

# **Biokompatible ultrafeinkörnige Niob-Zirkonium Legierungen – Integrität unter mechanischer und korrosiver Beanspruchung**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)**  
der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Paderborn

genehmigte  
**DISSERTATION**

von

Dipl.-Wirt.-Ing. Felix Rubitschek  
aus Warburg

Tag des Kolloquiums: 28. September 2012

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans Jürgen Maier

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Gunter Kullmer



für Alex



---

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Metallische Implantatwerkstoffe .....	4
2.2	Ultrafeinkörnige Werkstoffe .....	7
2.3	Korrosion von Metallen.....	12
2.4	Materialermüdung.....	18
2.5	Korrosionsermüdung .....	24
2.6	Randschichthärtung mittels Oxidation .....	28
3	Experimentelle Methoden.....	33
3.1	Untersuchte Werkstoffe und Probengeometrien.....	33
3.2	Stromdichte – Elektrodenpotential Messungen .....	35
3.3	Kerbschlagbiegeversuche .....	36
3.4	LCF und HCF Ermüdungsversuche.....	37
3.5	Rissfortschrittsversuche .....	41
3.6	Thermogravimetrische Analyse .....	43
3.7	Mikroskopie und weitere Analysetechniken.....	45
4	Ergebnisse und Diskussion .....	49
4.1	Mikrostruktur.....	49
4.2	Monotone mechanische Eigenschaften.....	52
4.3	Verhalten unter schlagartiger Belastung.....	54
4.4	Korrosioneigenschaften .....	61
4.5	Ermüdungseigenschaften .....	67
4.5.1	LCF Bereich.....	67
4.5.2	HCF Bereich .....	75
4.5.3	Einfluss erhöhter Temperaturen.....	81
4.5.4	Rissfortschrittsverhalten.....	89
4.6	Randschichthärtung mittels Oxidation .....	98
4.6.1	Einfluss der Wärmebehandlungsparameter .....	98
4.6.2	Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften .....	104
4.6.3	Eigenschaftsverbesserung durch zweistufige Wärmebehandlung .....	111
5	Relevanz der Ergebnisse für die Eignung von UFG NbZr als Implantatwerkstoff..	115
6	Zusammenfassung.....	121
7	Kurzzusammenfassung / Summary .....	126
8	Literaturverzeichnis .....	127
9	Anhang.....	143



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Synthetische biomedizinische Implantate werden im Rahmen der Behandlung von verletzungs- und krankheitsbedingten Schäden am menschlichen Körper seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt. Maßgebliche Kriterien für die Auswahl des Werkstoffs sind neben adäquaten mechanischen, tribologischen und korrosiven Eigenschaften, insbesondere bei Dauerimplantaten, eine höchstmögliche Biokompatibilität. So sollte ein Implantatwerkstoff keine toxischen oder allergenen Komponenten enthalten und eine gute Integration in das umliegende Gewebe gewährleisten [1]. Bei Schäden am Skelett wird meist auf metallische Implantate in Form von Endoprothesen oder Fügeelementen wie z.B. Nägeln oder Schrauben zurückgegriffen. Metallische Werkstoffe bieten gegenüber Polymeren den Vorteil einer deutlich höheren strukturellen Festigkeit und Ermüdungsbeständigkeit; im Vergleich zu keramischen Werkstoffen sind eine höhere Schadenstoleranz, einfachere Bearbeitbarkeit und ein dem menschlichen Knochen ähnlicherer Elastizitätsmodul ausschlaggebend.

Konventionelle metallische Implantatwerkstoffe – zu nennen sind hier insbesondere Titanlegierungen, korrosionsbeständige austenitische Stähle und Kobaltbasislegierungen – zeichnen sich jeweils durch spezifische Vor- und Nachteile bezüglich der Anforderungsprofile aus. So verfügen Stähle und Kobaltbasislegierungen über hohe Festigkeiten, letztere sind zudem äußerst verschleißbeständig [2, 3]. Nachteilig ist hingegen deren relativ hohe Steifigkeit, die zu sog. Stress-Shielding Effekten (vgl. Kap. 2.1) und damit zur Degeneration des umliegenden Knochen und zur aseptischen Lockerung von Implantaten führen kann [4]. Zudem sind Kobalt, wie auch die in korrosionsbeständigen austenitischen Stählen verwendeten Legierungselemente Chrom und Nickel als potentiell allergieauslösend bekannt [5, 6]. Insbesondere die Langzeit-Exposition dieser Werkstoffe in salz- und proteinhaltigen Körperflüssigkeiten kann zu Korrosion führen, wodurch toxikologisch relevante Mengen an Metallionen in den Körper gelangen [7, 8].

Titanlegierungen sind korrosionsbeständiger und bezüglich der Stress-Shielding Problematik aufgrund ihres geringeren Elastizitätsmoduls vorteilhaft, allerdings verfügen diese über ungünstige Verschleißeigenschaften [9–11]. Die dabei häufig verwendeten Legierungselemente Aluminium und Vanadium können im Körper

Entzündungen hervorrufen oder zytotoxisch wirken, wenn diese etwa in Form von Abrieb freigesetzt werden [12]. Aus diesem Grund werden inzwischen vermehrt Refraktärmetalle, wie z.B. Niob, Tantal, Hafnium und Zirkonium, als Ersatzlegierungselemente verwendet [13]. Diese zeichnen sich durch eine hervorragende Biokompatibilität aus, weshalb bereits in den 1980er Jahren deren Eignung als Implantatwerkstoffe diskutiert wurde [14]. Aufgrund der relativ geringen mechanischen Festigkeit der konventionellen Werkstoffgüten dieser Metalle und des teilweise hohen spezifischen Gewichts blieb ein verbreiteter Einsatz im Implantatbereich jedoch bislang aus.

Eine Möglichkeit zur deutlichen Festigkeitssteigerung von Metallen und Legierungen stellen Verfahren zur massiven plastischen Verformung dar, mittels derer ultrafeinkörnige (ultrafine-grained, UFG) Werkstoffe mit durchschnittlichen Korngrößen von weniger als 1 µm hergestellt werden können [15]. Der Verfestigungsmechanismus der (Ultra-) Feinkornhärtung bietet gegenüber den anderen Mechanismen (Mischkristall-, Ausscheidungs- und Verformungsverfestigung) den Vorteil, dass trotz der Festigkeitssteigerung die Duktilität des Werkstoffs weitgehend erhalten bleibt [16]. Zur Herstellung für biomedizinisch relevante Anwendungsfälle ausreichend großvolumiger UFG Halbzeuge hat sich das Equal Channel Angular Processing (ECAP) Verfahren etabliert, bei dem das stabförmige Ausgangsmaterial konventioneller Korngröße (conventional grain size, CG) mehrfach durch ein L-förmiges Gesenk gepresst wird und dabei eine massive Scherverformung erfährt [17, 18]. Bei Verwendung geeigneter Werkstoffe und effizienter Prozessrouten lassen sich damit hochfeste, duktile und zyklisch stabile Mikrostrukturen einstellen [19, 20].

Während die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Niob Legierung mit 1 bis 2 Masse-% Zirkonium (NbZr) aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes, hervorragender Korrosionsbeständigkeit und eines großen Neutroneneinfangquerschnitts bislang hauptsächlich für Nischenanwendungen wie Hochdruck-Natrium dampflampen und in flüssigalkalimetall-betriebenen Reaktoren in der Raumfahrt eingesetzt worden sind [21–24], eröffnet sich durch die Anwendung des ECAP Verfahrens nunmehr die Möglichkeit, einen hochfesten Werkstoff ohne potentiell schädliche Legierungselemente herzustellen, welcher als Implantatwerkstoff prädestiniert erscheint. Die Kombination aus adäquaten mechanischen Eigenschaften mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit sowie der Möglichkeit einer gezielten

Randschichthärtung mittels innerer Oxidation bietet ein attraktives Eigenschaftsprofil für vielfältige biomedizinische Anwendungen.

Um einen sicheren Einsatz von UFG NbZr im menschlichen Körper zu gewährleisten, ist eine weitreichende Untersuchung des Werkstoffs unter den für biomedizinische Implantate spezifischen Randbedingungen notwendig. So sind lasttragende Implantate i.d.R. nicht rein statisch belastet, weshalb den Ermüdungseigenschaften eine vorrangige Bedeutung zukommt. Die dauerhafte Einwirkung von potentiell korrosiven Umgebungsmedien in Form von Körperflüssigkeiten stellt an sich bereits eine kritische Beanspruchung des Implantats dar, die Überlagerung von Ermüdungsbeanspruchung und korrosivem Angriff (Korrosionsermüdung) kann die Lebensdauer zusätzlich deutlich verkürzen. Tribologische Beanspruchung sowie schlagartige Belastung sind weitere mögliche Szenarien, die beim Einsatz eines Implantates vorkommen können und daher im Vorfeld zu untersuchen sind [25].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist daher eine umfassende Charakterisierung von UFG NbZr vor den genannten Randbedingungen durchgeführt worden. Dabei wurden sowohl mechanische als auch Korrosionsuntersuchungen stets in enger Verknüpfung mit mikrostrukturellen Charakterisierungen durchgeführt und auch CG Referenzzustände untersucht, um die spezifischen Besonderheiten des UFG Gefüges und dessen Vor- und Nachteile bewerten zu können. In einigen Fällen wurden darüber hinaus auch weitergehende mechanische und thermische Belastungsszenarien betrachtet, die über das im Anwendungsfall zu erwartende Maß hinausgehen, um eine Bewertung der Stabilitätsgrenzen der UFG Struktur zu ermöglichen. In einem weiteren Schritt wurde ein zweistufiger Oxidationsprozess entwickelt, der eine schädigungsfreie Randschichthärtung mittels innerer Oxidation und damit eine Verbesserung der Verschleißeigenschaften und der Dauerfestigkeit bewirkte.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Metallische Implantatwerkstoffe

Derzeit werden jährlich allein in Deutschland etwa 400.000 Hüft- und Kniegelenkendoprothesen implantiert [26]. Aus dieser Zahl kann bereits ein enormer Bedarf an geeigneten Werkstoffen für Dauerimplantate abgeleitet werden. Die Menge benötigter Schrauben, Bolzen und Platten zur Behandlung von Frakturen dürfte diese Zahl nochmals deutlich übersteigen.

Die Implantate sind im menschlichen Körper beträchtlichen Kräften ausgesetzt. So erfährt der Kopf eines künstlichen Hüftgelenks selbst bei vergleichsweise moderater Belastung in Form von normalem Gehen rund die 2,5 fache Gewichtskraft des Körpers des entsprechenden Patienten [27]. Ein künstliches Oberarmgelenk muss bei einer beidhändigen Lenkbewegung an einem PKW Lenkrad eine Kraft von rund 80 % des Körpergewichts ertragen [28].

Um solche Lasten dauerhaft tragen zu können, werden i.d.R. metallische Werkstoffe eingesetzt, die sich durch eine hohe strukturelle Festigkeit auszeichnen. Aktuell in Verwendung sind je nach Anwendungsgebiet hauptsächlich verschiedene  $\alpha$ - und  $\beta$ -Titanlegierungen sowie korrosionsbeständige austenitische Stähle und Kobaltbasislegierungen (jeweils Guss- und Schmiedegüten) [2, 29]. Eine Übersicht über ausgewählte mechanische Kennwerte einer Auswahl gängiger metallischer Implantatwerkstoffe nach Biehl und Breme [30] gibt Tabelle 2.1.

*Tabelle 2.1: Mechanische Eigenschaften einiger metallischer Implantatwerkstoffe [30]*

	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Dauerfestigkeit* [MPa]	Bruchdehnung [%]
Austenit. CrNi Stähle	210	490 – 690	200 – 250	>40
CoCr Legierungen	200 – 220	800 – 1200	550 – 650	8 – 40
Titan (kommerziell rein)	100	390 – 540	150 – 200	22 – 30
Ti-6Al-4V	115	930 – 1140	350 – 650	8 – 15

\* aus Umlaufbiegeversuchen

### *Biokompatibilität*

Neben der mechanischen Integrität ist ein entscheidender Parameter, welcher bei sämtlichen Implantatwerkstoffen angestrebt wird, höchstmögliche Biokompatibilität, also die Verträglichkeit zwischen dem technischen System (Implantat) und dem biologischen System (menschlicher Körper) [1]. Während diese Definition recht allgemein ist und häufig auch so verwendet wird, lassen sich Werkstoffe basierend auf Kriterien zur strukturellen- und zur Oberflächenintegrität nach vier konkreteren Ausprägungen klassifizieren [31]:

- Bioaktive Werkstoffe reagieren im positiven Sinn mit dem biologischen Gewebe, z.B. durch verbesserte Zellproliferation<sup>1</sup> an der Grenzfläche.
- Bionerte Werkstoffe treten in keinerlei Interaktion zum biologischen Gewebe und setzen keine Substanzen frei.
- Biokompatible Werkstoffe im engeren Sinne können Substanzen (z.B. Metallionen infolge von anodischer Auflösung) in Dosen freisetzen, die nicht toxisch wirken und keine Immunreaktionen (z.B. Allergien) hervorrufen.
- Biounverträgliche Werkstoffe setzen toxische oder immunogene Substanzen in schädlichem Maße frei.

Bei metallischen Implantatwerkstoffen wird i.d.R. Biokompatibilität im engeren Sinne angestrebt, da in den relevanten Umgebungsmedien, also verschiedenen Körperflüssigkeiten, von einer Ionenfreisetzung durch Korrosion auszugehen ist. Durch Verwendung passiver Werkstoffe wird allerdings erreicht, die Freisetzungsraten auf ein sehr geringes Maß zu reduzieren. Zudem wird angestrebt, solche Elemente zu verwenden, die nicht toxisch oder immunogen wirken [32, 33]. Dass bislang noch kein optimaler biokompatibler metallischer Werkstoff gefunden ist, der gleichzeitig sämtliche mechanischen Anforderungen erfüllt, lässt sich anhand zahlreicher Untersuchungen zur potentiellen Unverträglichkeit sämtlicher aktuell verwendeter Werkstoffe schlussfolgern [5–8, 34–38].

---

<sup>1</sup> schnelle Vermehrung von Gewebe durch Zellwachstum und -teilung

### *Aktuelle Forschungsrichtungen bei metallischen Implantatwerkstoffen*

Die Vielzahl an Veröffentlichungen zu metallischen Implantatwerkstoffen in einschlägigen Fachzeitschriften, insbesondere im vergangenen Jahrzehnt, zeigt, dass diese mehr denn je im Fokus der Forschung stehen. Bei der Optimierung von Implantatwerkstoffen werden verschiedene Ansätze verfolgt, um die strukturellen Eigenschaften und die Biokompatibilität weiter zu verbessern. Mit Blick auf den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Werkstoff wird im Folgenden auf eine Betrachtung sog. bioresorbierbarer Werkstoffe, die nach einer gewissen Zeit durch Korrosion vollständig im Körper abgebaut werden, verzichtet und ausschließlich auf Aspekte von Dauerimplantaten eingegangen.

- Eine Vielzahl neuer Werkstoffe wurde in letzter Zeit, meist durch Variation von Legierungselementen und damit basierend auf bereits bekannten Systemen, entwickelt und charakterisiert. Insbesondere durch Verwendung der Refraktärmetalle Niob, Tantal, Zirkonium und Hafnium in Titanbasierten Legierungen konnte deren Biokompatibilität insgesamt verbessert werden, zum Einen durch das Entfallen potentiell schädlicher Legierungselemente, zum Anderen durch die Stabilisierung der  $\beta$ -Ti Phase und die damit mögliche Reduktion des E-Moduls [13, 32, 35, 39–41]. Neben Legierungsmaßnahmen wird auch die Ultrafeinkornhärtung (vgl. Kap. 2.2) bereits auf biomedizinische Titanlegierungen, z.B. Ti-6Al-4V und kommerziell reines (commercial purity, cp) Titan, angewendet [42–44].
- Durch verschiedene Oberflächenmodifikationen, etwa das Einstellen von Nanostrukturierungen oder das Aufbringen von Phosphatbeschichtungen wird angestrebt, bioaktiv die Proliferation von Knochengewebe und damit die Integration von Dauerimplantaten zu fördern, sowie der Verbindungsschicht zwischen Implantat und Knochen eine höhere Festigkeit zu verleihen [45–49].
- Für Implantate infrage kommende, metallische Werkstoffe haben einen deutlich höheren E-Modul als der menschliche Knochen (Kortikalis:  $E \approx 10\text{--}30 \text{ GPa}$  [50], abhängig vom Belastungsmodus und der Dehnrate). Durch den Steifigkeitsunterschied wird in den Verankerungsbereichen eines Implantats der Kraftfluss zu Ungunsten des umliegenden Knochens in das Implantat verlagert (Stress Shielding) [4]. Diese Entlastung kann zu

reduzierter Ossifikation<sup>2</sup> oder Degeneration des vorhandenen Knochens führen, weshalb isoelastische Knochenimplantate angestrebt werden. Um die Steifigkeit von Implantaten über metallurgische Grenzen hinaus zu reduzieren, werden aktuell Gitter- und Schaumstrukturen entwickelt, welche zudem bezüglich ihrer Anisotropie besser dem Knochen nachempfunden werden können und vorteilhaft hinsichtlich der Osseointegration sind [51–54].

## 2.2 Ultrafeinkörnige Werkstoffe

Ultrafeinkörnige (UFG) Werkstoffe stellen seit den 1990er Jahren einen Schwerpunkt der Werkstoffforschung dar, da diese gegenüber ihren Pendants konventioneller Korngröße (conventional grain size, CG) günstigere Kombinationen aus deutlich gesteigerter Festigkeit bei kaum verminderter Duktilität aufweisen [55–59]. Formal kann der Zusammenhang zwischen Verringerung der Korngröße und Festigkeitssteigerung durch die Hall-Petch Gleichung (2.1) ausgedrückt werden [60, 61].

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad 2.1$$

Darin beschreibt  $\sigma$  die Spannung, die zur Versetzungsbewegung notwendig ist,  $d$  steht für den mittleren Korndurchmesser und  $\sigma_0$  und  $k$  sind Materialkonstanten. Anschaulich ist Abbildung 2.1 das enorme Verfestigungspotential von NbZr durch Ultrafeinkornhärtung zu entnehmen. Wenngleich der Zusammenhang zwischen Korngröße und Festigkeit aufgrund eines Wechsels der Verformungsmechanismen nicht auf beliebig kleine Körner extrapoliert werden kann [62], hat die Hall-Petch Gleichung für die hier diskutierten Korngrößen im Bereich einiger 100 nm Gültigkeit [63, 64].

---

<sup>2</sup> Neubildung von Knochengewebe, z.B. nach Frakturen

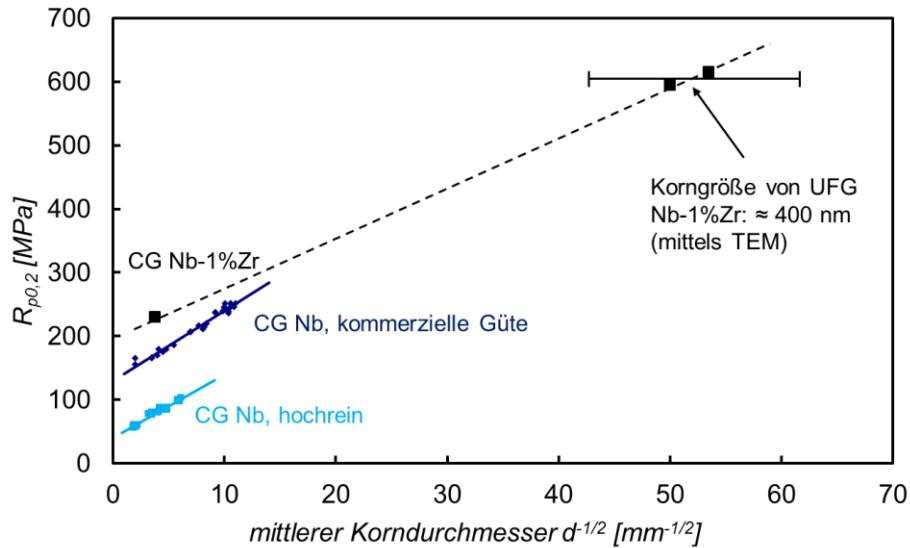


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Streckgrenze von NbZr und verschiedenen Nb Güten von deren mittlerer Korngröße [63]

Bei UFG Werkstoffen übliche Korngrößen im Bereich von 100 nm bis 1 µm können i.d.R. mit konventionellen thermomechanischen Verfahren zur Halbzeugherstellung nicht erreicht werden. Stattdessen kommen Verfahren zum Einsatz, die sich starker plastischer Verformung (severe plastic deformation, SPD) bedienen, um aus CG Material durch sukzessive Kornfeinung UFG Material herzustellen [15, 17]. Neben dem im folgenden Abschnitt näher beschriebenen Equal Channel Angular Processing (ECAP, auch Equal Channel Angular Extrusion (ECAE)) Verfahren, welches sich zur Herstellung stabförmiger Halbzeuge etabliert hat [18], sind unter den SPD-Verfahren insbesondere das High-Pressure Torsion (HPT) und das Accumulative Roll Bonding (ARB) Verfahren zu nennen. Gemeinsamkeit aller genannten Verfahren sind vergleichsweise hohe Umformgrade, die erreicht werden können, da die Verformung jeweils unter aufgeprägtem Druckspannungszustand stattfindet.

In den ersten Jahren der Forschung wurden vorwiegend leicht umformbare kubisch flächenzentrierte (kfz) Modellwerkstoffe – i.W. technisch bis hoch reines Kupfer und Aluminium, sowie deren Legierungen – hinsichtlich deren mikrostruktureller Entwicklung und der mechanischen Eigenschaften infolge von SPD erforscht [65–69]. Heute werden, insbesondere durch die deutlich verbesserte Beherrschung der SPD-Verfahren, gleichermaßen technische Legierungen, wie kubisch raumzentrierter (krz) IF-Stahl (interstitial free, vergleichbar mit DC06 nach DIN EN), das im Rahmen dieser

Arbeit untersuchte NbZr und selbst bei Raumtemperatur schlecht verformbare, da hexagonal dichtest gepackte (hcp), Titan- und Zirkoniumlegierungen mittels SPD zu UFG Werkstoffen umgeformt [44, 57, 70–72].

Beim HPT Verfahren wird das rotationssymmetrische scheibenförmige Ausgangsmaterial zwischen zwei Stempeln unter hoher axialer Kraft tordiert, wobei in Umfangsrichtung eine Scherverformung stattfindet. Mit diesem Verfahren sind die höchsten Umformgrade und daher die geringsten Korngrößen erreichbar [73], allerdings ist es auf relativ kleine, insbesondere relativ dünne Halbzeuge beschränkt. Zudem lassen sich prinzipbedingt keine konstanten Umformgrade über den Querschnitt der Scheibe erreichen [74, 75].

