for high-temperature applications
J. Mater. Sci., 21, (1986), 2224-2238
- [96] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, L. Kacprzak
Binary Alloy Phase Diagrams
American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1986)
- [97] I. Barin
Thermochemical Data of Pure Substances
VCH-Verlag, Weinheim 1989
- [98] M.E. Hyman, C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi, R. Mehrabian
Microstructure Evolution in TiAl Alloys with B Additions: Conventional Solidification
Metal. Trans., 20A, (1989), 1847-1859
- [99] J.J. Valencia, J.P.A. Löfvander, C. McCullough, C.G. Levi, R. Mehrabian
In-situ-grown reinforcements for titanium aluminides
Mater. Sci. Eng., A 144, (1991), 25-36
- [100] M. De Graef, J.P.A. Löfvander, C. McCullough, C.G. Levi
The Evolution of Metastable B_r Borides in a Ti-Al-B Alloy
Acta metall. mater., 40, (1992), 3395-3406
- [101] Z. Erlin, Z. Songyan, Z. Zhaojun
Microstructure of XDTM Ti-6Al/TiC composites
J. Mater. Sci., 35, (2000), 5989-5994

-
- [102] W.J. Lu, Z.F. Yang, D. Zhang, X.N. Zhang, R.J. Wu, T. Sakata, H. Mori
Microstructure and compressive properties of in situ synthesized TiC/Ti composites
Z. Metallkd., 93, (2002), 219-222
- [103] S. Riaz, H.M. Flower, D.R.F. West
Characteristics of TiC dendrites in as solidified Ti-Al-C alloys
Mater. Sci. Tech., 18, (2002), 941-943
- [104] B.F. Decker, J.S. Kasper
The crystal structure of TiB
Acta Cryst., 7, (1954), 77-80
- [105] H.O. Pierson
Handbook of Refractory Carbides and Nitrides
William Andrew Publishing/ Noyes 1996
- [106] K.S. Ravi Chandran, K.B. Panda, S.S. Sahay
TiB_w-Reinforced Ti Composites: Processing, Properties, Application Prospects,
and Research Needs
J. of Met., (2004), 42-48
- [107] C. Tjong and G. Wang
Cyclic Deformation Characteristics of Titanium-Matrix Composite Reinforced
With In-situ TiB Whiskers
Adv. Eng. Mater., 7, (2005), 63-68
- [108] S. Tamirisakandala, R.B. Bhat, J.S. Tiley, D.B. Miracle
Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition
Scripta Mater., 53, (2005), 1421-1426
- [109] S. Gorsse, D.B. Miracle
Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB
reinforcements
Acta Mater., 51, (2003), 2427-2442
- [110] S. Dubey, R.J. Lederich, W.O. Soboyejo
Fatigue and Fracture of Damage-Tolerant In Situ Titanium Matrix Composites
Met. and Mat. Trans., 28A, (1997), 2037-2047

-
- [111] J.D. Eshelby
The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems
Proc. Roy. Soc. Of London, Mathematical and Physical Sciences, A241; (1957), 376-396
- [112] H.L.Cox
The elasticity and strength of paper and other fibrous materials
Brit. J. Appl. Phys., 3, (1952), 72-79
- [113] V.C. Nardone, K.M. Prewo
On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminium composites
Scripta Metall., 20, (1986), 43-48
- [114] M. Taya, R.J. Arsenault
A comparison between a shear lag type model and an eshelby type model in predicting the mechanical properties of a short fiber composite
Scripta Metall., 21, (1987), 349-354
- [115] M.J. Starink, S. Syngellakis
Shear lag model for discontinuous composites: fibre end stresses and weak interface layers
Mater. Sci. Eng., A 270, (1999), 270-277
- [116] H.-G. Rubahn
Lasieranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung
Teubner-Studienbücher, Stuttgart 1996
- [117] L. Reimer, G. Pfefferkorn
Rasterelektronenmikroskopie
Springer-Verlag, Berlin 1977
- [118] H.J. Bausch, J. Bohm, I. Kleber
Einführung in die Kristallographie
Verlag Technik GmbH, Berlin 1990
- [119] DIN 50 324, Prüfung von Reibung und Verschleiß: Modellversuche bei Festkörpergleitreibung (Kugel-Scheibe-Prüfsystem)
Beuth Verlag, Berlin 1992