Beim ARB Verfahren werden Bleche in einem mehrstufigen Prozess abwechselnd gefaltet und kaltgewalzt. Bei dem Walzprozess kommt es durch die massive Druckverformung zum Stoffschluss der beiden Blechlagen und zu einer Kornfeinung [76, 77]. Wie auch bei konventionellen Kaltwalzprozessen treten beim ARB gerichtete Mikrostrukturen mit in Walzrichtung gelängten Körnern auf, die meist eine starke Texturierung aufweisen [78]. Als ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist der relativ hohe Materialdurchsatz und die einfache Integrierbarkeit in bestehende Walzstraßen zu nennen, welche einen industriellen Einsatz begünstigen. Die Beschränkung auf relativ dünne Blechhalbzeuge limitiert allerdings das Einsatzgebiet des ARB Verfahrens hinsichtlich komplexerer Bauteilgeometrien. Zudem sind der erreichbaren minimalen Korngröße Grenzen gesetzt, da der ARB-Prozess aufgrund zunehmender Schädigung der Blechkanten nicht beliebig oft wiederholbar ist [79].

### *ECAP Verfahren*

Beim ECAP Verfahren wird ein stabförmiges Ausgangsmaterial (im Folgenden: Billet) gem. Abbildung 2.2 mehrfach durch ein L-förmiges Gesenk gepresst. Der Eingangs- und Ausgangskanal verfügen dabei über den gleichen Querschnitt, mithin kommt es zu einer Scherung des Materials in der Prozesszone, die ursächlich für die angestrebte Kornfeinung ist. Die erreichte kumulierte Dehnung  $\varepsilon_N$  nach  $N$  Gesenkdurchgängen (Pässen) ist abhängig von der Geometrie des Gesenks und wird durch Gleichung 2.2 beschrieben [80]. Die Winkel  $\Phi$  und  $\psi$  entsprechen jenen in Abbildung 2.2.

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[ 2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi \cdot \cosec\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) \right] \quad 2.2$$

Durch Verdrehung des Halbzeugs um seine Längsachse zwischen zwei Pässen ergeben sich verschiedene sog. Prozessrouten, die sich hinsichtlich der resultierenden Mikrostrukturen, mechanischen Eigenschaften und homogen umgeformten Volumina unterscheiden. Deren Nomenklatur geht auf Segal bzw. Valiev und Langdon zurück, die die Gesamtzahl der Pässe als Zahlenwert und bestimmte Kombinationen von Verdrehwinkeln als Buchstaben angeben [17, 18]. Mit fortschreitender Entwicklung des ECAP Verfahrens haben sich zudem sog. hybride Routen etabliert, die eine Kombination aus den Grundrouten darstellen [81]. Eine Übersicht über gängige ECAP-Routen gibt Tabelle 2.2.

*Tabelle 2.2: Definition gängiger ECAP Routen [17, 18, 81]*

Nach Valiev	Nach Segal	Verdrehwinkel nach den einzelnen Pässen, bezogen auf die Ausgangsorientierung
A	A	Keine Verdrehung
B <sub>A</sub>	B	90° alternierend (0°, 90°, 0°, 90°,...)
B <sub>C</sub>	C'	90° fortlaufend (0°, 90°, 180°, 270°,...)
C	C	180° fortlaufend (0°, 180°, 360°,...)
E	E	Hybridroute, 4E = 2C x 2C (0°, 180°, 270°, 450°,...)

Während der ersten Pässe wird zunächst eine hohe Versetzungsichte in den Werkstoff eingebracht, welche nach weiterer Verformung durch Polygonisation zu Kleinwinkelkorngrenzen (low-angle grain boundaries, LAGBs) angeordnet werden. Diese mikrostrukturellen Veränderungen stellen bereits eine Kornfeinung dar und bewirken makroskopisch eine deutliche Festigkeitszunahme bei monotoner Belastung. Allerdings sind diese LAGB-dominierten Mikrostrukturen teils deutlich elongiert, weisen lokale Texturen auf und führen aufgrund zyklischer Instabilität zu ungünstigen Ermüdungseigenschaften. Zusätzliche Pässe (> 2) bewirken keine nennenswerte weitere Kornfeinung, allerdings wird der Anteil an Großwinkelkorngrenzen (high-angle grain boundaries, HAGBs) bis zu etwa 8 Pässen deutlich erhöht (vgl. Abbildung 2.3), was die (zyklische) Stabilität der Mikrostruktur

entscheidend verbessert [58, 83]. Weiterhin charakteristisch ist der Übergang von gelängten zu globularen Körnern und deutlich verringerten lokalen Texturen [83, 84]. Damit wird ein annähernd isotropes Werkstoffverhalten unter monotoner und zyklischer Belastung gewährleistet, wobei die Prozessroute sowie die Orientierung, insbesondere der Scherebene des letzten Passes, das mechanische Verhalten unter bestimmten Beanspruchungsarten, wie z.B. der Rissausbreitung, weiterhin beeinflussen [85, 86].

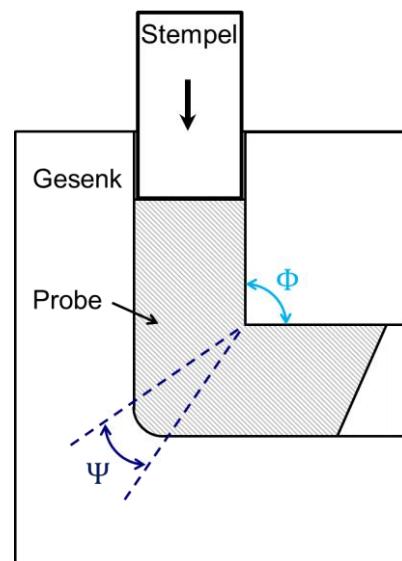


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des ECAP Prozesses nach [82]

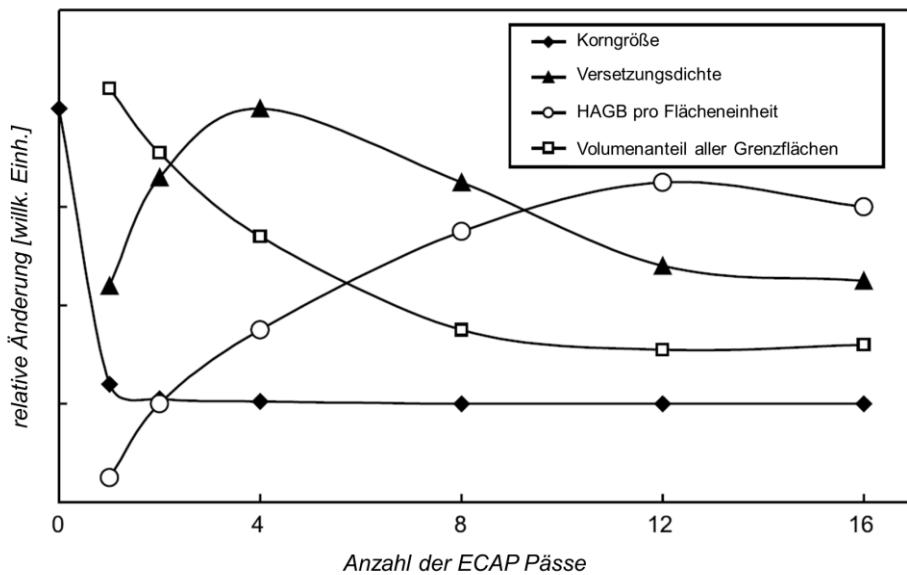


Abbildung 2.3: Entwicklung mikrostruktureller Kenngrößen von Kupfer in Abhängigkeit der Anzahl durchlaufener ECAP Pässe [58]

Als weiterer wichtiger Parameter für die mikrostrukturelle Stabilität von UFG Werkstoffen hat sich deren Grad an Verunreinigung und der Anteil an Legierungselementen erwiesen. Während hochreines Kupfer und Aluminium unter Ermüdungsbeanspruchung bereits bei Raumtemperatur zu Kornvergrößerung und damit zu Entfestigung neigen [19, 87, 88], bewirken bereits geringe Verunreinigungen in technisch reinen UFG Werkstoffen eine deutliche Stabilisierung der Mikrostruktur. Einen ausgeprägten Effekt haben in diesem Zusammenhang ebenso Legierungselemente in fester Lösung oder in Form von Ausscheidungen [19, 89, 90].

## 2.3 Korrosion von Metallen

Unter Korrosion von Metallen wird im Allgemeinen eine chemische Oberflächenreaktion zwischen einem metallischen Bauteil und einem Umgebungsmedium verstanden, welche eine Beschädigung des Bauteils hervorruft [91]. Da die thermodynamische Triebkraft für Korrosion in der inneren Energie eines Werkstoffs besteht, sind vor dem Hintergrund der korrosionsbedingten Reduktion der inneren Energie je nach Umgebungsmedium grundsätzlich alle Metalle dafür mehr oder weniger anfällig.

Diese allgemeinen Aussagen beinhalten je nach Werkstoff und Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck, Medium u.a.) sehr unterschiedliche Korrosionsmechanismen und -produkte, weshalb an dieser Stelle eine Beschränkung auf Randbedingungen erfolgt, die für den Einsatz metallischer Implantatwerkstoffe relevant sind. Dabei ist im Wesentlichen die nasschemische Korrosion von Bedeutung, bei der eine elektrochemische Reaktion zwischen dem metallischen Werkstoff und einem wässrigen ionenleitfähigen Umgebungsmedium (Elektrolyt) stattfindet.

### *Elektrochemische Korrosion*

Ursächlich für die Korrosionsreaktion, die im Fall der elektrochemischen Korrosion einen Übergang von Metallionen in den Elektrolyten gem. Gleichung 2.3 darstellt, ist die Differenz der inneren elektrischen Potentiale von Metall und Elektrolyt. Da dieses sog. Galvanopotential nicht direkt messbar ist, wird zur Standardisierung ein Potential gegen eine Referenzelektrode mit konstantem Elektrodenpotential angegeben. Der

sog. Normalwasserstoffelektrode (NHE), einer wasserstoffumspülten Platinenelektrode, wird dabei willkürlich der Wert 0 V zugeordnet [92]. Die Messung der Elektrodenpotentiale verschiedener Metalle unter Normalbedingungen gegenüber der NHE ergibt die elektrochemische Spannungsreihe, die in

Tabelle 2.3 dargestellt ist [91]. Sogenannte edle Metalle besitzen dabei ein positives Elektrodenpotential, während unedle Metalle mit negativem Elektrodenpotential eine höhere Triebkraft zur Metallauflösung besitzen. Diese ist proportional zum Absolutwert des Elektrodenpotentials, anschaulich gesagt ist z.B. Titan unedler als Eisen. Dass Eisen an feuchter Luft trotzdem deutlich stärker korrodiert als Titan, lässt sich hingegen nicht durch die thermodynamische Triebkraft erklären, sondern durch die gehemmte Reaktionskinetik, auf die im Abschnitt „Passivität von Metallen“ näher eingegangen wird.



Abweichend von Normalbedingungen lässt sich das Gleichgewichtselektrodenpotential ( $E$ ), in dem die Elektrode nach außen elektrisch neutral ist, in Abhängigkeit der Konzentration der beteiligten Ionen in der Lösung ( $c_k$ ) über die Nernst'sche Gleichung (2.4) berechnen.

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \prod_k (c_k)^{\nu_k} \quad 2.4$$

Darin bezeichnet  $E_0$  das Standardelektrodenpotential,  $z$  die Anzahl der in der Reaktion übertragenen Elektronen,  $F$  und  $R$  bezeichnen die Faraday- und die Allgemeine Gaskonstante,  $\nu_k$  gibt die Stöchiometriefaktoren der zugehörigen Reaktionsgleichung an. Wird mit Gleichung 2.4 die elektrochemische Spannungsreihe für eine luftgesättigte und damit sauerstoffreiche Lösung ermittelt, ergibt sich gem.

Tabelle 2.3 (Spalte 3) eine Verschiebung der Elektrodenpotentiale gegenüber dem Normalpotential (Spalte 2) zu negativeren Werten [91]. Die Triebkraft zur Korrosion ist also abhängig von der Elektrolytzusammensetzung, genauer gesagt von der Aktivität der einzelnen Bestandteile.

Tabelle 2.3: Elektrochemische Spannungsreihe ausgewählter Elemente. Die zweite Spalte gibt das Normalpotential der Elektroden an, Spalte 3 bezieht sich auf eine Pt/Me/Me<sup>z+</sup>-Zelle und luftgesättigte H<sup>+</sup> Lösung [91, 93].

Elektrode	$E_{Me/Me^{z+}}^0$ [V] (Normalpotential)	$E_{Me/Me^{z+}}$ [V] (luftgesättigt)
Na/Na <sup>+</sup>	- 2,714	- 3,87
Al/Al <sup>3+</sup>	- 1,66	- 2,58
Ti/Ti <sup>2+</sup>	- 1,63	- 2,60
Zr/Zr <sup>2+</sup>	- 1,53	- 2,41
Nb/Nb <sup>5+</sup> [93]	- 0,96	
Zn/Zn <sup>2+</sup>	- 0,74	- 1,75
Co/Co <sup>2+</sup>	- 0,277	- 1,25
Fe/Fe <sup>3+</sup>	- 0,036	- 1,41
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0,0	
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+ 0,337	- 0,53
Ag/Ag <sup>+</sup>	+ 0,7991	- 0,35
Au/Au <sup>+</sup>	+ 1,7	+ 0,5

Der eigentliche Korrosionsvorgang kann durch die aus der Metallauflösung resultierende Stromdichte, also die elektrische Stromstärke bezogen auf die Oberfläche der Elektrode, quantifiziert werden. Variiert man z.B. bei potentiostatischer Außenbeschaltung einer Messelektrode (vgl. Abschnitt 3.2) deren elektrische Spannung gegenüber einer Referenzelektrode (Polarisation), so stellt sich gem. Abbildung 2.4 die Stromdichte  $i$  in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials  $\varepsilon$  ein. Die messbare Summenstromdichtekurve ergibt sich dabei aus den Teilstromdichtekurven, die den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Elektrodenpotential für die beteiligten Teilreaktionen, also z.B. für die Metallauflösung und die Wasserstoffabscheidung, separat beschreiben. Da es sich hierbei jeweils um Exponentialfunktionen handelt, können diese in logarithmischer Auftragung durch die in Abbildung 2.4 (b) eingezeichneten sog. Tafelgeraden approximiert werden, deren Schnittpunkt die Korrosionsstromdichte  $i_k$  liefert [91].

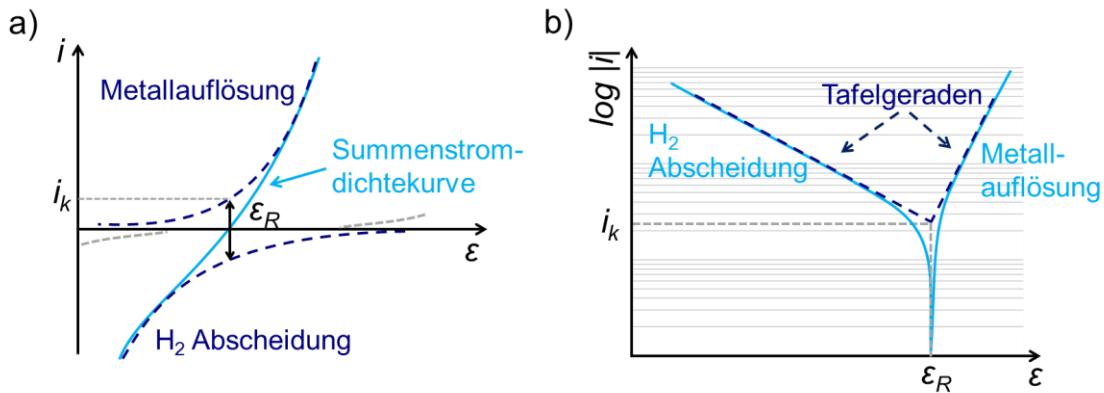


Abbildung 2.4: a) Schematische Ableitung der Summenstromdichtekurve aus den Teilstromdichtekurven, b) Schematische Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit mittels Tafelgeraden nach [94] und [91]

Ausgehend von dem stromlosen Ruhepotential  $\varepsilon_R$  führt in diesem Fall eine kathodische Polarisation zu Wasserstoffabscheidung, während eine anodische Polarisation Metallauflösung bewirkt. Aus der jeweiligen Stromdichte kann nach Gleichung 2.5 die Metallabtragsrate  $\dot{V}$  berechnet werden, wobei  $A$  die molare Masse,  $\rho$  die Dichte und  $z$  die Ladungszahl des Metalls angibt.

$$\dot{V} = \frac{A}{zF\rho} i_{Me} \quad 2.5$$

Abweichend von der in Abbildung 2.4 (b) angenommenen monotonen Steigung der anodischen Tafelgeraden, tritt bei ausreichend hoher Polarisation bestimmter Werkstoffe ein als Passivität bezeichneter Bereich stationär niedriger Stromdichte auf.

### *Passivität von Metallen*

Dass viele unedle Metalle, wie Aluminium, Titan und auch Niob trotz hoher thermodynamischer Triebkraft in technischen Anwendungen als äußerst korrosionsbeständig gelten, ist in der kinetischen Hemmung der Teilreaktionen durch die Ausbildung von sog. Passivschichten begründet. Dabei handelt es sich um sehr dünne festanhaltende Oxidschichten, die sich auf den metallischen Oberflächen ausbilden und dicht genug sind, um einen weiteren Ionentransport in den Elektrolyten zu minimieren. Eine schematische Teilstromdichtekurve eines passivierbaren Werkstoffs ist in Abbildung 2.5 gezeigt. In anodischer Richtung tritt im aktiven Bereich Metallauflösung auf. Mit Überschreiten des Passivierungspotentials  $\varepsilon_p$  und

der kritischen Stromdichte  $i_{krit}$  stellt sich eine konstant niedrige Passivstromdichte ein. Diese steigt erst weiter im anodischen Bereich bei Überschreiten des sog. Lochfraßdurchbruchpotentials durch erneute Metallauflösung (Transpassivität) [95].

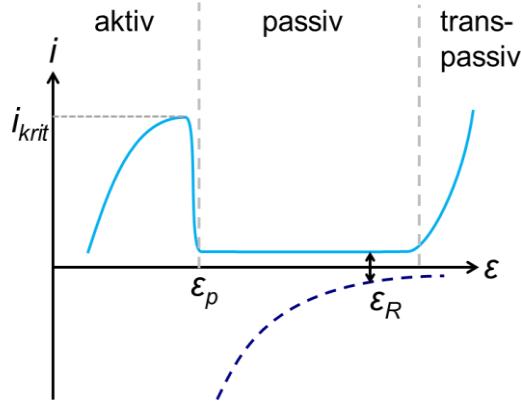


Abbildung 2.5: Schematische anodische Teilstromdich tekurve eines passivierbaren Metalls mit den charakteristischen Bereichen nach [94]. Die exemplarische kathodische Kurve erfüllt die u.g. Kriterien für spontane Passivität des Systems

Für spontane Passivität, also die Entstehung einer Passivoxidschicht und die Einstellung der geringen Passivstromdichte, ohne Polarisation des Systems, ist die Lage der kathodischen Teilstromdich tekurve entscheidend. Diese ist durch die Zusammensetzung und den pH-Wert des Elektrolyten festgelegt. Das Ruhepotential muss sich dazu oberhalb des Passivierungspotentials einstellen ( $\varepsilon_R > \varepsilon_p$ ) und die Stromdichte im Passivierungspotential größer als die für die Passivierung kritische Stromdichte sein ( $i(\varepsilon_p) > i_{krit}$ ) [95].

### Lokale Korrosionsphänomene

Die gleichmäßige Korrosion von Oberflächen ist bei geringer Stromdichte bzw. Abtragsrate meist gut prognostizierbar und daher unkritisch. Gefährlicher sind dagegen die Auswirkungen lokalisierter Korrosion in Form von Spaltkorrosion und Lochfraß. Spaltkorrosion tritt an solchen Stellen auf, die geometri bedingt nur eine geringe Konvektion des Elektrolyten erfahren. Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann dort lokal stark von der des übrigen Elektrolyten abweichen, so dass kritische Ionenkonzentrationen und pH-Werte erreicht werden, die bei der Auslegung des Bauteils kaum vorhersehbar sind. Dadurch kann lokal das Lochfraßdurchbruchpotential überschritten werden und eine stark lokalisierte

Schädigung der Passivschicht auftreten, die aufgrund der relativ kleinen anodischen Fläche innerhalb kurzer Zeit einen tiefen Korrosionsangriff hervorruft.

### *Korrosion von metallischen Implantatwerkstoffen*

Da bei biomedizinischen Dauerimplantaten aus Gründen der angestrebten Biokompatibilität sowie der Haltbarkeit keine Metallauflösung erwünscht ist, beschränkt sich die Werkstoffauswahl auf edle Werkstoffe, wie z.B. Gold, sowie auf solche unedlen Werkstoffe, die in Körperflüssigkeiten spontan passivieren und zugleich ein möglichst hohes Lochfraßdurchbruchpotential besitzen und dadurch im Einsatz geringe Korrosionsraten gewährleisten [1]. Messungen von Stromdichte-Elektrodenpotential-Kurven in simulierten Körperflüssigkeiten liefern daher Hinweise zur Biokompatibilität von Werkstoffen hinsichtlich der Ionenfreisetzung im menschlichen Körper.

Für die Korrosion von metallischen Werkstoffen in Körperflüssigkeiten sind hauptsächlich darin gelöste Ionen von Bedeutung. So kann ein relativ hoher Chloridgehalt bei einigen Werkstoffen, v.a. bei austenitischen Stählen und Kobaltbasislegierungen, zur Beschädigung der Passivschicht und damit zu Lochfraß führen [96–98]. An Grenzflächen der Implantate zum umliegenden Gewebe können zudem Spaltkorrosionsphänomene auftreten, weshalb eine diesbezügliche Prüfung von Implantatwerkstoffen üblich ist [99, 100]. Neben der im Elektrolyten mengenmäßig häufigsten anorganischen Komponente NaCl sind je nach Ort des Auftretens jedoch eine Vielzahl weiterer potentiell korrosiver Substanzen in Körperflüssigkeiten gelöst. Neben anderen Salzen sind dies z.B. Säuren, Glukose und verschiedene Proteine. Während der Gehalt an weiteren Ionen und der pH-Wert aus o.g. Gründen die kathodische Teilstromdichtekurve verschieben, können auch Proteine, je nach Zusammensetzung z.B. durch Adhäsion an metallischen Oberflächen die Korrosionsrate verringern oder durch einen verbesserten Ionentransport beschleunigen [7, 101–103].

## 2.4 Materialermüdung

In zyklisch belasteten Bauteilen kann deutlich unterhalb der monotonen Festigkeitsgrenzen Versagen infolge von Ermüdung auftreten. Durch Akkumulation lokalisierter Dehnung in Form von Mikroplastizität entsteht dabei ein Anriss, welcher nach stabilem Wachstum schließlich zum Bruch des Bauteils führt [104]. Zur Beschreibung des Ermüdungsverhaltens bis zur Rissbildung werden die im folgenden Abschnitt erläuterten klassischen Ermüdungskonzepte verwendet. Die Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens erfolgt mittels bruchmechanischer Methoden, die im Abschnitt „Ermüdungsrisswachstum“ erläutert werden.

### Konzepte der Materialermüdung

Entsprechend der Höhe der Belastung und der daraus resultierenden Zyklenzahl bis zum Versagen  $N_B$  wird zwischen Low-Cycle Fatigue (LCF) und High-Cycle Fatigue (HCF) unterschieden. Während im LCF-Bereich relativ hohe plastische Dehnungsschwingbreiten  $\Delta\varepsilon_{pl}$  zu eher kurzen Lebensdauern führen, treten im HCF-Bereich makroskopisch nur sehr geringe plastischen Dehnungen auf, weshalb hier die Höhe der Spannungsschwingbreite  $\Delta\sigma$  als maßgebliche Belastungskenngröße für die Lebensdauer des Bauteils verwendet wird. Beide Größen sind aus der Hysteresekurve (Abbildung 2.6 a) ablesbar, die unter zyklischer mechanischer Belastung das Spannung-Dehnung-Verhalten eines Werkstoffs innerhalb eines Belastungszyklus charakterisiert.

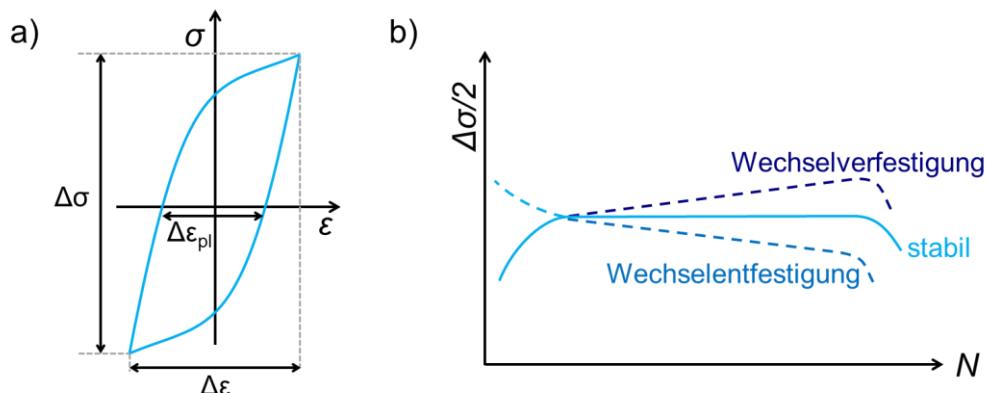


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung a) einer Spannung-Dehnung-Hysterese und b) drei möglicher Wechselverformungskurven für den Fall dehnungsgeregelter Ermüdungsversuche nach [104]

Um das mechanische Verhalten eines Werkstoffs im LCF Bereich über eine Vielzahl an Zyklen zu beschreiben, ist es zweckmäßig, nur bestimmte Kenngrößen der einzelnen Hysteresekurven über der jeweiligen Zyklenzahl in sog. Wechselverformungskurven (Abbildung 2.6 b) darzustellen. Bei Vorgabe einer konstanten Dehnungsschwingbreite lässt sich so durch Auftragung der resultierenden Spannungsschwingbreite das Ermüdungsverhalten charakterisieren. Das transiente Verhalten während der ersten Zyklen resultiert aus der Vorgeschichte des Werkstoffs und zeigt z.B. den Abbau von inneren Spannungen, die aus einer thermomechanischen Vorbehandlung herrühren. Es schließt sich ein stationärer Bereich an, in dem die Spannungsschwingbreite je nach zyklischer Stabilität der Mikrostruktur konstant (stabil) bleibt, stetig zunimmt (Wechselverfestigung) oder abnimmt (Wechselentfestigung). Wechselverfestigung ist dabei meist durch eine Akkumulation von Versetzungen bedingt, während die Ursache für Wechselentfestigung meist in einer ermüdungsinduzierten Umlagerung von Korngrenzen besteht. Die Krümmung der Kurve kurz vor dem Versagen resultiert aus dem Wachstum eines makroskopischen Ermüdungsriesses [104, 105].

Nachdem für viele Anwendungen insbesondere die von der zyklischen Belastung abhängige Lebensdauer des Bauteils von Interesse ist, wurden aus experimentellen Untersuchungen heraus verschiedene Konzepte zur Lebensdauervorhersage entwickelt. Für den LCF Bereich wird der Zusammenhang zwischen der plastischen Dehnungsamplitude  $\Delta\varepsilon_{pl}/2$  und der Bruchlastspielzahl nach Coffin und Manson durch Gleichung 2.6 dargestellt. Darin stehen  $\varepsilon'_B$  und  $c$  für den werkstoffabhängigen Ermüdungsduktilitätskoeffizienten bzw. -exponenten.

$$\frac{\Delta\varepsilon_{pl}}{2} = \varepsilon'_B \cdot (2N_B)^c \quad 2.6$$

Für den HCF Bereich beschreibt die Basquin-Gleichung (2.7) den Zusammenhang zwischen der Spannungsamplitude  $\Delta\sigma/2$  und der Lebensdauer. Die Auftragung von Versuchsergebnissen erfolgt im Wöhler-Diagramm (Abbildung 2.7). Analog zu Gleichung 2.6 werden  $\sigma'_B$  und  $b$  als Ermüdungsfestigkeitskoeffizient bzw. -exponent bezeichnet.

$$\frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma'_B \cdot (2N_B)^b \quad 2.7$$

Während typischerweise bei Stählen Dauerfestigkeiten zu beobachten sind, also Spannungsamplituden, die vom Werkstoff beliebig oft ertragen werden können, zeigen die meisten anderen Werkstoffe kein solches Verhalten. Zur Bauteilauslegung wird daher eine für den Anwendungsbereich sinnvolle Grenzlastspielzahl (bei Implantatwerkstoffen üblich:  $10^7$  Zyklen [2]) definiert, die vereinfachend häufig als Dauerfestigkeit bezeichnet wird. Die Auswirkungen eines korrosiven Umgebungsmediums auf die Lebensdauer sind in Abschnitt 2.5 erläutert.

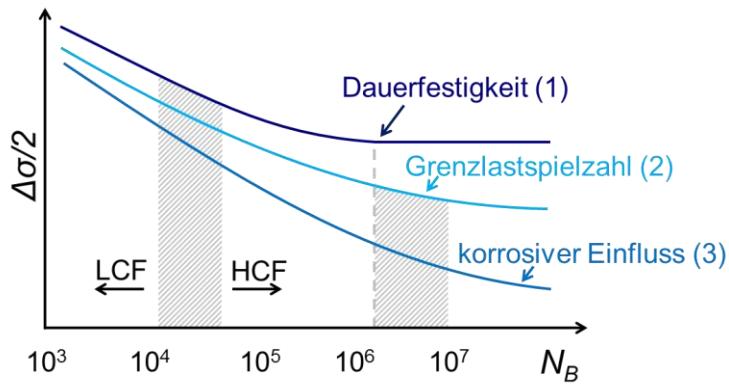


Abbildung 2.7: Schematisches Wöhlerdiagramm mit Kurven für die Lebensdauer eines dauerfesten Stahls (1), eines Werkstoffs ohne Dauerfestigkeit ohne (2) und mit korrosivem Einfluss eines Umgebungsmediums (3, vgl. Abschnitt 2.5), nach [106] und [107]

Analog zur Spannungsamplitude kann im sog. Dehnungs-Wöhlerdiagramm (Abbildung 2.8) auch die Gesamtdehnungsamplitude über der Bruchlastspielzahl aufgetragen werden. Nach Landgraf sind darin der plastizitätsdominierte LCF Bereich und der festigkeitsdominierte HCF Bereich zu einer gemeinsamen Kurve gem. Gleichung 2.8 vereint [106].

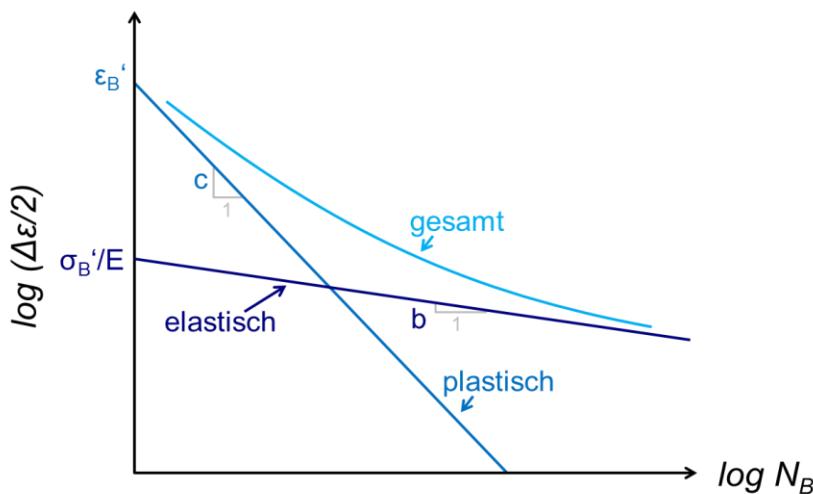


Abbildung 2.8: Schematischer Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und der elastischen und plastischen Dehnungsschwingbreite nach [106].

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\sigma'_B}{E} \cdot (2N_B)^b + \varepsilon'_B \cdot (2N_B)^c \quad 2.8$$

Die Ermittlung einer statistisch gesicherten Wöhlerkurve erfordert eine Vielzahl an Proben und entsprechend hohe Versuchslaufzeiten, da jeder Einstufenversuch, bei dem eine Probe bei konstanter Spannungsamplitude ermüdet wird, lediglich einen Datenpunkt im Wöhler-Diagramm liefert. Da für viele Anwendungen nicht der gesamte Lebensdauerbereich der Wöhlerkurve benötigt wird, sondern insbesondere der Bereich der Dauerfestigkeit von Interesse ist, wurden sog. Treppenstufenverfahren entwickelt, mittels derer über statistische Auswerteverfahren anhand von relativ wenigen Versuchen die Dauerfestigkeit des Werkstoffs ermittelt werden kann [108]. Dabei wird ausgehend von einem Startwert (Schätzwert der Dauerfestigkeit, z.B. aus monotonen Kennwerten ermittelt) die Spannungsamplitude in aufeinander folgenden Einstufenversuchen gezielt variiert. Kommt es zum Probenbruch, wird die Spannungsamplitude im folgenden Versuch um einen festen Stufenabstand reduziert. Ist die Probe hingegen dauerfest (Durchläufer), wird die Spannungsamplitude um den gleichen Wert erhöht. Möglichkeiten der statistischen Auswertung der Versuchsergebnisse finden sich z.B. in [109].

### *Bruchmechanische Konzepte*

Die vorhergehend beschriebenen Konzepte dienen der Ermittlung der Rissinitiierungslebensdauer von defektfreien, ungekerbten Bauteilen. Geometrische und fertigungsbedingte Kerben können dabei z.B. durch Kerbfaktoren berücksichtigt werden, die hier nicht weiter thematisiert werden sollen. Um Risse oder rissähnliche Defekte (Einschlüsse, Poren, scharfe Kerben o.ä.) und deren Auswirkungen auf die Lebensdauer zyklisch belasteter Bauteile beschreiben zu können, sind hingegen bruchmechanische Methoden besser geeignet [107, 110].

Eine schadenstolerante Bauteilauslegung, die stabiles Risswachstum unter zyklischer Beanspruchung einbezieht, ist für Implantate nicht üblich, meist wird eine dauerfeste Auslegung angewandt. Vielmehr dienen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten bruchmechanischen Kennwerte zum einen als Maß für die Schadenstoleranz des untersuchten Werkstoffs. Zum anderen ist die Rissfortschrittsrate ein sensitiver Indikator für korrosionsbedingte Einflüsse auf die Ermüdungslebensdauer, die im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden sollen.

Wird ein rissbehaftetes Bauteil unzulässig hoch monoton belastet, kommt es zu instabiler Rissausbreitung, welche als schlagartiger Bruch wahrgenommen wird. Bei zyklischer Belastung geht dem instabilen Risswachstum eine mehr oder weniger ausgeprägte Phase stabilen Ermüdungsrisswachstums voraus. Hierbei handelt es sich um eine begrenzte Verlängerung des Risses pro Lastzyklus. Die Geschwindigkeit dieses Risswachstums ist abhängig von der Höhe der zyklischen Last und der Geometrie des Bauteils und des Risses. Beim typischen Ermüdungsbruch wächst dieser Ermüdungsriss, bis der tragende Restquerschnitt so weit reduziert ist, dass es zum Restbruch durch instabiles Risswachstum kommt [110].

Ausgangspunkt für die mechanische Beschreibung des Risswachstums ist die Spannungskonzentration an der Riss spitze. Charakteristische Belastungskenngröße der linear elastischen Bruchmechanik (LEBM) ist der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$ , der durch Gleichung 2.9 definiert ist. Diese stellt eine vereinfachte Form der Irwin-Williams-Gleichung dar, welche das mechanische Spannungsfeld in der Umgebung einer Riss spitze für den Fall elastischen Werkstoffverhaltens beschreibt.

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y(a)$$

2.9

Der Index  $I$  bezieht sich auf eine reine Normalbeanspruchung des Risses (Mode I), welche auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kompaktzugproben (compact tension, CT) zutrifft und als besonders kritisch im Vergleich zu anderen Belastungsmoden anzusehen ist. In Gleichung 2.9 steht  $\sigma_Y$  für die Normalnennspannung,  $a$  beschreibt die Risslänge und  $Y(a)$  eine Geometriefunktion, welche die Bauteil- bzw. Probengeometrie und den Belastungsmodus berücksichtigt. Wird analog zur Spannungsschwingbreite für zyklisch belastete Bauteile der zyklische Spannungsintensitätsfaktor  $\Delta K$  (Gleichung 2.10) definiert, so lässt sich dieser gemäß der LEBM einem konstanten Rissfortschritt pro Zyklus<sup>3</sup>  $da/dN$  zuordnen.

$$\Delta K_I = \Delta\sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y(a) \quad 2.10$$

Die doppeltlogarithmische Auftragung der beiden Größen ergibt die charakteristisch S-förmige Rissfortschrittskurve (Abbildung 2.9). Der Schwellenwert  $\Delta K_{th}$  stellt darin die Belastungsgrenze dar, unterhalb derer ein vorhandener Riss nicht wachstumsfähig ist. Der sich anschließende lineare Bereich lässt sich durch die Paris-Gleichung (2.11) [111] mit den werkstoffabhängigen Konstanten  $c$  und  $m$  beschreiben.

$$\frac{da}{dN} = c \cdot (\Delta K)^m \quad 2.11$$

Im Bereich beschleunigten Risswachstums erreicht  $K_{max}$  schließlich den für instabile Rissausbreitung kritischen Wert  $K_c$  [107]. Form und Lage der Rissfortschrittskurve sind hauptsächlich durch den Werkstoff, das R-Verhältnis  $K_{min}/K_{max}$  infolge von Rissenschließeffekten und mögliche korrosive Einflüsse festgelegt [95, 110].

---

<sup>3</sup> im Folgenden wird zugunsten der Lesbarkeit die in der Literatur ebenfalls übliche Bezeichnung „Rissfortschrittsrate“ anstelle der präziseren Bezeichnung „Rissfortschritt pro Zyklus“ verwendet.

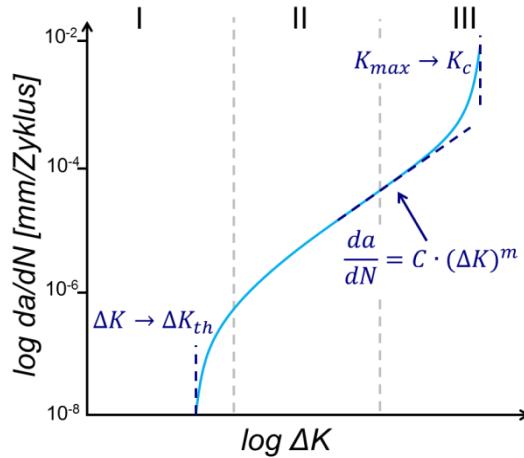


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Rissfortschritts<sup>4</sup> in Abhängigkeit des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors nach [107]

Die Annahme rein elastischen Werkstoffverhaltens ist insbesondere bei duktilen Werkstoffen nicht realistisch. Vielmehr kommt es an der Rissspitze durch den Abbau der Spannungsüberhöhung zur Ausbildung einer plastischen Zone [110]. Elastisch-plastische bruchmechanische Ansätze tragen diesem Umstand Rechnung [112], sollen hier jedoch nicht weiter vertieft werden, da einerseits die Anwendung der LEBM auch bei duktilen Werkstoffen sinnvolle Lebensdauervorhersagen liefert, solange die plastische Zone gegenüber den Dimensionen des Bauteils und der Risslänge klein ist [106]. Zum anderen zielen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rissfortschrittsversuche primär auf den Einfluss von korrosiven Umgebungsmedien auf die Rissfortschrittsrate, welche mittels der LEBM gut beschrieben werden können.

## 2.5 Korrosionsermüdung

Während eine (zyklische) mechanische Beanspruchung und ein korrosiver Angriff unabhängig voneinander bereits kritische Randbedingungen für metallische Werkstoffe darstellen, kann die Überlagerung beider Phänomene die Lebensdauer von Bauteilen zusätzlich drastisch reduzieren.

Der Begriff Spannungsrisskorrosion (SpRK) beschreibt in diesem Zusammenhang die Überlagerung von korrosivem Einfluss und einer statischen mechanischen Belastung, die zu stabilem, zeitabhängigem Risswachstum zwischen einem

<sup>4</sup> aus Gründen der Anschaulichkeit wird für den Rissfortschritt pro Zyklus abweichend von der SI-konformen Einheit „mm“ die in der Literatur ebenfalls übliche Schreibweise „mm / Zyklus“ verwendet.

Schwellenwert  $K_{SCC}$  und  $K_C$  führt. Ob SpRK auftritt, hängt von dem spezifischen System aus Werkstoff und Elektrolyt ab. Die meist kritischere Beanspruchung ist demgegenüber die hier untersuchte Korrosionsermüdung (auch Schwingungsrikkorrosion, SwRK), die eine Überlagerung von korrosivem Einfluss und zyklischer mechanischer Beanspruchung darstellt. SwRK kann grundsätzlich in allen Systemen mehr oder weniger ausgeprägt auftreten. Im Falle eines defektfreien Bauteils äußert sich SwRK durch eine reduzierte Lebensdauer und eine reduzierte oder gänzlich fehlende Dauerfestigkeit (Abbildung 2.7) [107], bei vorhandenem Anriss kommt es zu beschleunigtem Risswachstum und damit zu einer Verschiebung der Rissfortschrittskurve [105]. Häufig treten in der Praxis SpRK und SwRK gemeinsam auf und können zudem mit einem dritten Grundmechanismus, der Versprödung durch Wasserstoffabsorption, überlagert sein [95]. Einen Überblick über mögliche Ausprägungen der SwRK in Bezug auf das Risswachstum bietet Abbildung 2.10.

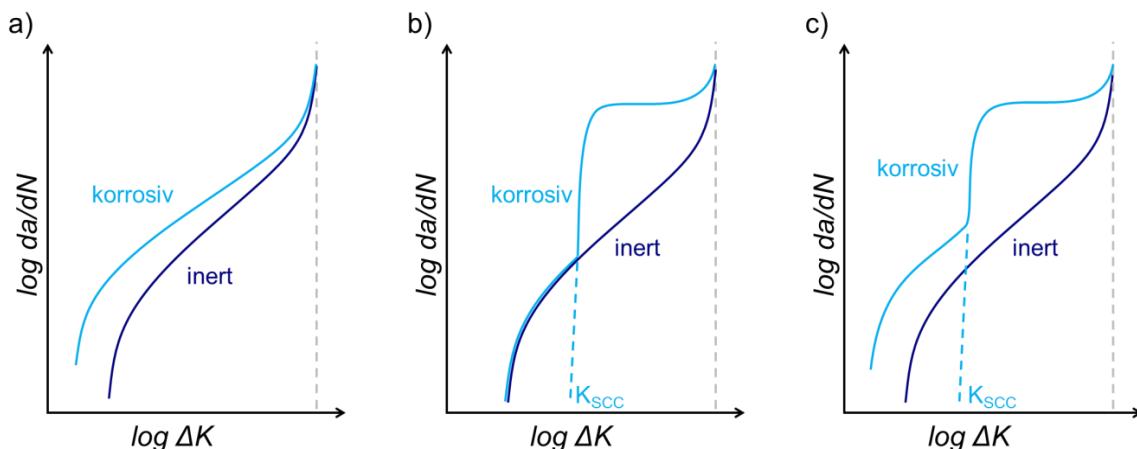


Abbildung 2.10: Drei mögliche Auswirkungen eines korrosiven Umgebungsmediums auf die Rissausbreitung unter zyklischer Belastung: a) echte SwRK, b) Spannungskorrosionsermüdung und c) Überlagerung von SpRK und SwRK nach [95]

Die Variante a) wird häufig als „echte Korrosionsermüdung“ bezeichnet und ist durch eine erhöhte Rissfortschrittsrate im Bereich der Paris-Geraden sowie einen verringerten oder gänzlich fehlenden Schwellenwert gekennzeichnet. Der Effekt des korrosiven Mediums ist dabei im Schwellenwertbereich am deutlichsten und bei sehr hohen  $\Delta K$  vernachlässigbar. Variante b) beschreibt Spannungskorrosionsermüdung, i.W. reine SpRK – allerdings unter zyklischer Beanspruchung – welche durch das Plateau im oberen Bereich der Rissfortschrittskurve gekennzeichnet ist, in dem die

Rissfortschrittsrate weitgehend unabhängig von  $\Delta K$  ist. SpRK ist dort geschwindigkeitsbestimmend, jedoch findet keine Überlagerung von SwRK statt, so dass unterhalb von  $K_{ISCC}$  die rein mechanisch bedingte Rissfortschrittsrate zum Tragen kommt. Die Variante c) zeigt die Überlagerung eines SpRK-Plateaubereichs mit echter Korrosionsermüdung und damit eine Superposition der Rissfortschrittsraten durch SwRK und SpRK [95].

### *SwRK in passiven Systemen*

Die Auswirkungen von SwRK auf die Lebensdauer von Bauteilen sind besonders ausgeprägt, wenn ein lokalisierte Korrosionsangriff erfolgt. Dieser kann gleichermaßen in aktiven Systemen auftreten, mit Blick auf die hier untersuchte NbZr Legierung werden jedoch im Folgenden grundlegende Mechanismen der SwRK in passiven Systemen erläutert.

Zugrundeliegende Annahme ist eine Interaktion zwischen Umgebungsmedium und infolge von wiederholt auftretenden Gleitprozessen entstehenden, aktiven Oberflächenbereichen. Die Irreversibilität der Versetzungsbewegung entlang sogenannter Gleitbänder bei zyklischer Belastung führt zur Bildung von Extrusionen und Intrusionen an der Bauteiloberfläche, die bereits im Fall reiner Ermüdung zur Rissinitiierung infolge der dort herrschenden Spannungsüberhöhung führen können [104]. Kritisch in Bezug auf SwRK ist die Tatsache, dass an diesen Stellen die Passivschicht durchbrochen wird und aktives Material in Kontakt mit dem korrosiven Umgebungsmedium gebracht wird. Repassiviert das aktive Material nicht schnell genug, etwa aufgrund einer geringen umgebenden Sauerstoffkonzentration oder eines generell träge Passivierungsverhalten des Werkstoffs, so erfolgt anodische Auflösung und damit ein lokalisierte Angriff, ähnlich dem Lochfraß [95]. Das ungünstige Flächenverhältnis von aktivem (anodischem) Material zur passiven (kathodischen) Umgebung begünstigt diesen Angriff.