-
- [120] P.J. Blau
Interpretations of the Friction and Wear Break-in Behavior of Metals in Sliding Contact
Wear, 71, (1981) 29-43
- [121] P.J. Blau
Friction and Wear Transition of Materials Break-in, Run-in, Wear-in
Noyes Publications, Park Ridge New Jersey, U.S.A 1989
- [122] P.J. Blau
Friction, Science and Technology
Decker, New York 1996 (Universität Stuttgart)
- [123] DIN 50 110, Prüfung von Gusseisen – Biegeversuch
Beuth Verlag, Berlin 1962
- [124] DIN 50 113, Prüfung metallischer Werkstoffe; Umlaufbiegeversuch
Beuth Verlag, Berlin 1973
- [125] G. Schott
Werkstoffermüdung
VEB Verlag für Grundstoffindustrie (1977)
- [126] J.L. Murray
The Fe-Ti (Iron-Titanium) System
Bull. of Alloy Phase Diagramms, 2, (1981), 320-333
- [127] C.M. Lee, W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern Lin
Structure and properties of Titanium-25 Niobium-x iron alloys
J. Mater. Sci., 13, (2002), 695-700
- [128] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, L. Kacprzak
Assessed Ti-Al Phase Diagramm
Binary Alloy Phase Diagramms
American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1986)
- [129] J. Lausmaa, B. Kasemo, H. Mattsson
Surface Spectroscopic Characterization of Titanium Implant Materials
Applied Surface Science, 44, (1990) 133-146

-
- [130] H. Kaesche
Die Korrosion der Metalle
Springer Verlag, Berlin 1990
- [131] H.J. Breme, V. Biehl, J.A. Helsen
Metals and implants
Metals as Biomaterials, J.A. Helsen, H.J. Breme ed., J. Wiley&Sons, Chichester 1998, 37-71
- [132] T. Akahori, M. Niinomi, K. Fukunaga, I. Inagaki
Effects of Microstructure on the Short Fatigue Crack Initiation and Propagation Characteristics of Biomedical α/β Titanium Alloys
Met. and Mat. Trans., 31A, (2000), 1949-1958
- [133] W.O. Soboyejo, R.J. Lederich, S.M.L. Sastry
Mechanical Behavior of Damage Tolerant TiB Whisker-Reinforced In Situ Titanium Matrix Composites
Acta Metall. Mater., 42, (1994), 8, 2579-2591
- [134] R..J. Lederich, W.O. Soboyejo, T.S. Srivatsan
Preparing Damage-Tolerant Titanium-Matrix Composites
J. of Met., 11, (1994), 68-71
- [135] T.S. Srivatsan, W.O. Soboyejo, R.J. Lederich
The Cyclic Fatigue and Fracture Behavior of a Titanium Alloy Metal Matrix Composite
Eng. Fract. Mech., 52, (1995), 467-491
- [136] J. Zhu, A. Kamiya, T. Yamada, W. Shi, K. Naganuma
Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys
Mater. Sci. Eng., A 339, (2003), 53-62
- [137] B.S. Li, J.L. Shang, J.J. Guo, H.Z. Fu
In situ observation of fracture behavior of in situ TiB \sqrt{w} /Ti composites
Mater. Sci. Eng., A 383, (2004), 316-322
- [138] T.M.T. Godfrey, P.S. Goodwin, C. M. Ward-Close
Titanium Particulate Metal Matrix Composites
Adv. Eng. Mater., 2, (2000), 85-92

-
- [139] S. Ranganath
A review on particulate-reinforced titanium matrix composites
J. Mater. Sci., 32, (1997), 1-16
- [140] S.B. Li, B.-S. Zhang, G.-W. Wen, J.-X. Xie
Microstructure and mechanical properties of platelet-reinforced Ti-B-C ceramics prepared by reaction hot pressing of B₄C and Ti powders
Mater. Lett., 57, (2003), 1445-1452
- [141] L. Rensing, G. Cornelius
Grundlagen der Zellbiologie
Verlag Eugen Ulmer Stuttgart 1988