An solchen Oberflächendefekten können bevorzugt Ermüdungsrisse entstehen. Im Verlauf des weiteren Risswachstums führt die zyklische plastische Verformung an der Rissspitze zur gleichen Problematik hinsichtlich der Repassivierung. Die ungünstige Geometrie eines Risses – ein konvektionsarmer Spalt mit großem Verhältnis von Tiefe (Diffusionsweg) zu Volumen – verschärft die Bedingungen dahingehend, dass die lokale Elektrolytkonzentration stark variieren kann,

Sauerstoffzugang erschwert ist und je nach System Wasserstoff gebildet werden kann, welcher den Werkstoff zusätzlich lokal verspröden kann.

Eine Formulierung dieser grundlegenden Mechanismen findet sich im sog. „Film Rupture“ Modell [113], welches den zeitabhängigen Rissfortschritt  $da/dt$  durch anodische Metallauflösung beschreibt (Gleichung 2.12). Voraussetzung dafür ist, dass Dehnungssereignisse oberhalb einer kritischen, die Passivschicht schädigenden Grenze  $\varepsilon_f$  liegen. Weiterer geschwindigkeitsbestimmender Parameter des Modells ist die Dehnrate an der Riss spitze  $\dot{\varepsilon}_{CT}$ , die über unterschiedliche Ansätze abgeschätzt werden kann.

$$\frac{da}{dt} = \frac{M}{\rho z F} Q_f \frac{\dot{\varepsilon}_{CT}}{\varepsilon_f} \quad 2.12$$

Dabei steht  $M$  für die molare Masse,  $\rho$  für die Dichte des Werkstoffs und  $z$  für die durchschnittliche Anzahl der an der anodischen Auflösung beteiligten Elektronen pro Mol.  $Q_f$  beschreibt den Ladungstransfer zwischen zwei Dehnungssereignissen und damit gem. Gleichung 2.13 die Auflösungsrate des aktiven Metalls und implizit die Geschwindigkeit der Repassivierung, wenn diese einem Zeitgesetz gem. Gleichung 2.14 folgt.

$$Q_f = \int_0^t i \, dt \quad 2.13$$

$$i = i_0 \left( \frac{t}{t_0} \right)^{-n} \quad 2.14$$

Wird die Annahme eines zeitabhängigen Rissfortschritts durch dehnungsinduzierte Metallauflösung (Gleichung 2.12) mit einem unter zyklischer Belastung vorliegenden zyklenabhängigen Rissfortschritt (Gleichung 2.11) kombiniert, bestimmt neben der Höhe der mechanischen Belastung und dem R-Verhältnis auch die Frequenz der Lastwechsel den Gesamt-Rissfortschritt. Dieser Ansatz findet seine Berücksichtigung in Superpositionsmodellen [114]. Während bei geringen Frequenzen ein höherer zeitabhängiger Rissfortschritt und damit ein starker Einfluss des korrosiven Mediums auftritt, dominiert bei hohen Frequenzen der ermüdungsbedingte, mechanische Rissfortschritt pro Zyklus. Bezogen auf den Anwendungsfall, z.B. eines Implantatwerkstoffs, bedeutet dies, dass durch Rissausbreitungsversuche bei höherer Frequenz als im Einsatzfall – was bei Versuchen bis  $10^7$  Zyklen im

Labormaßstab die Regel ist – der Einfluss von SwRK Effekten unterschätzt werden kann [114].

## 2.6 Randschichthärtung mittels Oxidation

Im Unterschied zur nasschemischen Korrosion, die in Abschnitt 2.3 beschrieben ist, erfolgt die Oxidation von Metallen bei hohen Temperaturen i.d.R. durch diffusionskontrollierte Reaktion des Metalls mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff zu einem Metalloxid [115].

Im Anwendungsfall spielt bei Implantatwerkstoffen die Hochtemperaturoxidation keine Rolle. Die Randschichthärtung von UFG NbZr basiert allerdings auf einem Oxidationsprozess. Für eine gezielte Optimierung dieses Prozesses hinsichtlich des gewünschten Eigenschaftsprofils des gehärteten Materials sind daher die zugrunde liegenden Oxidationsmechanismen von entscheidender Bedeutung.

### Deckschichtbildung

Wesentlich für die Hochtemperaturoxidation von Metallen und Legierungen ist die Ausbildung von Deckschichten, die je nach Beschaffenheit den Werkstoff vor weiterer Oxidation schützen können und damit bestimmd für die Oxidationskinetik werden. Letztere wird häufig, wie auch im Rahmen dieser Arbeit, thermogravimetrisch bestimmt, indem die Massezunahme durch Oxidation über der Zeit aufgetragen wird. Dabei können charakteristische Kurvenverläufe entsprechend Abbildung 2.11 durch das Auftreten verschiedener Arten von Deckschichten erklärt werden [115].

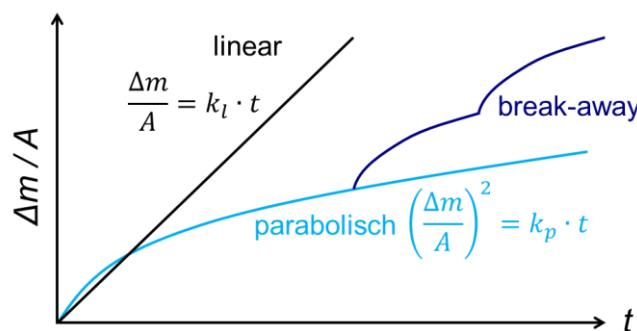


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der spezifischen Massezunahme bei der Hochtemperaturoxidation von Metallen mit unterschiedlichem Deckschichtverhalten nach [115]

- Lineare Massenzunahme tritt auf, wenn entweder keine Deckschicht gebildet wird oder die Deckschicht so lose oder porös ist, dass die Oxidationsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist und sich daher eine stationäre Oxidationsrate  $k_l$  einstellt.
- Parabolische Massenzunahme resultiert aus der Bildung einer Deckschicht, welche die weitere Oxidation verlangsamt, aber nicht zum Erliegen bringt. Der Prozess verläuft diffusionskontrolliert, das parabolische Oxidationsgesetz in Abbildung 2.11 lässt sich aus dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz ableiten.
- „Break-away Oxidation“ entsteht infolge von abplatzenden Deckschichten, die schlagartig eine große Fläche ungeschützten Grundwerkstoffs freilegen, was ein wiederholtes parabolisches Schichtwachstum wie zu Beginn der Oxidation zur Folge hat. Die Darstellung in Abbildung 2.11 impliziert, dass die Deckschicht zwar abplatzt, aber weiterhin die Probe beschwert.

Ob eine aufwachsende Deckschicht dicht und anhaftend oder rissbehaftet, lose und evtl. abplatzend ausgeprägt ist, hängt maßgeblich vom Pilling-Bedworth-Wert (PBW) des Oxides ab [116]. Dieser ist definiert als das Verhältnis aus Oxidvolumen zum Volumen des Metalls, aus dem dieses gebildet wird, und stellt damit ein Maß für Wachstumsspannungen der Deckschicht auf dem Grundwerkstoff dar. Wie in Abbildung 2.12 ersichtlich, tritt bei Metallen mit hohem PBW, wie z.B. Niob und Tantal ( $\text{PBW}_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 2,68$ ;  $\text{PBW}_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 2,5$ ), ein Aufbrechen und evtl. Abplatzen der Oxidschicht auf, die daher nicht schützend wirken kann, während etwa auf Aluminium und Titan aufgrund ihrer niedrigeren PBW ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,28;  $\text{TiO}_2$ : 1,73) potentiell dichte, anhaftende Deckschichten entstehen [115].

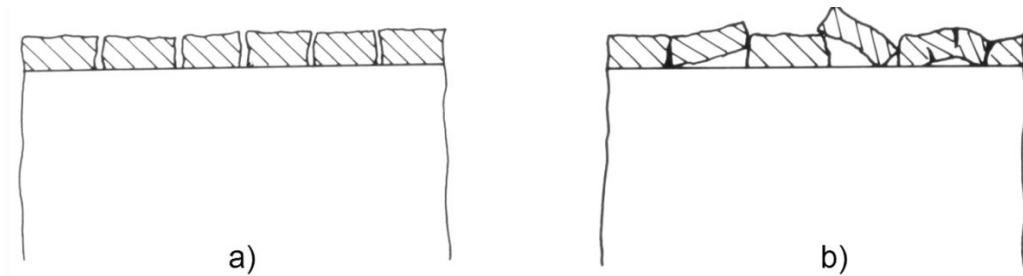


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Oxidschichtwachstums bei unterschiedlichen Pilling-Bedworth-Werten von a)  $PBW \ll 1$  und b)  $PBW \gg 1$  [115]

### *Innere Oxidation*

Während in reinen Metallen bei der Hochtemperaturoxidation die Oxidbildung an der Oberfläche erfolgt (äußere Oxidation), kann es in Legierungen, die hoch sauerstoffaffine Legierungselemente enthalten, zu einer bevorzugten Reaktion dieser gelösten Elemente unterhalb der Oberfläche kommen. Dieser Prozess, bestehend aus der Eindiffusion von Sauerstoff und einer selektiven chemischen Oxidationsreaktion, wird als innere Oxidation bezeichnet. Als Matrixmaterialien kommen vorwiegend edle Elemente wie Platin, Silber oder Kupfer in Betracht [117, 118]. Handelt es sich abweichend davon jedoch um unedle Elemente, kann parallel zur inneren Oxidation eine oberflächliche Oxidation des Matrixmaterials ablaufen.

Die Wagner-Theorie bietet die wesentliche Grundlage zur Beschreibung der Reaktionskinetik bei der inneren Oxidation [119]. Die Gleichungen 2.15 und 2.16 beschreiben zusammengefasst die Zeitabhängigkeit des Ortes der gebildeten (inneren) Oxidfront  $\xi(t)$  und die Geschwindigkeit  $v(\xi)$ , mit der diese ins Werkstoffinnere „wandert“. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei nach Wagner die Diffusion von Sauerstoff ins Werkstoffinnere. Wesentliche weitere Annahmen bei dieser vereinfachten Darstellung sind u.a. eine hohe chemische Reaktionsgeschwindigkeit, eine vollständige chemische Abbindung des unedlen Legierungselements  $M$ , eine hohe thermodynamische Stabilität des dabei gebildeten Oxyds, sowie das Ausbleiben von signifikanter Korngrenzdiffusion des Sauerstoffs und von Gegendiffusion, also der Diffusion des unedlen Elements aus dem Werkstoffinnern in die Randschicht.

$$\xi(t) = \sqrt{\frac{2c_O^s D_O}{\nu c_M^0} \cdot t} \quad 2.15$$

$$\nu(\xi) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{c_O^s D_O}{\nu c_M^0} \cdot \frac{1}{\xi} \quad 2.16$$

Weitere Parameter der Gleichungen 2.15 und 2.16 sind der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs im Matrixmaterial  $D_O$ , der Stöchiometriefaktor der Oxidbildungsreaktion  $\nu$  sowie die Ausgangskonzentration der unedlen Komponente  $c_M^0$  und die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs  $c_O^s$  im Matrixmaterial.

Eine technische Nutzung der inneren Oxidation bietet sich durch die dabei gebildeten fein dispersen Oxide, die zu einer Teilchenverfestigung des Werkstoffs führen. Technisch betrachtet handelt es sich meist um eine Randschichthärtung, deren Einhärtetiefe durch den Ort der gebildeten Oxidfront gegeben ist, aber auch vollständig dispersionsgehärtete (oxide dispersion strengthened, ODS) Bauteile sind mittels innerer Oxidation herstellbar. Die Versetzungsbewegung in der gehärteten Schicht folgt dann dem Orowan-Passiermechanismus [120], der das Durchlaufen einer Versetzungsleitung durch eine Front nicht schneidbarer Teilchen unter Ausbauchen und Zurücklassen von Versetzungsringen beschreibt. Die durch die Dispersoide bewirkte Verfestigung  $\Delta\tau$  ist nach Gleichung 2.17 umgekehrt proportional zu deren mittlerem planaren Abstand  $L_T$ .

$$\Delta\tau \sim \frac{Gb}{L_T} \quad 2.17$$

$G$  und  $b$  stehen darin für den Schubmodul und den Betrag des Burgersvektors des Matrixmaterials. Der Teilchenabstand ist wiederum umgekehrt proportional zu deren mittlerer Größe, die Verfestigungswirkung ist demnach umso höher, je feiner die gebildeten Dispersoide sind.

Die Dispersionsverfestigung ist im Gegensatz zu anderen Mechanismen wie der Ausscheidungsverfestigung und Versetzungsverfestigung auch bei hohen Temperaturen wirksam, da die Dispersoide i.d.R. in der Matrix kaum löslich sind. Außerdem kann auf diesem Wege die Stabilität gegenüber Rekristallisation erhöht werden [121]. Technische Anwendungsgebiete finden sich daher z.B. bei dispersionsgehärteten Nickel-, Platin- und Vanadiumlegierungen für den Hochtemperatureinsatz [117, 121, 122]. Weitere Anwendungen finden sich in der

Elektrotechnik, wo hoch beanspruchte Kontaktwerkstoffe auf Silberbasis mittels innerer Oxidation gehärtet werden [118].

Im Legierungssystem NbZr stellt das im Substitutionsmischkristall gelöste Zirkonium das unedlere Element dar, das unter Bildung von  $ZrO_2$  bevorzugt mit eindiffundiertem Sauerstoff reagiert und zu einer deutlichen Dispersionsverfestigung führt. In vorhergehenden Arbeiten konnte bereits das enorme Verfestigungspotential von UFG NbZr durch innere Oxidation gezeigt werden [123]. Allerdings handelt es sich bei Niob ebenfalls um ein unedles Metall, was bei den Wärmebehandlungen für die innere Oxidation in atmosphärischer Umgebung grundsätzlich auch zu einer Oberflächenschädigung durch  $Nb_2O_5$  Bildung führte [124]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher unter anderem der Sauerstoffpartialdruck gezielt variiert, um eine Randschichthärtung ohne schädliche oberflächliche Oxidation zu erreichen.

### 3 Experimentelle Methoden

#### 3.1 Untersuchte Werkstoffe und Probengeometrien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei NbZr Legierungen untersucht (vgl. Tabelle 3.1), die sich i.W. durch ihren Zirkoniumanteil von rund 1 Ma-% bzw. 2,3 Ma-% unterscheiden. Charakteristische Eigenschaften sind u.a. die kubisch raumzentrierte (krz) Gitterstruktur, ein hoher Schmelzpunkt von ca. 2470 °C und eine für Refraktärmetalle relativ geringe Dichte von ca. 8,6 g/cm<sup>3</sup> [125, 126]. In Bezug auf einen biomedizinischen Einsatz sind weiterhin eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber den meisten Säuren, Laugen und Salzlösungen, ein relativ geringer E-Modul sowie eine hervorragende Biokompatibilität der beiden Komponenten Niob und Zirkonium zu nennen [32, 126].

Zur maximalen Löslichkeit von Zirkonium in Niob bei Raumtemperatur finden sich in der Literatur keine eindeutigen Angaben [125, 127]. Die Gegenwart von Ausscheidungen wurde allerdings in den untersuchten Legierungen durch Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) weitgehend ausgeschlossen und wird auch in der Literatur nicht erwähnt, so dass von einem reinen Substitutionsmischkristall auszugehen ist.

*Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der beiden untersuchten NbZr Legierungen, bestimmt mittels Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.*

	Zr Ma-%	Ta Ma-%	Fe ppm	C ppm	O <sub>2</sub> ppm	H <sub>2</sub> ppm	Nb
<b>Legierung 1</b>	1,02	< 0,01	< 5	140	202	49	Rest
<b>Legierung 2</b>	2,3	0,29	< 5	63	44	76	Rest

Die CG Ausgangswerkstoffe wurden in kommerzieller Güte in Form von warmgewalzten Platten erworben, getrennt und anschließend mittels ECAP unter Verwendung verschiedener Routen zu UFG-Material umgeformt. Das gesamte ECAP-Verfahren wurde von einem Kooperationspartner, der Arbeitsgruppe von Prof. I. Karaman, Department of Mechanical Engineering an der Texas A&M University, durchgeführt. Das verwendete Gesenk weist einen Querschnitt von 25 mm × 25 mm

auf und verfügt über bewegliche Seitenwände („sliding walls concept“, [128]), welche die Reibung während des Pressvorgangs verringern.

Zur Anwendung kamen die Prozessrouten 8C' und 16E (Legierung 1) und 8E (Legierung 2) (vgl. Tabelle 2.2), die sich hinsichtlich der Homogenität der resultierenden Mikrostruktur und deren mechanischer Eigenschaften als vorteilhaft erwiesen haben. Routen mit weniger Pässen wurden nicht untersucht, da die mikrostrukturelle Entwicklung beim ECAP Prozess nicht im Fokus dieser Arbeit stand und u.a. Niendorf bereits ausführliche Untersuchungen diesbezüglich an einem ebenfalls krz IF-Stahl durchgeführt hat [20].

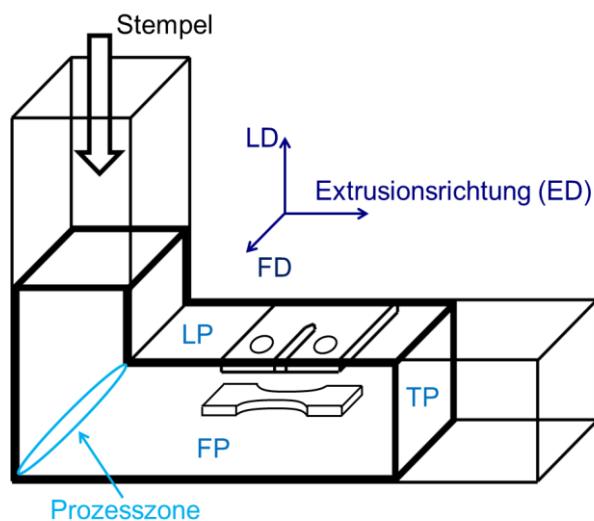


Abbildung 3.1: Bezeichnung der Ebenen (TP: „Transverse Plane“, LP: „Longitudinal Plane“, FP: „Flow Plane“) und Richtungen (LD: „Longitudinal Direction“, FD: „Flow Direction“) eines ECAP Billets und bevorzugte Orientierung der entnommenen Proben.

Proben für anschließende Untersuchungen wurden mittels Drahterosion ausschließlich aus den homogen umgeformten Bereichen der ECAP Billets entnommen, die inhomogenen Randbereiche wurden verworfen. Form und Größe dieser Bereiche sind abhängig von der Prozessroute und z.B. in [81] dargestellt. Je nach Versuchsaufbau und –art kamen unterschiedliche Probengeometrien zum Einsatz, die in den nachfolgenden Abschnitten jeweils näher erläutert sind. Grundsätzlich waren die Geometrien an entsprechende Normen angelehnt, z.B. [129–131], die jedoch meist nicht exakt erreicht wurden, da für eine effiziente Materialausnutzung generell eine Miniaturisierung der Proben notwendig war. Die geringen Strukturgrößen des UFG Materials im Verhältnis zu den

Probenabmessungen gewährleisteten trotzdem eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber lokalen mikrostrukturellen Einflüssen, da sich immer eine große Zahl an Körnern in den untersuchten Bereichen befanden (ca. 8 Mrd Körner in einem Volumenelement von 1 mm<sup>3</sup> bei einer durchschnittlichen Korngröße von 500 nm).

Für mechanische Untersuchungen wurden die Proben generell (falls nicht anders gekennzeichnet) so aus der „Longitudinal Plane“ (LP) entnommen, dass die Belastungsrichtung mit der Extrusionsrichtung (ED) des ECAP-Prozesses übereinstimmte (vgl. Abbildung 3.1). In jenen Fällen, in denen eine prozessbedingte Anisotropie von Bedeutung war, wurden zusätzlich anders orientierte Proben entnommen und entsprechend gekennzeichnet.

### 3.2 Stromdichte – Elektrodenpotential Messungen

Die Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit wurden mittels Stromdichtemessungen unter potentiostatischer Polarisation durchgeführt. Dafür wurde ein Potentiostat Bank PGS 95 mit PC-Steuerung und -Datenaufzeichnung verwendet. Die Anordnung der Elektroden erfolgte in einer belüfteten und auf 37 °C thermostatisierten Messzelle in einem elektromagnetisch geschirmten Käfig. Als Gegenelektrode kam ein Platinblech zum Einsatz, als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl Elektrode in 3 M KCl-Lösung verwendet, die ein konstantes Elektrodenpotential von +228 mV gegenüber NHE aufweist [92].

Die quaderförmigen Arbeitselektroden wurden jeweils mit Silberleitlack an einen Kupferdraht kontaktiert und in Epoxidharz eingebettet, so dass ein gleichbleibend geringer Übergangswiderstand gewährleistet war und ausschließlich die Probenoberfläche von 5 mm × 10 mm in Kontakt zum Elektrolyten stand. Vor den Messungen wurden die eingebetteten Proben bis auf 5 µm gekörntes SiC Nassschleifpapier geschliffen. Einerseits wurden so Rückstände des Erodierprozesses entfernt, zum anderen wurde eine für alle Versuche gleichbleibende Oberflächenqualität erzielt. Neben dem hauptsächlich zu charakterisierenden UFG und CG NbZr wurden Referenzmessungen an konventionellem Ti (cp), Ti-6Al-4V<sup>5</sup> sowie Ti<sub>76</sub>Nb<sub>24</sub> und Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> durchgeführt.

Vor jeder Stromdichte-Elektrodenpotential Messung wurde die Arbeitselektrode für 10 min in der Messzelle dem Elektrolyten ausgesetzt, um eine transiente

<sup>5</sup> Legierungszusammensetzung: 6,45 % Al; 3,9 % V; 0,18 % O<sub>2</sub>; 0,11 % Fe; 0,006 % C; 0,006 % N<sub>2</sub>; 0,0005 % H<sub>2</sub>; 0,001 % Y; Rest: Ti

Verschiebung des Ruhepotentials während der Messung zu vermeiden. Zur Nachahmung von Körperflüssigkeiten kamen als Elektrolyten Hanks Lösung, vgl. Tabelle 3.2, und phosphatgepufferte physiologische NaCl Lösung<sup>6</sup> mit und ohne Serum Proteinen<sup>7</sup> zum Einsatz. Für einzelne Messungen unter aggressiveren Bedingungen wurde eine höher konzentrierte 1 M NaCl Lösung verwendet.

*Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der physiologischen Hanks Lösung*

	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub> * 7H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	Glukose
<b>Anteil [g/l]</b>	8	0,4	0,14	0,06	0,06	0,35	0,6	0,1	1

Die Messung der Stromdichte-Elektrodenpotentialkurven erfolgte in einem Bereich zwischen -1000 und +2000 mV, beginnend im kathodischen Bereich mit einer Scanrate von 4 mV / s.

### 3.3 Kerbschlagbiegeversuche

Zur Untersuchung des mechanischen Verhaltens unter schlagartiger Beanspruchung wurden Kerbschlagbiegeversuche an einem instrumentierten Kerbschlaghammer der Marke CEAST mit 50 J Schlagenergie und einer Auftreffgeschwindigkeit von 3,8 m/s durchgeführt. Die Hammerfinne ist mit einem Dehnungsmessstreifen bestückt, welcher mit einer Abtastrate von 2 MHz den Kraft-Zeit Verlauf während des Durchschlagens der Probe liefert. Das zugehörige Wegsignal wird über einen Sensor an der Drehachse des Hammers geliefert.

Die verwendete Probengeometrie ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die quaderförmigen Proben wurden in verschiedenen Orientierungen aus dem ECAP Billet erodiert, der V-Kerb wurde anschließend mit einem Normfräser eingebracht. Vor den Kerbschlagbiegeversuchen wurden die Proben auf mindestens 2500 SiC Schleifpapier (10 µm Körnung) geschliffen, um anschließend die verformten Probenoberflächen mikroskopisch untersuchen zu können.

<sup>6</sup> 0,05 mol/l Kaliumphosphat, monobasisch, Sigma Nr. P5379

<sup>7</sup> 0,1 g/l Bovine Serum Albumin, Sigma Nr. A7906

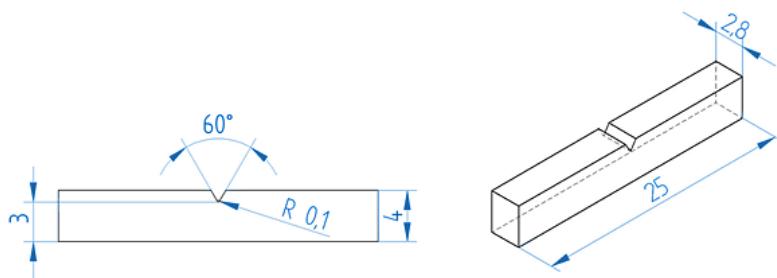


Abbildung 3.2: Geometrie der verwendeten Kerbschlagproben

Die Vorwärmung der Proben erfolgte bei hohen Temperaturen in einem Ofen, bei niedrigen Temperaturen in flüssigem Stickstoff. Die Widerlager des Kerbschlagbiegehammers wurden mittels einer Stickstoffheizung temperiert und an Kalibrierproben mit angeschweißten Thermoelementen die tatsächlichen Zeit-Temperatur Verläufe ermittelt, so dass bei den Kerbschlagbiegeversuchen eine präzise Temperaturregelung im Bereich von -150 °C bis +150 °C möglich war.

### 3.4 LCF und HCF Ermüdungsversuche

Alle Ermüdungsversuche wurden an zwei servohydraulischen Universalprüfmaschinen vom Typ MTS 810 mit 100 kN Kraftmessdosen und induktiven Wegmesssystemen durchgeführt, wobei für jede Versuchsreihe nur eine der beiden Maschinen zum Einsatz kam. Die Maschinen waren mit hydraulischen 12 mm Rundspannfuttern bestückt, weshalb für die Ermüdung der Flachproben je zwei Halbschalen mit Zentrierstiften an die Probenköpfe adaptiert wurden. Die Datenaufnahme erfolgte mittels der Software MTS TestWareSX, die Auswertung der Spannung-Dehnung-Hysteresen wurde mit einer am LWK programmierten Software durchgeführt.

Alle Ermüdungsproben wurden vor den Versuchen auf die Güte von 5 µm gekörntem SiC Schleifpapier geschliffen, um eine definierte Oberfläche einzustellen und Kerbeffekte durch gröbere Schleifriefen zu eliminieren. Der kleinste Querschnitt der Messlänge jeder Probe wurde zur Bestimmung der Nennspannung mittels Bügelmessschraube und / oder optischem Digitalmikroskop ermittelt.

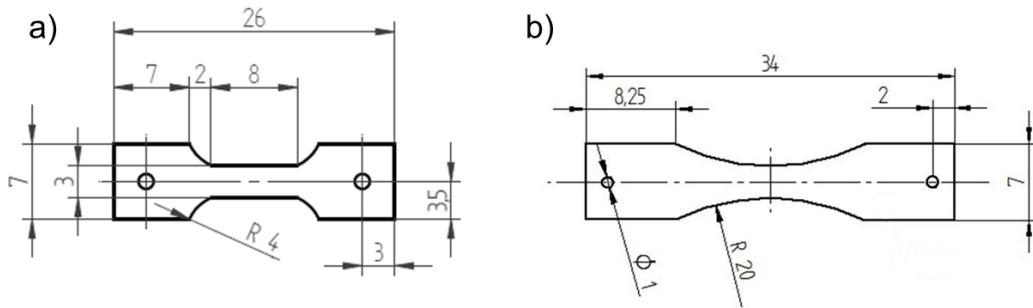


Abbildung 3.3: Verwendete Probengeometrien für a) LCF Versuche und b) HCF Versuche. Die Nenndicke der Proben betrug 1,5 mm.

### LCF Versuche

Die LCF Versuche wurden in Gesamtdehnungsregelung mit konstanter Dehnrate von  $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur an Raumluft durchgeführt. Für die Dehnungsmessung kamen Miniaturextensometer mit einer Messbasis von 3 mm und einem Messbereich von +/- 8 % zum Einsatz, die mithilfe von Gummibändern direkt an den Proben befestigt wurden. Die verwendeten Gesamtdehnungsamplituden lagen zwischen 0,3 und 0,7 %. Die für die LCF Versuche verwendeten Probengeometrien sind in Abbildung 3.3 (a) dargestellt. Gehärtete Proben wurden für eine zuverlässige Fixierung in die Adapterhülsen für die Rundspannfutter mittels Cyanacrylat eingeklebt.

### HCF Versuche

Sämtliche HCF Versuche wurden kraftgeregt mit Frequenzen von 20 – 25 Hz (Sinus) bei Raumtemperatur durchgeführt. Auf eine Dehnungsmessung wurde generell verzichtet, allerdings wurden zur Bestimmung der Dauerfestigkeit bei stufenweisen Laststeigerungsversuchen in festgelegten Intervallen (typischerweise 100.000 Zyklen) lokale Dehnungsmessungen mittels digitaler Bildkorrelation (vgl. Abschnitt 3.7) vorgenommen. Alle übrigen Versuche waren Einstufenversuche.

Die für die HCF Versuche verwendeten Probengeometrien sind in Abbildung 3.3 (b) dargestellt. Durch den relativ großen Radius von 20 mm in der Messlänge sind bei dieser Geometrie Spannungsüberhöhungen weitgehend minimiert [20]. Die Probenköpfe wurden für die Versuche mit den Einspannhülsen mittels Cyanacrylat verklebt, um ein sukzessives Herausgleiten der Proben zu verhindern und gleichzeitig den Spannzangendruck gering genug wählen zu können, um eine

Kerbwirkung durch plastische Verformung der Einspannbereiche der Proben zu vermeiden.

Neben den Versuchen an Raumluft wurden auch solche in Hanks Lösung durchgeführt, um einen möglichen Einfluss des korrosiven Umgebungsmediums auf die Ermüdungslebensdauer zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde ein zylindrischer Behälter direkt in der Messlänge der Probe befestigt, nach oben und unten mittels Silikon abgedichtet und vor den Ermüdungsversuchen mit ca. 1 ml des Elektrolyten gefüllt.

#### *Ermüdung bei erhöhten Temperaturen*

Zur weiteren Charakterisierung der mikrostrukturellen Stabilitätsgrenzen der UFG NbZr Legierungen wurden LCF Versuche auch bei erhöhten Temperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und 800 °C durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit kritischer Temperaturniveaus von unterschiedlichen Werkstoffen werden die Versuchstemperaturen im Folgenden meist als homologe Temperaturen  $T_h$  gem. Gleichung 3.1 relativ zum Schmelzpunkt  $T_m$  angegeben. Bezogen auf NbZr wurde ein Bereich von  $0,11 \leq T_h \leq 0,39$  untersucht.

$$T_h = \frac{T \text{ [K]}}{T_m \text{ [K]}} \quad 3.1$$

Die Aufheizung der Proben erfolgte induktiv mittels Hochfrequenzgenerator und wassergekühlter Kupferspule, die ein weitgehend konstantes Temperaturprofil in der Messlänge der Proben gewährleistete. Um eine Oxidation der Proben zu vermeiden, wurden die Versuche im Vakuum ( $p \approx 10^{-5}$  hPa) durchgeführt. Zur Dehnungsmessung diente ein Hochtemperaturextensometer mit Keramikschneiden, einer Messbasis von 12 mm und einem Messbereich von +/- 20 %. Die Versuche wurden in Gesamtdehnungsregelung mit einer Amplitude von 0,5 %, einer Dehnrate von  $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und einem R-Verhältnis von -1 (symmetrische Zug-Druck Belastung) durchgeführt. Die verwendete Probengeometrie ist in Abbildung 3.4 (a) dargestellt.

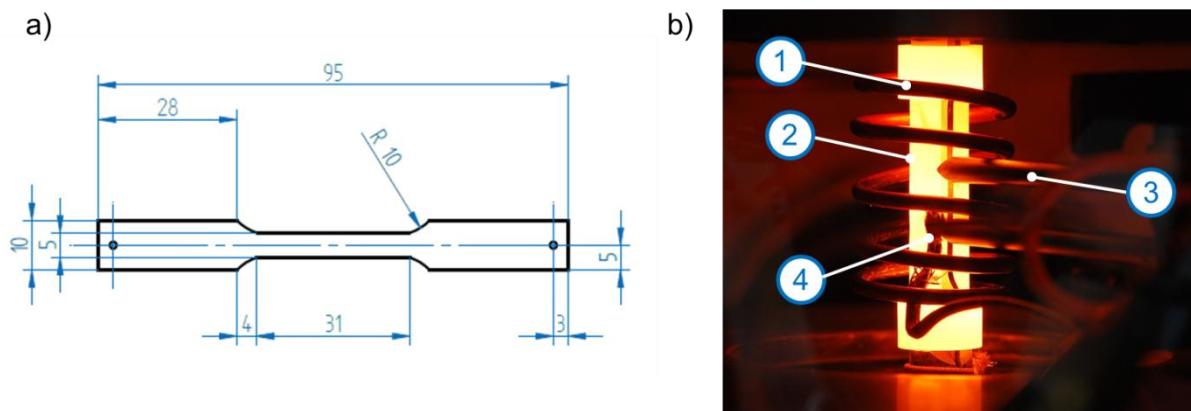


Abbildung 3.4: a) Verwendete Probengeometrie für die LCF-Versuche bei erhöhten Temperaturen (Nennprobendicke: 1,5 mm), b) Versuchsaufbau mit (1) Induktionsspule, (2) Knickstütze, (3) Keramik-Extensometerschneiden und (4) Regel-Thermoelement

Aufgrund des großen Verhältnisses der Messlänge zur Probendicke wäre ein Ausknicken der Proben im Druckbereich wahrscheinlich gewesen, weshalb eine Knickstütze aus einer Nickelbasislegierung an den Proben fixiert wurde (Abbildung 3.4 b). Diese diente gleichzeitig der Befestigung des Thermoelementes (Typ K) für die Temperaturregelung und wirkte aufgrund des guten Einkopplungsvermögens in das Hochfrequenzfeld der Induktionsspule auch als indirekte Probenheizung. Zur Kalibrierung des Regelthermoelementes wurde eine Einrichtungsprobe mit drei in der Messlänge angeschweißten Thermoelementen verwendet.

#### *Stromdichtemessungen unter zyklischer Belastung*

Neben den in Abschnitt 3.2 beschriebenen lastfreien Messungen von Stromdichte-Elektrodenpotentialkurven wurden Stromdichtemessungen bei stufenweise variiertem Elektrodenpotential unter LCF-Belastung durchgeführt, um die Beständigkeit der Passivschicht unter zyklischer plastischer Verformung zu charakterisieren. Dazu wurden Hochtemperatur-Ermüdungsproben von den Einspannungen elektrisch isoliert in die Prüfmaschine gespannt und in deren Messlängen ein Behälter für den Elektrolyten befestigt. Darin wurden die unter Abschnitt 3.2 beschriebenen Elektroden angeordnet, die Probe wurde mittels einer Kupferklemme kontaktiert und an den Potentiostat angeschlossen.

Die relativ lange Messlänge erlaubte das Aufsetzen eines Miniaturextensometers oberhalb des Flüssigkeitsstandes des Elektrolytbehälters. Damit konnten dehnungsgeregelte LCF-Versuche mit einer Dehnrate von  $0,017 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt

werden, die aufgrund der hohen Knicklänge der Proben unter schwelender Zugbelastung ( $R = 0,1$ ) erfolgten. Um dadurch begünstigtes zyklisches Kriechen zu vermeiden, wurde eine relativ geringe Gesamtdehnungsschwingbreite von 0,8 %, die noch zu einer deutlichen Öffnung der Hysterese führte, gewählt.

### 3.5 Rissfortschrittsversuche

Für die bruchmechanischen Rissfortschrittsversuche wurden miniaturisierte Kompaktzug (CT)-Proben gem. Abbildung 3.5 (a) verwendet. Die Geometrie ist an die Norm ASTM E 647 [129] angelehnt, die vergleichsweise geringe Probendicke ließ jedoch keine Aussagen über das Werkstoffverhalten im Bereich des beschleunigten Risswachstums (Abbildung 2.9, Bereich III) aufgrund des dort vorherrschenden ebenen Spannungszustandes zu.

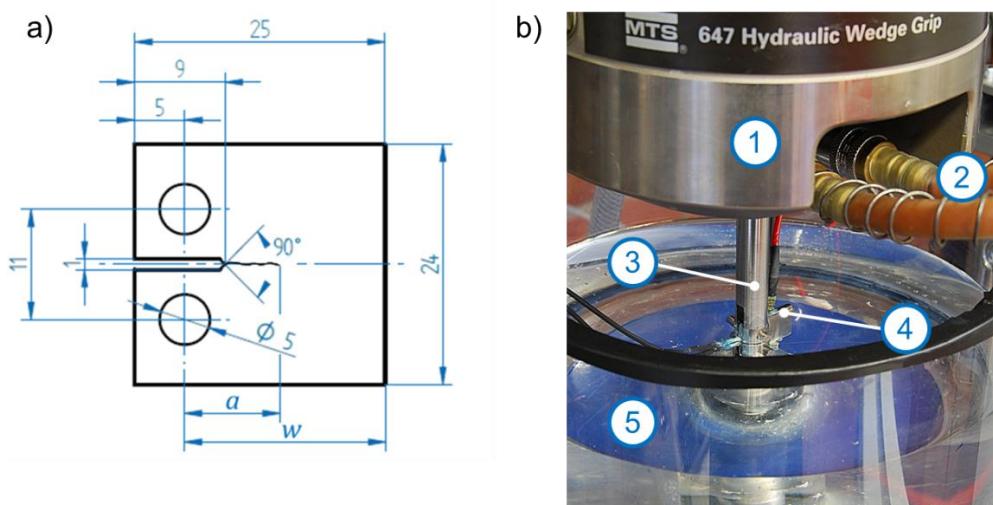


Abbildung 3.5: a) Geometrie der verwendeten miniaturisierten CT-Proben (Nennprobendicke = 2,5 mm), b) Versuchsaufbau für Schwingungsrisskorrosionsversuche mit (1) Spannfutter, (2) Thermostatisierung der Spannbacken, (3) Probenhalterung aus Ti-6Al-4V, (4) Probe mit elektrischen Anschlüssen zur Risslängenmessung und (5) Elektrolytbehälter. Nicht dargestellt ist die Abdeckung des Behälters, die das Verdunsten des Elektrolyten und das Eindringen von Verunreinigungen minimierte.

Mit Blick auf den zu untersuchenden Einfluss von korrosiven Medien auf das Rissausbreitungsverhalten, waren allerdings vornehmlich die Bereiche I und II von Interesse, für die die LEBM anwendbar war [85].

Die zyklischen Versuche wurden in einem servohydraulischen Prüfsystem vom Typ MTS 858 mit thermostatisierbaren Spannfuttern durchgeführt. Als Regelgröße wurde der Spannungsintensitätsfaktor  $\Delta K$  gem. Gleichung 2.9 verwendet, wobei die Nennspannung  $\sigma$  mittels der in der Prüfmaschine eingebauten 15 kN Kraftmessdose gemessen und die Risslänge  $a$  über die Elektropotentialmethode [129, 132] ermittelt wurde. Dazu wurde den Proben ein konstanter Gleichstrom in Höhe von 5 A aufgeprägt und der infolge des Rissfortschritts steigende Spannungsabfall mit einem Voltmeter mit Nanovolt Auflösung gemessen. Mittels eines in LabView erstellten Programms wurde über eine Korrelationsfunktion aus dem Spannungsabfall in Echtzeit die Risslänge errechnet und zusammen mit dem Wert der Geometriefunktion  $Y(a, w)$  (Gleichung 3.2, [129]) an die Prüfmaschine übergeben. Die Definition der Risslänge  $a$  und der nominalen Probenbreite  $w$  ist in Abbildung 3.5 (a) ersichtlich.

$$Y\left(\frac{a}{w}\right) = \frac{2 + \frac{a}{w}}{\left(1 - \frac{a}{w}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[ 0,866 + 4,64 \cdot \frac{a}{w} - 13,32 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^2 + 14,72 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^3 - 5,6 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^4 \right] \quad 3.2$$

Zur Ermittlung des unteren Astes der Rissfortschrittskurve wurden Lastabsenkungsversuche durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst angeschwungen, bis sich eine konstante Rissfortschrittsrate einstellte, um an dem erodierten Kerb einen definiert scharfen Ermüdungsriß zu erzeugen. Danach wurde  $\Delta K$  ausgehend von einem mittleren Wert innerhalb des Paris Bereiches (typ.  $\Delta K = 10,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei  $R=0,1$ ) nach einem vordefinierten Rissfortschritt stufenweise abgesenkt, bis ein Rissfortschritt von  $10^{-7} \text{ mm}$  pro Zyklus erreicht war. Gleichermaßen wurde zur Bestimmung des oberen Astes der Kurve  $\Delta K$  stufenweise erhöht. Dieses Verfahren lieferte vergleichsweise wenige diskrete Datenpunkte der Rissfortschrittskurve, allerdings waren diese mit hoher Genauigkeit auswertbar, da die Steigungen der linearen Segmente der  $a - N$  Kurve einzeln ausgewertet wurden und diese leicht von Transienten (z.B. Überlasteffekte bei den Lastabsenkungsversuchen) bereinigt werden konnten. Der Rissfortschritt zwischen den einzelnen Laststufen wurde dabei zwischen 1 mm im Paris-Bereich und 0,2 mm im Schwellenwertbereich so gewählt, dass eine ausreichende Zahl an Datenpunkten pro Stufe für die Auswertung zur Verfügung stand.

### *Rissausbreitungsversuche in Elektrolytlösungen*

Die meisten Versuche in korrosiven Umgebungsmedien wurden, wie auch die an Raumluft mit einer konstanten Versuchsfrequenz von 20 Hz durchgeführt. Um Aussagen über das Risschließverhalten treffen zu können und unterschiedlich kritische Bedingungen für die SwRK einzustellen, wurden bei den Versuchen zwei verschiedene R-Verhältnisse von 0,1 und 0,5 gewählt. Zur gezielten Untersuchung des Einflusses der Versuchsfrequenz auf die Rissfortschrittsrate in korrosiven Medien wurden Versuche mit stufenweise reduzierter Frequenz durchgeführt. Diese wurden für verschiedene konstante  $\Delta K$  bei 20 Hz gestartet und jeweils nach vordefiniertem Rissfortschritt auf 2 Hz und 0,2 Hz abgesenkt.

Als korrosive Umgebungsmedien wurden Hanks Lösung und höher konzentrierte 1 M NaCl Lösung verwendet. Gegenüber den Versuchen an Raumluft waren einige konstruktive Anpassungen des Versuchsaufbaus notwendig. Die Probenhalter und Passstifte waren aus einer Ti-6Al-4V Legierung gefertigt, um einen Korrosionsangriff an diesen Komponenten zu vermeiden. An dem unteren Probenhalter wurde ein Behälter für die Elektrolytlösung befestigt und mit ca. 1 l befüllt, so dass sich die Rissbene der Probe in der Lösung befand (Abbildung 3.5 b). Die elektrischen Kontakte für die Potentialmessung wurden durch elektrisch isolierenden Abziehlack vor Korrosion geschützt. Eine Beeinträchtigung der Risslängenmessung durch den Elektrolyten war nicht zu befürchten, da die Leitfähigkeit um einen Faktor von mindestens  $10^5$  geringer ist als die der NbZr Proben.

## **3.6 Thermogravimetrische Analyse**

Um den Effekt der inneren Oxidation für eine Randschichthärtung im System NbZr nutzen zu können, wurde das Oxidationsverhalten unter gezielter Variation verschiedener Randbedingungen (Temperatur, Umgebungsmedium, Druck, Zeit) untersucht. Dazu kam ein thermogravimetrisches Messsystem (Thermowaage) zum Einsatz, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit, sowie daraus abgeleiteten Studien- und Diplomarbeiten, konzipiert und aufgebaut wurde (Abbildung 3.6). Dieses soll im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Die Messgröße Probengewicht wurde mithilfe einer analytischen Waage vom Typ Mettler Toledo XP205DR mit einer Höchstlast im Feinbereich von 81 g und einer Auflösung von 0,01 mg bestimmt. Die Waage wurde zur Unterflurwägung umgerüstet

und mit einer Magnetfeldkopplung der Fa. Rubotherm verbunden. Diese bietet die Möglichkeit, das Probengewicht berührungslos zu messen und so die Probe in einem gekapselten Strang anzutragen. Letzterer ist vakuumdicht ausgeführt und ermöglicht über ein Feinnadelventil den Einlass beliebiger Prozessgase mit definiertem Durchfluss. Zur Evakuierung des Stranges kamen eine Drehschieberpumpe und eine Turbomolekularpumpe zum Einsatz, die Enddrücke von ca.  $10^{-5}$  hPa erlaubten. Direkt um den Probenraum war ein zweigeteilter konduktiv betriebener Ofen angeordnet (Abbildung 3.7), der Wärmebehandlungstemperaturen bis ca. 700 °C ermöglichte. Die Temperaturregelung erfolgte mittels eines Eurotherm Reglers über ein innenliegendes Thermoelement, das direkt neben der Probenhalterung befestigt wurde.

Die Bedienung des Systems, inklusive der Ansteuerung der Magnetfeldkopplung und der Vakuumpumpen, der Regelung der Heizung, der Überwachung von Druck und Temperaturen und der Datenaufnahme erfolgte über ein LabView Programm, das im Rahmen der Diplomarbeit von Dipl.-Wirt.-Ing. Eugen Itermann entwickelt wurde.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an rechteckigen Flachproben mit den Abmessungen von 20 mm × 10 mm × 1,5 mm durchgeführt. Vor den Versuchen wurden die Proben auf eine Güte von 5 µm SiC geschliffen und mit Ethanol gereinigt. Wärmebehandlungstemperaturen wurden zwischen 500 und 650 °C, Sauerstoffpartialdrücke zwischen 200 und  $2 \times 10^{-6}$  hPa variiert, die Dauer der Wärmebehandlungen betrug meist 6 - 18 h. Die Ermüdungsproben, an denen die Auswirkungen einer Randschichthärtung untersucht wurden, sind ebenfalls im thermogravimetrischen Messsystem wärmebehandelt worden.

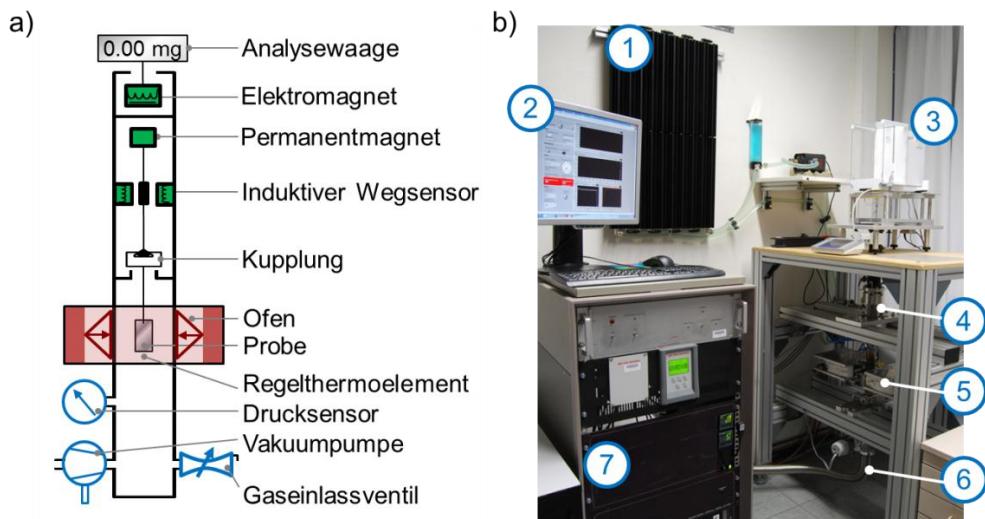


Abbildung 3.6: Thermogravimetrisches Messsystem: a) schematischer Aufbau des Messstranges, b) Aufbau des Messsystems mit (1) Wärmetauscher des Kühlkreislaufs, (2) Bedienfeld (LabView), (3) Analysewaage, (4) Magnetfeldkopplung, (5) Probenraum mit Ofen, (6) Anschluss des Vakuumstrangs und (7) Steuerschrank.

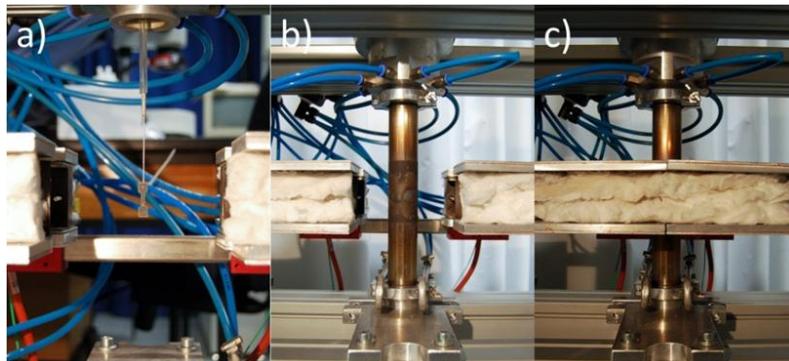


Abbildung 3.7: Vergrößerte Darstellung des Probenraums mit a) Probe auf Halter (Platindraht), b) geschlossener Probenkammer und c) geschlossener Heizung mit wassergekühlten Platten an den Ober- und Unterseiten.

### 3.7 Mikroskopie und weitere Analysetechniken

Zur mikrostrukturellen Charakterisierung sowie zur Untersuchung von Probenoberflächen und Bruchflächen kamen verschiedene Mikroskopysysteme zum Einsatz. Deren Funktionsweise wird als bekannt angenommen, so dass im Folgenden nur auf die Ausstattung und spezifische Besonderheiten der verwendeten Geräte und Analysetechniken und ggf. dafür notwendige Probenpräparation eingegangen wird.

### Rasterelektronenmikroskopie

Zur hochauflösenden Untersuchung von Probenoberflächen wurde ein Rasterelektronenmikroskop Philips XL25 ESEM mit Wolframkathode bei Beschleunigungsspannungen von 10 bis 30 kV (meist 20 kV) eingesetzt. Bruchflächen wurden insbesondere mittels Sekundärelektronendetektor (SE) charakterisiert. Daneben war das Gerät mit einem Detektor für den Rückstreu elektronenbeugungskontrast (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) ausgestattet, der eine hochauflösende Darstellung der UFG Mikrostrukturen und die Bestimmung bevorzugter Kornmorphologien und -orientierungen (Mikrotextruren) sowie eine quantitative Auswertung der Verteilungen von Korngrößen und -orientierungsunterschieden erlaubte. Dazu wurden i.d.R. Flächen von  $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$  mit einer Schrittweite von 150 nm aufgenommen.

Das sehr hochauflösende EBSD Verfahren erforderte eine Probenpräparation, die eine möglichst ebene unverformte Oberfläche erzeugte. Dazu kamen nach dem Schleifen auf 5 µm Körnung je nach Untersuchungsziel zwei verschiedene Verfahren zum Einsatz:

- Initiales Schockätzen (30 s in 15 ml  $\text{HNO}_3$ , 30 ml HCl, 30 ml HF) und anschließend abwechselndes mechanisches Polieren mit 1 µm gekörnter Tonerdesuspension in  $\text{H}_2\text{O}_2$  und destilliertem Wasser und Ätzen (45 s in 25 ml Ethanol, 50 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 25 ml  $\text{HNO}_3$ , 1 ml HF).
- Elektropolieren für 8 s bei  $-20^\circ\text{C}$  und einer Polierspannung von 48 V in 5% Perchlorsäure in Ethanol.

Aufgrund der sehr hohen Beständigkeit der Passivschicht des NbZr war es trotz der aggressiven Elektrolyte mit beiden Verfahren äußerst schwierig, einen gleichmäßigen Abtrag für eine ebene Oberfläche zu erreichen.

### Transmissionselektronenmikroskopie

Zur hochauflösenden Charakterisierung von (Sub-) Korn- und Versetzungsstrukturen des UFG NbZr nach Ermüdungs- oder thermischer Beanspruchung wurden ergänzend zum EBSD Verfahren transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu kam ein Mikroskop vom Typ Philips CM 200 mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV zum Einsatz.

Die Probenpräparation erfolgte nach dem Trennen des relevanten Probenbereichs und dem mechanischen Schleifen mittels Ionendünnung, beidseitig unter einem Winkel von 4,5 ° mit 5,5 keV und 30 µA Ionenstrom. Die geschädigten Oberflächenbereiche wurden anschließend bei 1 keV und 5 µA unter gleichem Winkel entfernt.

### *Konfokalmikroskopie*

Die quantitative Beschreibung von Oberflächentopographien und deren dreidimensionale Darstellung, vorwiegend von Bruchflächen und durch Oxidation geschädigten Flächen, erfolgte mittels eines konfokalen Laserscanningmikroskops (CLSM) vom Typ Olympus LEXT OLS 3100. Dieses wurde mit einem violetten (408 nm) Laser und Objektiven zwischen 5 und 100 facher Vergrößerung bei 10 facher Nachvergrößerung betrieben.

### *Auflichtmikroskopie und digitale Bildkorrelation*

Neben der optischen Beurteilung von Probenoberflächen wurde die Auflichtmikroskopie hauptsächlich für die in-situ Aufnahme der Oberflächen von Ermüdungsproben verwendet, um nachträglich mittels digitaler Bildkorrelation (Digital Image Correlation, DIC) lokale plastische Dehnungen bestimmen zu können. Dieses Vorgehen wurde u.a. genutzt, um in HCF-Versuchen mit stufenweise gesteigerter Last die Dauerfestigkeit abzuschätzen.

Für die Aufnahmen kam ein Digitalmikroskop der Firma Keyence mit 100 facher Vergrößerung zur Anwendung. Die anschließende Korrelation der Bilder erfolgte mit der Software Vic2D. Um einen ausreichenden Kontrast auf den metallisch blank geschliffenen Probenoberflächen zu erzeugen, wurden diese im Airbrushverfahren mit in Isopropanol gelösten Siliziumoxidpartikeln besprüht, so dass sich ein fein verteiltes wahlloses Punktemuster ergab, welches die Bildkorrelation ermöglichte. Bei dem DIC-Verfahren wurden die Bilder, die im (teil-) ermüdeten Zustand nach jeweils definierter Belastungszyklenzahl aufgenommen worden waren, mit denen der unverformten Proben korreliert und aus den Verschiebungsfeldern des Punktemusters lokale Dehnungsfelder berechnet, welche auf eine lokalisierte Schädigung hindeuten können [133, 134].

### *Röntgendiffraktometrie*

Zur Ermittlung der aus dem ECAP Prozess resultierenden makroskopischen Texturen wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Philips mit einer Kupfer  $\text{K}\alpha$  Strahlungsquelle verwendet. Dieses wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Kathodenstrom vom 45  $\mu\text{A}$  betrieben. Zur Texturermittlung wurden die Intensitätsverteilungen auf den Ebenen {110} ( $2\theta = 38,546^\circ$ ), {200} ( $2\theta = 55,652^\circ$ ) und {211} ( $2\theta = 69,738^\circ$ ) des Niob verwendet. Die anschließende Auswertung erfolgte mit dem Programm „popLA“ [135].

### *Härtemessungen*

Härte- und Härteprofilmessungen wurden mittels eines Mikrohärteprüfers im Vickers-Verfahren durchgeführt. Um eine hohe Ortsauflösung, insbesondere in den nur wenige  $\mu\text{m}$  dicken gehärteten Randschichten des NbZr zu erreichen, wurden die in Epoxidharz eingebetteten Proben auf 5  $\mu\text{m}$  Körnung geschliffen und mit sehr geringen Prüflasten von 0,1 N (HV0,01) geprüft.

### *Verschleißmessungen*

Zur Ermittlung des Einflusses einer Randschichthärtung von UFG NbZr auf dessen Verschleißeigenschaften wurden im Rahmen einer Kooperation Trockenverschleißversuche von der Arbeitsgruppe von Prof. G. Purcek (Department of Mechanical Engineering, Karadeniz Technical University, Trabzon, Türkei) durchgeführt. Dazu kam ein Tribometer nach ASTM G-99 [136] mit einer rotierenden Scheibe aus gesinterter Tonerde (1800 HV,  $R_a \approx 1,1 \mu\text{m}$ ) zum Einsatz. Die Versuche wurden unter definiertem Anpressdruck an zylindrischen NbZr Proben (10 mm Länge, 5 mm Durchmesser) bei Raumtemperatur und 52 % Luftfeuchte durchgeführt. Nähere Details zu den Verschleißversuchen finden sich in [124].

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Mikrostruktur

In Abbildung 4.1 sind die Mikrostrukturen der beiden CG Ausgangsmaterialien, Nb-1Zr und Nb-2,3Zr, im Anlieferungszustand dargestellt. Die Aufnahmen (a) und (b) sind in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander entstanden und zeigen eine relativ inhomogene Struktur des warmgewalzten Ausgangsmaterials mit teils sehr groben Körnern, die von feineren Strukturen umgeben sind. Die lichtmikroskopische Aufnahme (d, verwendete Ätzlösung siehe Abschnitt 3.7) zeigt grobe Körner, die allerdings, wie in (c) ersichtlich, feinere Substrukturen mit teils deutlichen Orientierungsunterschieden enthalten, die ebenfalls als Körner identifiziert werden können. Aus den genannten Gründen ist für beide Ausgangsmaterialien die Angabe einer durchschnittlichen Korngröße nicht sinnvoll.

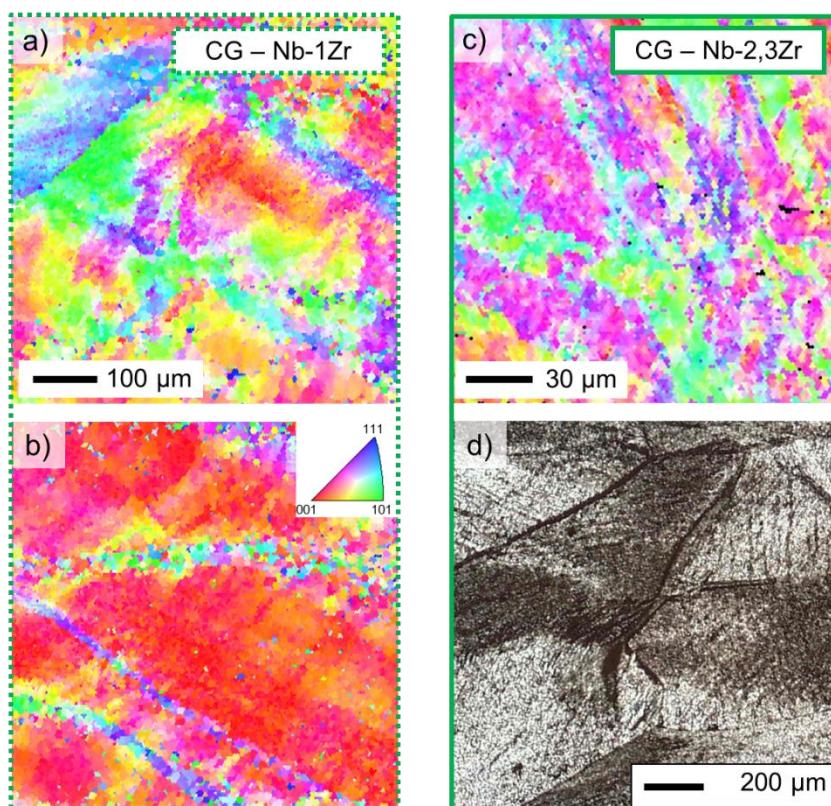


Abbildung 4.1: EBSD Aufnahmen (a, b und c) und lichtmikroskopische Aufnahme des grobkörnigen NbZr Ausgangsmaterials vor dem ECAP Prozess. Die Farbdarstellung der Bilder entspricht der inversen Polfigur (IPF) in b). Teilweise aus [137]

Der ECAP Prozess führte bei der Verwendung der drei unterschiedlichen Routen 8C', 16E und 8E und der zwei unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen zu ähnlichen Mikrostrukturen. Die EBSD Aufnahmen (Abbildung 4.2) zeigen keine sichtbaren Mikrotexturen und näherungsweise globulare Körner mit mittleren Durchmessern zwischen 420 und 500 nm. Weiterhin ist in allen drei UFG Materialien ein hoher Anteil an HAGBs ( $\approx 87\%$  bei a) mit Orientierungsunterschieden von  $\geq 10^\circ$  gegeben.

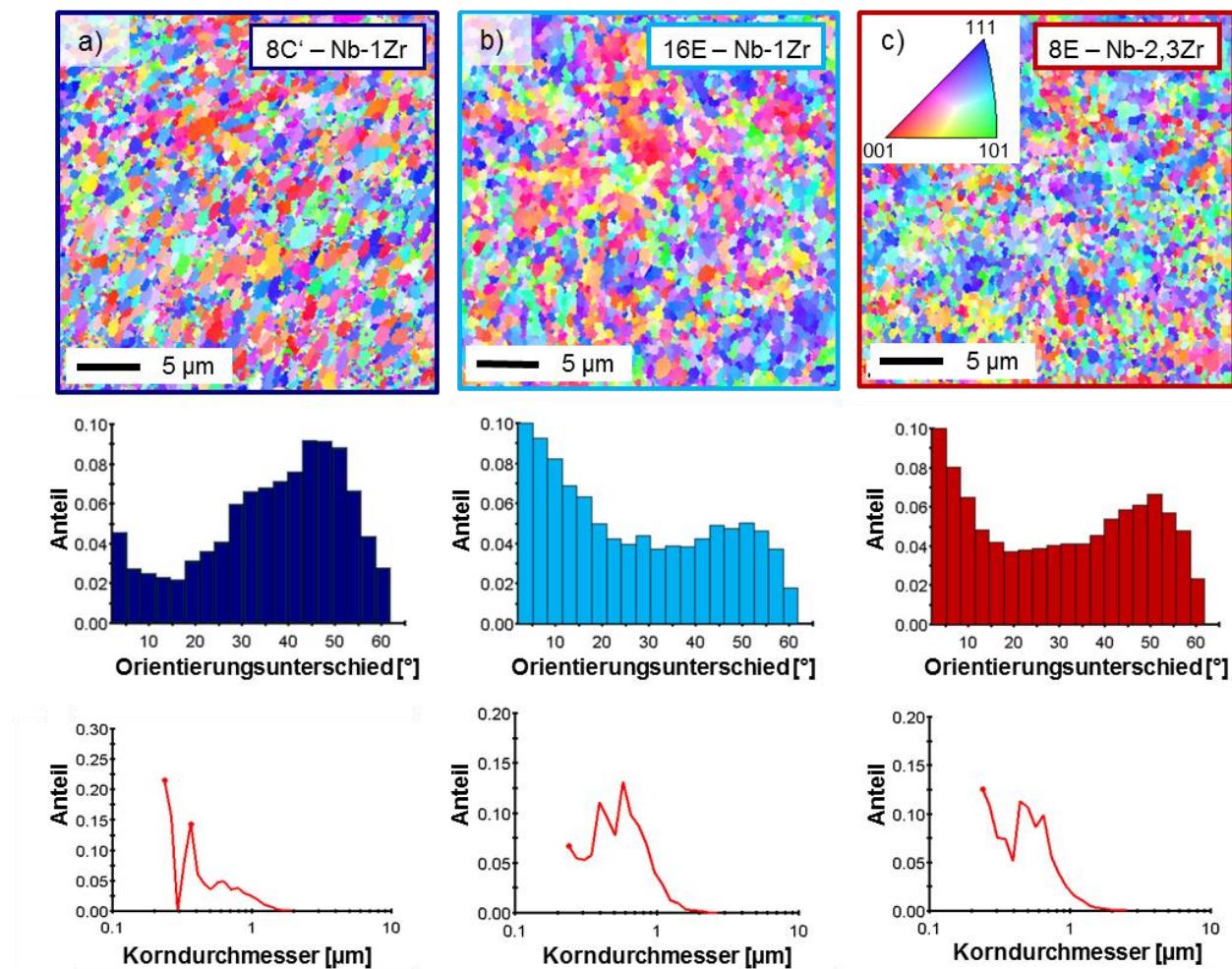


Abbildung 4.2: EBSD Aufnahmen (IPF Darstellung) der drei untersuchten UFG NbZr Varianten und statistische Auswertung der Kornorientierungsunterschiede und der Korngrößen

Ein hoher HAGB-Anteil ist typisch für die sog. „effizienten“ Routen C' und E mit  $\geq 8$  Pässen, die bereits in anderen Legierungssystemen, wie z.B. kfz Aluminium- und Kupferlegierungen und dem ebenfalls krz IF-Stahl zu ähnlich feinkörnigen HAGB dominierten Mikrostrukturen geführt haben [19, 20, 138]. Die Sättigung der minimalen Korngröße und des Anteils an Großwinkelkorgrenzen nach 8 Pässen ist

ebenfalls üblich [58]. Weitere EBSD Messungen im Zuge der Charakterisierung ermüdeter Proben haben die Homogenität der UFG Mikrostrukturen bestätigt, allerdings wurden vereinzelt wenige  $\mu\text{m}$  große LAGB dominierten Bereiche gefunden, die vermutlich einen Einfluss auf das Schädigungsverhalten haben (vgl. z.B. Abschnitt 4.3 und 4.5.2).

TEM Untersuchungen zeigen ebenfalls homogene Mikrostrukturen mit näherungsweise globularen Körnern, die keine sichtbare Vorzugsrichtung aufweisen (Abbildung 4.3). Innerhalb der Körner sind weitere Substrukturen sichtbar, die Versetzungsanhäufungen darstellen. Generell wurden hohe Versetzungsdichten festgestellt, das Auftreten von Präparationsartefakten aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit des NbZr ließ jedoch keine quantitative Bestimmung zu. Verfahrensbedingt wurden mittels TEM gegenüber EBSD etwas geringere Korngrößen ermittelt, da im TEM bereits geringere Orientierungsunterschiede Kontrast erzeugen.

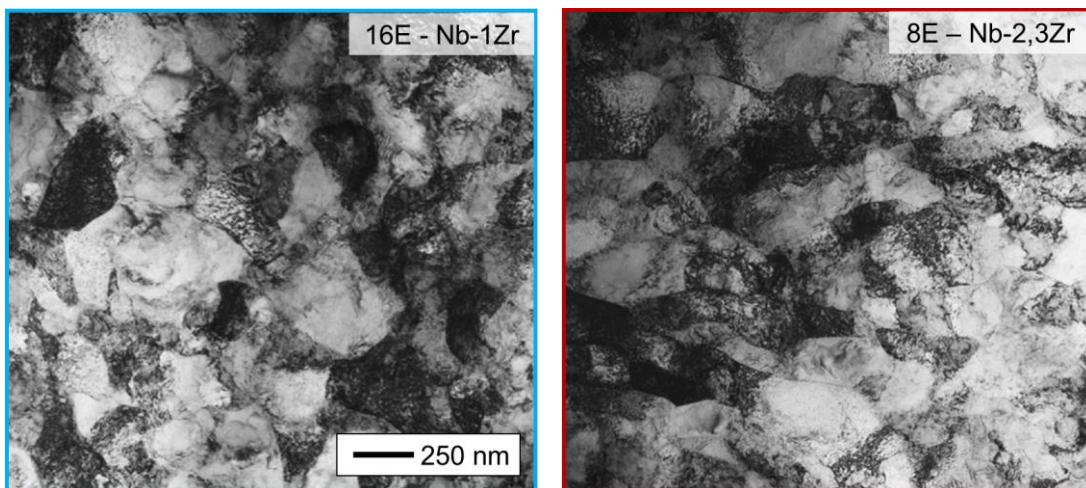


Abbildung 4.3: TEM Hellfeldaufnahmen von UFG Nb-1Zr 16E und Nb-2,3Zr 8E

Makrotexturmessungen, die mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt worden sind, zeigen ebenfalls keine deutlichen Unterschiede und insgesamt bei allen drei UFG Materialien nur sehr schwach ausgeprägte Texturen (Abbildung 4.4). Im Gegensatz dazu waren die Makrotexturen des CG Ausgangsmaterials tendenziell höher (zwischen max. 2,3 und 4,9  $\times$  Zufallsverteilung), aufgrund einer deutlich höheren Streuung je nach untersuchter Stelle sind diese nicht angegeben. Insgesamt wurde durch den ECAP Prozess demnach nicht nur die angestrebte Kornfeinung erreicht, sondern zudem eine deutlich homogener Mikrostruktur ausgebildet.

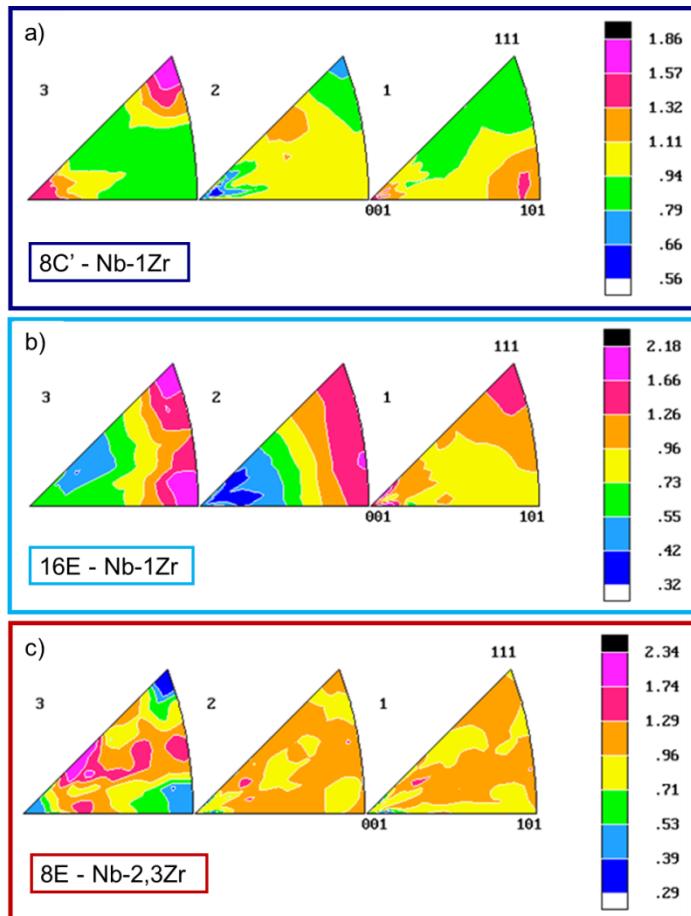


Abbildung 4.4: Texturen der drei untersuchten UFG NbZr Varianten (IPF mit flächengleicher Projektion) in 1: ED, 2: FD, 3: LD des jeweiligen ECAP Billets (Richtungen vgl. Abbildung 3.1), z. T. aus [139]

## 4.2 Monotone mechanische Eigenschaften

Das monotone Spannung-Dehnung Verhalten der untersuchten UFG und CG NbZr Materialien ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Zwischen den beiden CG Ausgangszuständen sind bereits deutliche Festigkeitsunterschiede sichtbar. Diese resultieren vermutlich aus der unterschiedlich starken Mischkristallverfestigung durch den verschieden hohen Zr-Anteil sowie aus einem unterschiedlich hohen Grad an Verformungsverfestigung. Die Umformbarkeit mittels ECAP war jedoch in beiden Fällen gegeben.

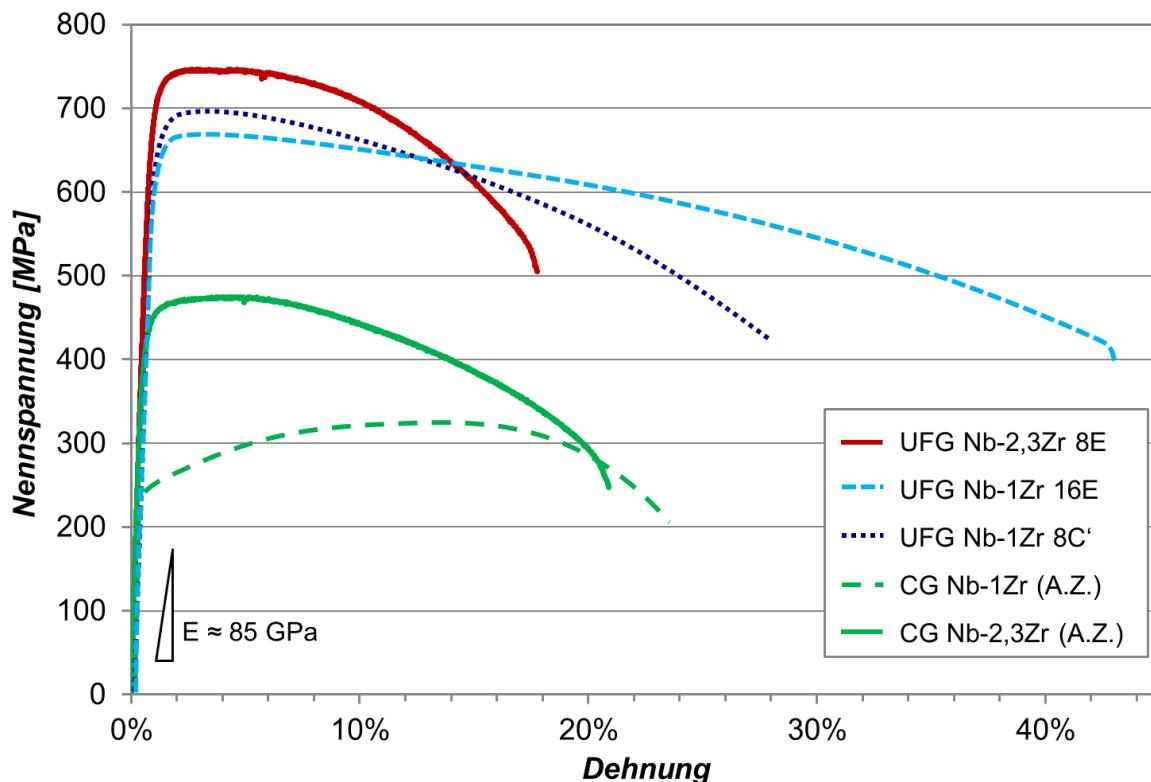


Abbildung 4.5: Monoton Spannung-Dehnung-Diagramm der untersuchten UFG NbZr Legierungen und des CG Ausgangszustands (A.Z.), zusammengestellt aus [137] und [63]

Durch Anwendung des ECAP Prozesses und damit einhergehender Kornfeinung konnte die Festigkeit in beiden Ausgangsmaterialien deutlich gesteigert werden. Die Steigerung ist bei UFG Nb-1Zr 8C' am deutlichsten mit einer Dehngrenze von rund 650 MPa gegenüber 240 MPa im CG Zustand. Gleichzeitig wird die Bruchdehnung bei diesem Material nochmals gesteigert. Bei dem 16E Material beträgt die Steigerung 80 % [63], allerdings bei deutlich reduzierter Gleichmaßdehnung. Die insgesamt höchste Festigkeit lieferte das UFG Nb-2,3Zr 8E mit einer Zugfestigkeit von 747 MPa bei einer geringfügigen Reduktion der Duktilität. Die unterschiedliche Festigkeit der beiden UFG Nb-1Zr Varianten liegt in der effizienteren Kornfeinung der Route C' gegenüber der Route E begründet [57, 83], UFG Nb-2,3Zr 8E zeichnet sich dem gegenüber offenbar durch eine erhöhte Mischkristallverfestigung aus. Verglichen mit anderen UFG Materialien ist der deutliche Zugewinn an Festigkeit im üblichen Rahmen. Der weitgehende Erhalt der Duktilität des CG Ausgangsmaterials ist dabei ebenfalls eine charakteristische Stärke von UFG Werkstoffen. Eine Steigerung der Bruchdehnung wird hingegen üblicherweise nicht beobachtet [16, 57, 59, 140].

Auffällig ist, dass die drei UFG Materialien trotz ähnlicher mikrostruktureller Charakteristik (vgl. Abschnitt 4.1) teils deutlich unterschiedliches monoton Verformungsverhalten zeigen. Die reduzierte Bruchdehnung des UFG Nb-2,3Zr Materials gegenüber Nb-1Zr ist dabei durch die höhere Mischkristallverfestigung erklärbar, die deutlich unterschiedliche Duktilität der beiden UFG Nb-1Zr Varianten ist hingegen offenbar allein in den verschiedenen Prozessrouten begründet. Weitere, nicht mittels EBSD auflösbare Parameter, wie z.B. die Versetzungsanordnung und – dichte, sind wahrscheinlich dafür ausschlaggebend, zumal diese unter anderem von der verwendeten ECAP Route und insbesondere der Anzahl an Pässen abhängen [141].

Insgesamt wird deutlich, dass durch eine gezielte Wahl der Legierungszusammensetzung und der ECAP Route ein relativ breites Spektrum an Kombinationen aus Festigkeit und Duktilität in NbZr eingestellt werden kann. Die erzielbaren Festigkeiten reichen an die Festigkeiten gängiger Titanlegierungen heran [142], was grundsätzlich aus mechanischer Sicht für einen möglichen Einsatz für lasttragende Implantate spricht. Ebenfalls günstig ist in diesem Zusammenhang der relativ geringe E-Modul, der aus den Zugversuchen am UFG Nb-2,3Zr zu 85 GPa abgeschätzt wurde. Laut Datenblatt des Herstellers liegt der E-Modul des CG Nb-1Zr mit 69 GPa sogar nochmals niedriger [126], was auch durch unterschiedliche Texturen der jeweiligen CG Ausgangsmaterialien begründet sein könnte.

### 4.3 Verhalten unter schlagartiger Belastung

Schlagartige Beanspruchungen, etwa bedingt durch Stürze oder Unfälle, sind kritische Belastungsszenarien für das menschliche Skelett und damit ebenfalls für darin implantierte Endoprothesen [143–145]. Ein sprödes Werkstoffverhalten unter solchen Bedingungen ist unerwünscht, da es zu abruptem Versagen führt und mit einer erhöhten Kerbempfindlichkeit verbunden ist. Als ein Maß für die Zähigkeit dient die Kerbschlagarbeit, die bei krz Werkstoffen, wie z.B. ferritischem Stahl, in Abhängigkeit von der Temperatur üblicherweise eine ausgeprägte Hochlage (Verformungsbruch) und Tieflage (Spaltbruch) aufweist. Handelt es sich um gerichtet umgeformte Werkstoffe (z.B. gewalzte Bleche), so tritt diesbezüglich v.a. durch gerichtete Strukturen und Texturen ein anisotropes Verhalten auf [146].

Von besonderem Interesse war daher im Rahmen dieser Arbeit, wie sich die UFG Mikrostruktur auf die Hoch- und Tieflage sowie auf die Übergangstemperatur (ductile

to brittle transition temperature, DBTT) auswirkt und ob diesbezüglich eine ECAP induzierte Anisotropie existiert.

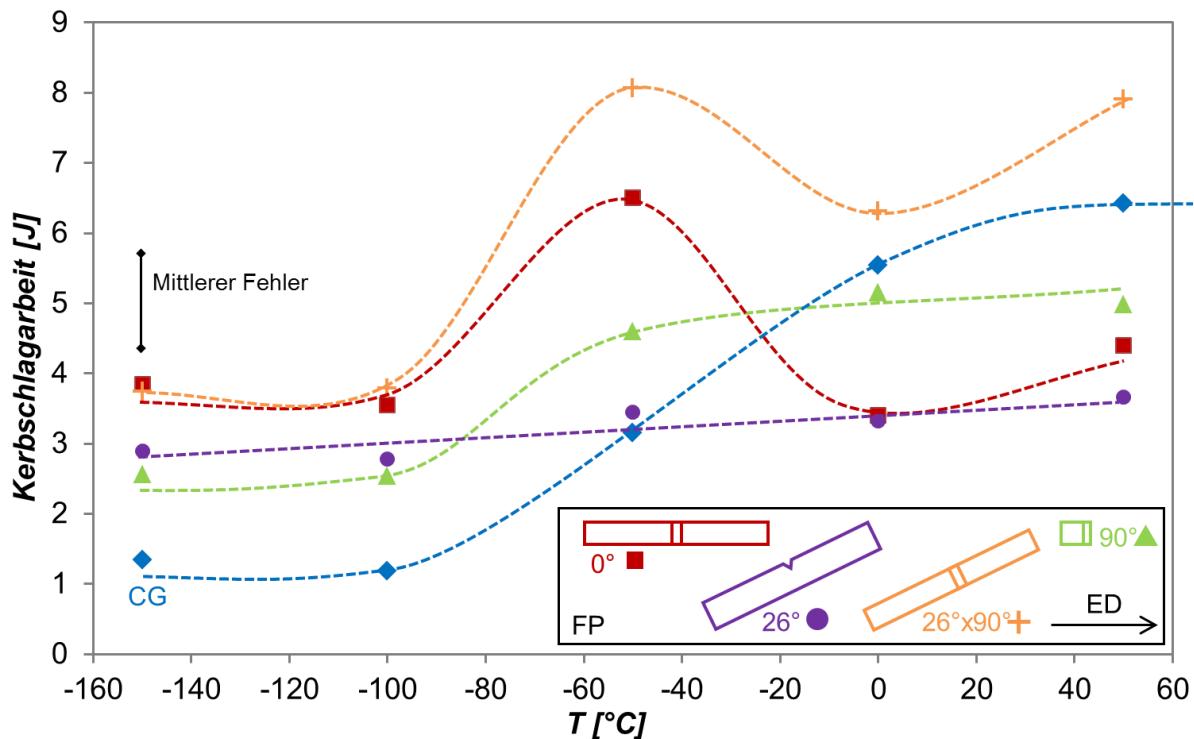


Abbildung 4.6: Kerbschlagarbeit-Temperatur Verläufe der vier verschiedenen orientierten UFG NbZr 8E Varianten und des CG Ausgangsmaterials (in Walzrichtung entnommen). Unten rechts: Probenentnahmerichtungen aus dem ECAP Billet [86]

Abbildung 4.6 zeigt die Kerbschlagarbeit-Temperatur Verläufe für CG und UFG NbZr Proben, die gemäß der schematischen Darstellung in verschiedenen Orientierungen aus einem ECAP Billet entnommen worden sind. Die 26 ° Orientierung und die dazu um die Längsachse verkippte 26 °× 90 ° Orientierung sind ausgewählt worden, da in dieser Ebene der Haupt-Materialfluss bei der Scherverformung des ECAP Prozesses (vereinfachend: Scherebene) auftritt [67, 147]. Das CG NbZr zeigt den für einen krz Werkstoff erwarteten Kurvenverlauf mit ausgeprägter Hoch- und Tieflage und einer DBTT zwischen -50 und 0 °C. Bei den UFG Varianten ist hingegen ein uneinheitliches Verhalten erkennbar. Die 90 ° Orientierung zeigt als einzige UFG Variante einen ähnlichen Verlauf wie das CG Material, allerdings liegt die Hochlage bei niedrigeren und die Tieflage bei höheren Werten der Kerbschlagarbeit und die DBTT ist zu niedrigeren Temperaturen zwischen -50 und -100 °C verschoben. Dieses Verhalten ist bereits für ferritische UFG Stähle beobachtet worden und wird mehreren Mechanismen zugeschrieben [148, 149].

Ein feinkörnigeres Gefüge stellt generell einen erhöhten Widerstand gegenüber dem spröden Spaltbruch dar, da Korngrenzen ein Hindernis für die Ausbreitung des Risses und die Emission von Versetzungen an der Rissspitze darstellen [150, 151]. Insbesondere HAGB führen zu einer Ablenkung bzw. Aufspaltung des Risspfades, was in der UFG Struktur eine gegenüber einer CG Struktur erhöhte Energieaufnahme in der Tieflage, ein vergleichsweise zäheres Verhalten im Übergangsbereich und daher eine Verschiebung der DBTT bewirkt [148]. Daneben können bei gerichtet verformten Mikrostrukturen Delaminationen auftreten, die in paralleler Orientierung zur Rissausbreitungsrichtung dazu führen können, dass der Rissfortschritt in einzelnen Lamellen einen weniger kritischen ebenen Spannungszustand hervorruft, der ebenfalls zu einer erhöhten Energieaufnahme führt [148]. Die niedrigere Hochlage der UFG Struktur wird hingegen durch die reduzierte Duktilität gegenüber dem CG Zustand erklärt, was eine geringere Energieaufnahme im Bereich des Verformungsbruchs zur Folge hat [148].

Im Gegensatz zu den  $90^\circ$  orientierten Proben zeigt die  $0^\circ$  Richtung keine erkennbare Hoch- und Tieflage (Abbildung 4.6), allerdings ist bei  $-50^\circ\text{C}$  ein ausgeprägtes Maximum der Kerbschlagarbeit zu verzeichnen, das etwas weniger deutlich auch bei den  $26^\circ \times 90^\circ$  Proben zu erkennen ist. Dieser sehr ungewöhnliche Effekt wurde in nochmals stärker ausgeprägter Form von Kimura et al. [152] in ferritischen UFG Blechstrukturen beobachtet. Darin waren zwischen den stark elongierten Körnern vielfach Delaminationen zu beobachten, denen die stark erhöhte Energieaufnahme zugeschrieben wird. Auf den Bruchflächen der hier untersuchten  $0^\circ$  UFG NbZr Proben sind bei  $-50^\circ\text{C}$  ebenfalls Delaminationen zusammen mit duktilen Bruchelementen sowie eine starke Einschnürung der Probe zu verzeichnen (Abbildung 4.9). Das stärkere Verformungsvermögen beim Kerbschlagbiegeversuch an dieser Variante ist ebenfalls in den Kraft-Weg Kurven für  $-50^\circ\text{C}$  erkennbar (Abbildung 4.7 b), die einen „bauchigeren“ Verlauf im Vergleich zu den anderen Varianten zeigen und damit eine höhere Energieaufnahme während des Rissfortschritts ausdrücken. Dieses Verhalten ist bei der  $0^\circ$  Variante vereinzelt bis hin zu  $-150^\circ\text{C}$  beobachtet worden (Abbildung 4.7 a, Abbildung 4.8 b).

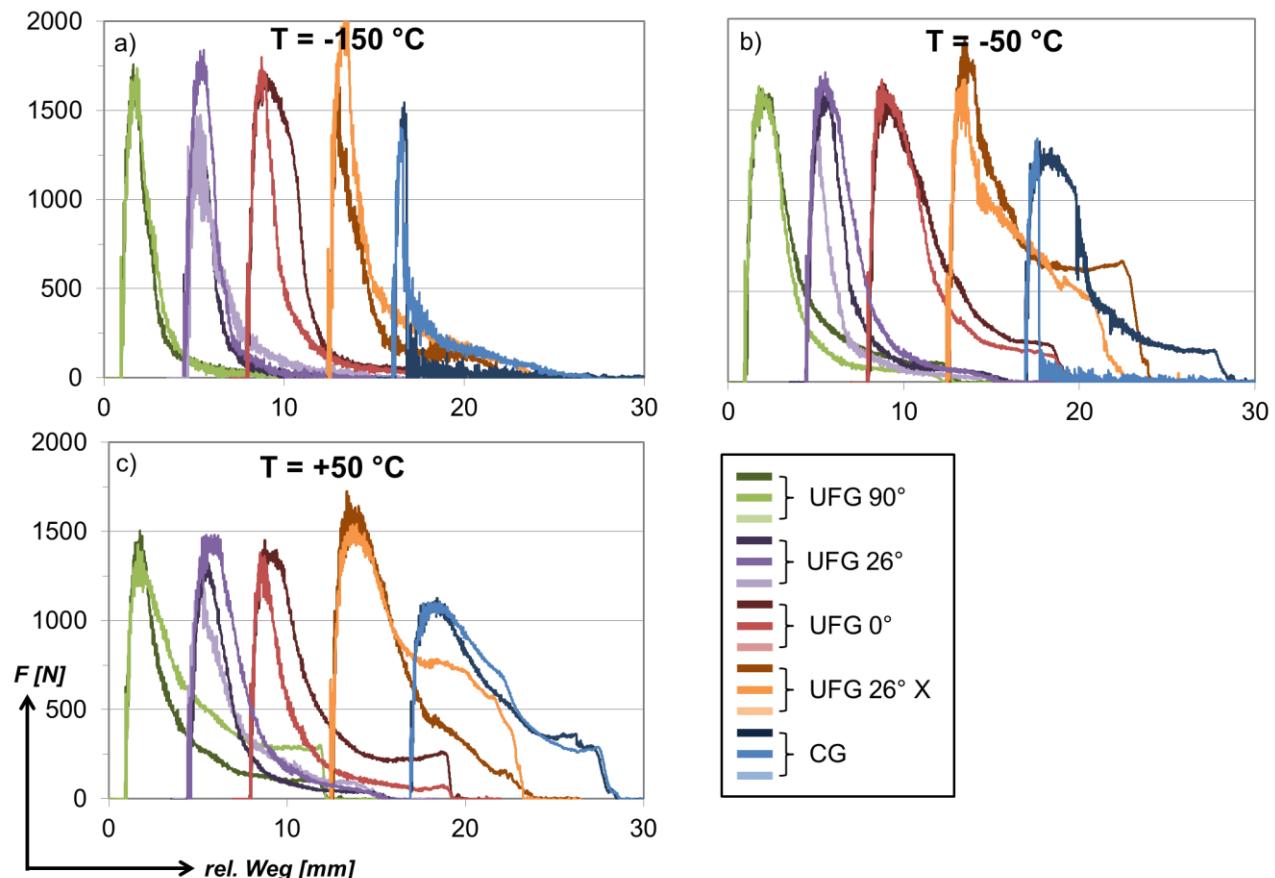


Abbildung 4.7: Vergleich der Kerbschlagkraft-Weg Verläufe unterschiedlich orientierter UFG sowie CG Proben bei jeweils gleicher Temperatur von a)  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und c)  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Kurven wurden zugunsten der Übersicht in Abszissenrichtung verschoben

Die  $26\text{ }^{\circ}$  Proben zeigen ein durchgehend sprödes Versagen mit geringer Energieaufnahme bei allen betrachteten Temperaturen und ohne erkennbaren Übergangsbereich (Abbildung 4.6). Dieses Verhalten äußert sich auf den Bruchflächen in lamellenartig angeordneten Spaltbrüchen und keiner nennenswerten Einschnürung (Abbildung 4.10), die Kraft-Weg Kurven (Abbildung 4.8 c) zeigen einen vergleichsweise steilen Abfall der Kraft bei allen Temperaturen, allerdings mit einer höheren Streuung im Vergleich zu den anderen Orientierungen.

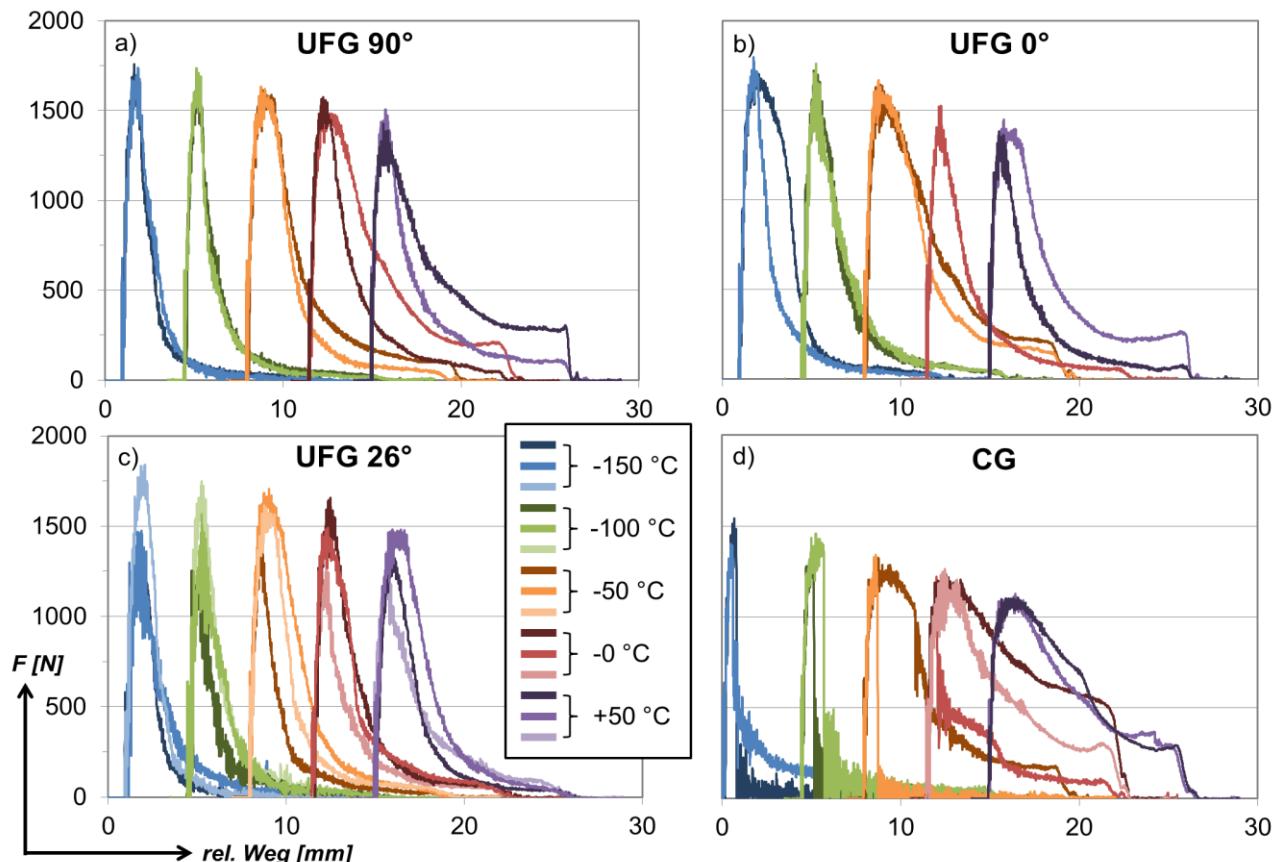


Abbildung 4.8: Vergleich der Kerbschlagkraft-Weg Verläufe jeweils gleich orientierter UFG sowie CG Proben bei Variation der Temperatur. Die Kurven wurden zugunsten der Übersicht in Abszissenrichtung verschoben

Die im Kerbschlagbiegeversuch erreichte Maximalkraft ist bei allen UFG Varianten annähernd gleich (Abbildung 4.11) und deutlich höher als die des CG Materials. Die Temperaturabhängigkeit der Maximalkraft zeigt bei allen untersuchten Zuständen den gleichen abnehmenden Verlauf. Die Maximalkraft ist dabei als Maß für die Festigkeit bzw. den Widerstand gegenüber der Rissinitiierung zu verstehen. Im Gegensatz zur Energieaufnahme weist demnach die Festigkeit der UFG Struktur unter schlagartiger Belastung keine Anisotropie auf. Die Abnahme der Festigkeit mit zunehmender Temperatur ist auf die generell bei Metallen steigende Mobilität der Versetzungen zurückzuführen.

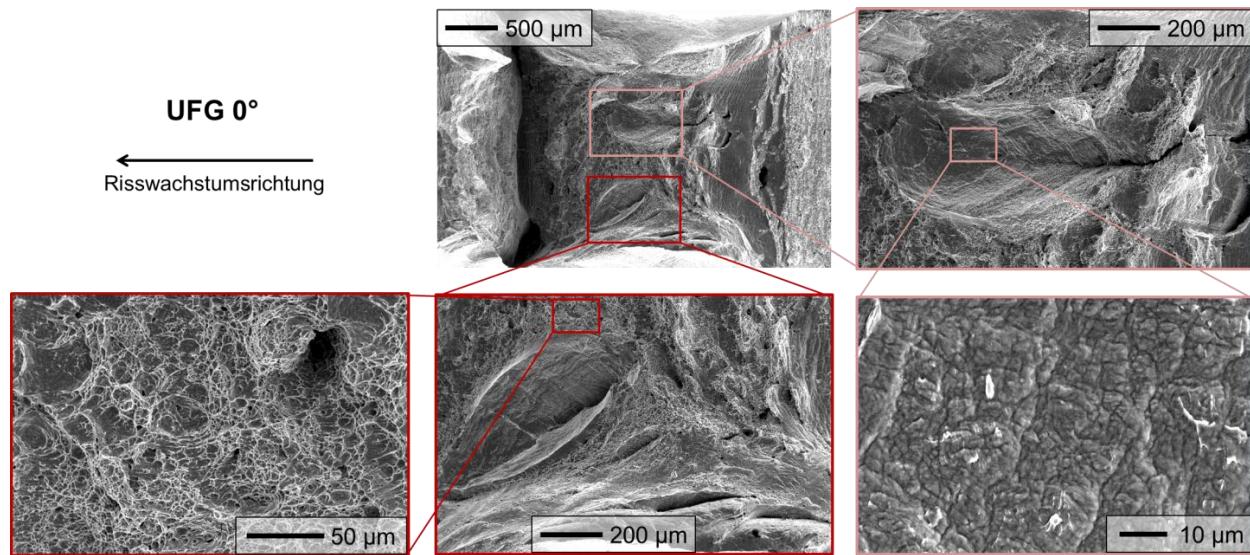


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Merkmale der Bruchfläche einer UFG 0° Probe bei einer Versuchstemperatur von -50 °C [86]

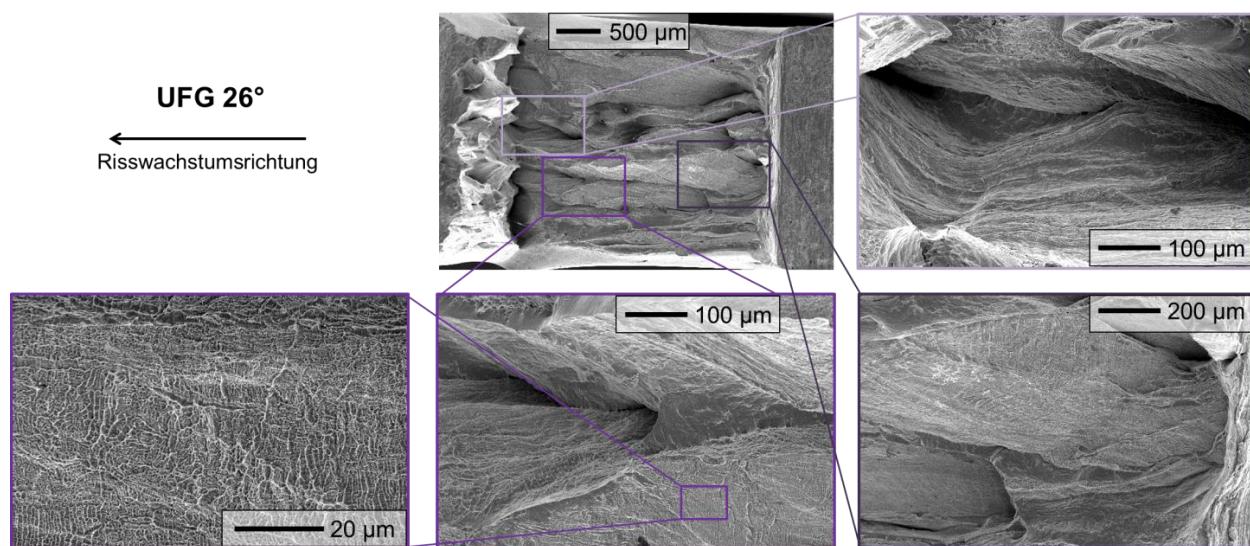


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Merkmale der Bruchfläche einer UFG 26° Probe bei einer Versuchstemperatur von -50 °C [86]

Die aufgezeigten Unterschiede zwischen den verschiedenen UFG Varianten liegen mithin im Rissausbreitungsverhalten begründet, das offenbar je nach erzwungener Hauptrichtung der Ausbreitung von unterschiedlichen Mechanismen dominiert wird. Die im EBSD und TEM sehr homogen erscheinende Mikrostruktur legt zwar grundsätzlich ein isotropes Verhalten nahe, allerdings existieren offenbar weitere mikrostrukturelle Einflussgrößen auf das Risswachstum, die mit diesen Verfahren nicht aufgelöst werden können. Insbesondere entlang der Scherebenen des ECAP

Prozesses, v.a. der des letzten Passes, werden vermutlich durch die massive Verformung Defektstrukturen induziert, die mit Rissen interagieren können. Diese können als Netze von Mikroporen vorliegen, die mechanisch geschwächte Ebenen im Material zur Folge haben und damit das Risswachstum in diesen begünstigen [85, 153, 154].

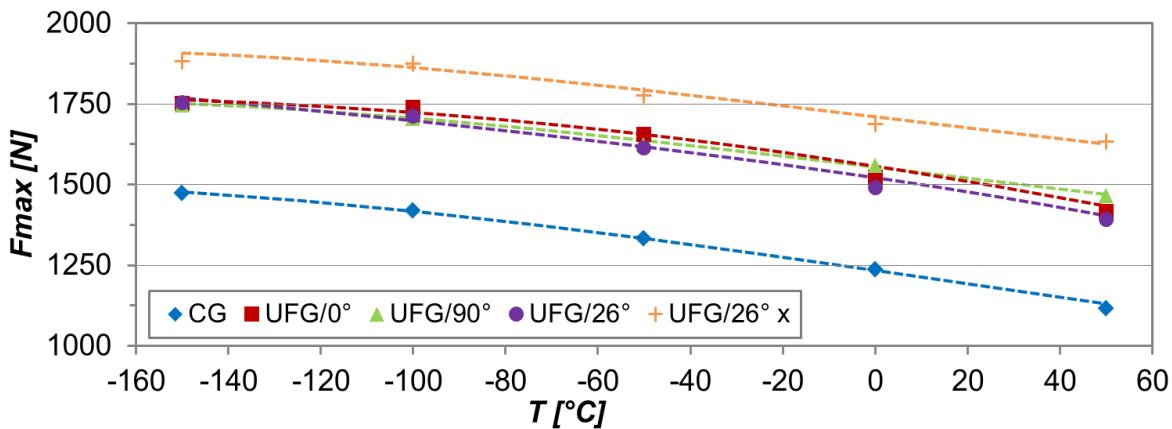


Abbildung 4.11: Maximalkraft-Temperatur Verläufe (Mittelwerte) aus den Kerbschlagbiegeversuchen entsprechend Abbildung 4.7. Probenorientierungen siehe Abbildung 4.6

Des Weiteren wurden in bruchmechanisch orientierten Versuchen an UFG IF Stahl teils deutliche Abweichungen von der unter Mode I zu erwartenden Rissausbreitungsrichtung beobachtet, die insbesondere bei nicht effizienten Routen auf elongierte Strukturen durch die Scherverformung des ECAP Prozesses zurückzuführen waren [85]. Im Fall des UFG NbZr 8E sind derartige elongierte Strukturen nur sehr schwach ausgeprägt, in Abbildung 4.12 (b) sind diese ansatzweise visualisiert, indem in der EBSD-Aufnahme Strukturen mit weniger als 10 ° Orientierungsunterschied als einzelne Körner dargestellt werden.

Eine schematische Zusammenfassung des Einflusses von gerichteten Kornstrukturen und Delaminationen auf die Rissausbreitung unter schlagartiger Beanspruchung im UFG NbZr liefert Abbildung 4.12 (a). In bestimmten Orientierungen (hier: 0 ° und 26 °x 90 °) führt die günstige Anordnung von Delaminationen zu einer Ablenkung des Risspfades, welche einen erhöhten Energieumsatz bedingen. In der 26 ° Orientierung ist die Rissausbreitung durch Spaltbruch senkrecht zu den elongierten Strukturen begünstigt. In den 90 ° orientierten Proben sind diese Einflüsse nicht zu beobachten, da der Riss frontal senkrecht durch die ECAP Scherebenen verläuft.

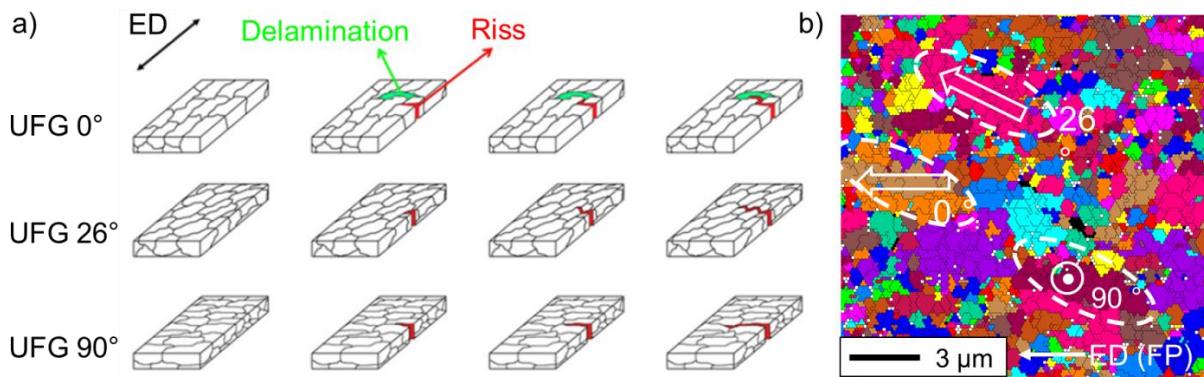


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Einflusses von Delaminationen und Spaltebenen auf die Rissausbreitung in UFG NbZr. Die EBSD Aufnahme zeigt die Orientierungen der UFG Varianten  $0^\circ$ ,  $26^\circ$  und  $90^\circ$  bezogen auf die ED. In der hier gewählten Darstellung sind LAGB dominierte Bereiche mit Orientierungsunterschieden  $< 10^\circ$  farblich als einzelne Körner zusammengefasst [86]

#### 4.4 Korrosionseigenschaften

Eine Übersicht über das elektrochemische Korrosionsverhalten von Nb-2,3Zr in salzhaltigen Umgebungsmedien ist in Abbildung 4.13 gegeben, einen Vergleich zu anderen aktuellen metallischen Implantatwerkstoffen zeigt Abbildung 4.14. Insgesamt zeigt sich keine deutliche Beeinträchtigung des Korrosionsverhaltens infolge des ECAP Prozesses. CG sowie UFG NbZr weisen eine ähnliche Charakteristik auf wie die als Referenz verwendeten Ti (cp), Ti-6Al-4V und  $Ti_{76}Nb_{24}$  Legierungen.

Beide NbZr Varianten zeigen, wie auch die Titanlegierungen ein ausgeprägt passives Verhalten bis zu einer Polarisation von +2000 mV, ohne Anzeichen von Lochfraß bzw. Transpassivität, die lediglich im Fall von  $Ni_{50,8}Ti_{49,2}$  bei etwa 300 mV beobachtet wurde. Weiterhin charakteristisch sind weiche aktiv-passiv Übergänge bei ca. +450 mV, die keine sichtbare Passivierungsschwelle in Form einer kritischen Stromdichte zeigen. Die Ruhepotentiale liegen bei rund -400 mV, die stationären Passivstromdichten zwischen  $2,5$  und  $5 \times 10^{-2}$  mA / cm $^2$  und damit auf ähnlich niedrigem Niveau wie die der Titanlegierungen. Die Abweichungen hinsichtlich der Ruhepotentiale sowie der mittels Tafelgeraden ermittelbaren Korrosionsstromdichten zwischen CG und UFG NbZr haben sich bei wiederholten Messungen als nicht signifikant herausgestellt. Die in Abbildung 4.13 gezeigten Verläufe der stromlosen Ruhepotentiale vor den Polarisationsmessungen zeigen, dass unter annähernd stationären Bedingungen gemessen wurde.

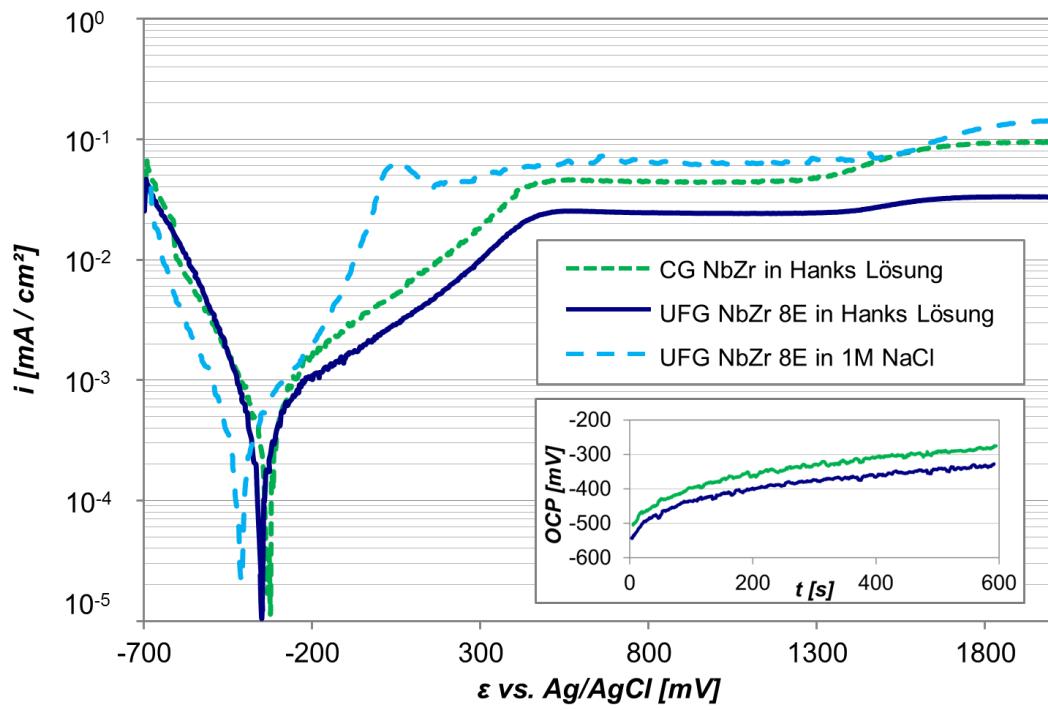


Abbildung 4.13: Quasi-stationär ( $\dot{\varepsilon} = 4 \text{ mV/s}$ ) gemessene Stromdichte-Elektrodenpotentialkurven von UFG NbZr 8E und CG NbZr in Hanks Lösung und 1 M NaCl [137]. Unten rechts: Vorab stromlos gemessene Ruhepotentiale von CG und UFG NbZr in Hanks Lösung

Trotz der deutlich höheren Ionenkonzentration zeigt UFG NbZr in 1 M NaCl Lösung nur ein geringfügig verändertes Verhalten gegenüber den Messungen in Hanks Lösung. Ähnliche Werte für die Ruhepotentiale, eine ebenfalls schwach ausgeprägte Passivierungsschwelle sowie die nur geringfügig höhere Passivstromdichte sprechen für in beiden Fällen ähnlich aufgebaute, dichte Passivschichten in NaCl und Hanks Lösung, deren Ladungsdurchtritt geschwindigkeitsbestimmend für die Korrosionsreaktion ist.

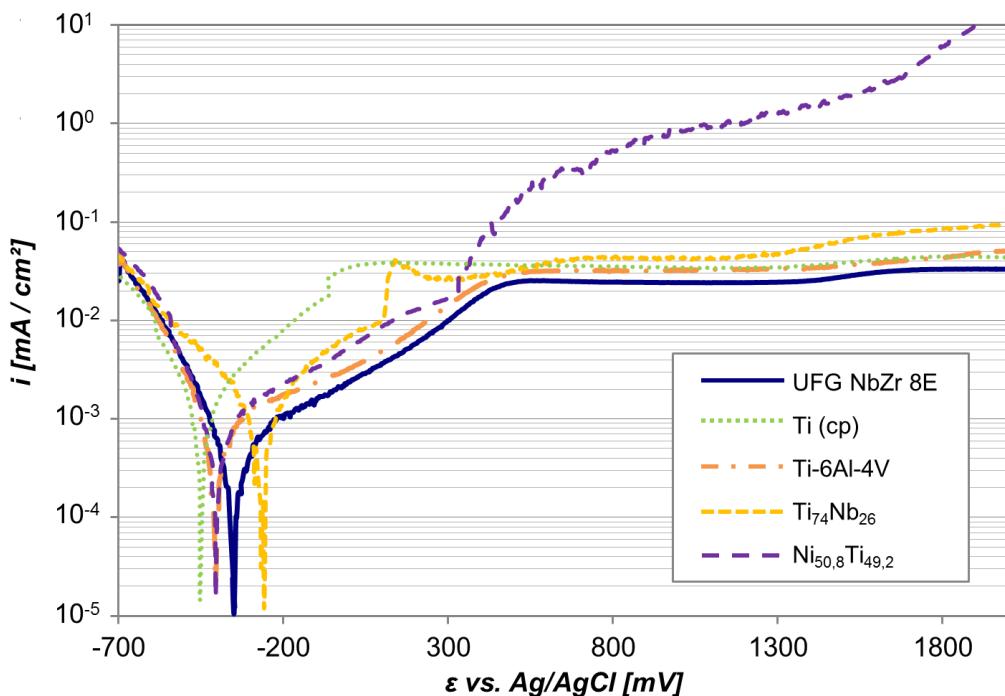


Abbildung 4.14: Quasi-stationär ( $\dot{\varepsilon} = 4 \text{ mV/s}$ ) gemessene Stromdichte-Elektrodenpotentialkurven von UFG NbZr 8E im Vergleich mit anderen metallischen Implantatwerkstoffen in Hanks Lösung, teilweise aus [137] und [155]

Während chloridhaltige Umgebungsmedien in einigen passiven Systemen, wie z.B. Aluminium, Magnesium und austenitischen Cr-Ni Stählen, zu Lochfraß führen können, sind im Implantatbereich eingesetzte Titanlegierungen diesbezüglich weitgehend unempfindlich. Weder unter in-vitro<sup>8</sup> noch unter in-vivo<sup>9</sup> Bedingungen konnten bisher Spalt- oder Lochfraßkorrosion beobachtet werden [41, 156–158]. NbZr weist diesbezüglich offenbar eine ähnlich hohe Beständigkeit auf wie Titanlegierungen, da weder die Stromdichtekurven noch mikroskopische Untersuchungen Hinweise auf einen lokalisierten Angriff aufwiesen (vgl. Abbildung 4.13). Während reines Niob durch eine dichte und stabile  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Passivschicht selbst in aggressiven Umgebungsmedien beständig ist [159, 160], wird diese durch das Zulegieren von Zirkonium, das in Reinform ebenfalls sehr korrosionsbeständig ist, nicht wesentlich beeinträchtigt.

Das Korrosionsverhalten von UFG Werkstoffen wurde in der Literatur bislang nur vereinzelt beschrieben. Im Allgemeinen wird für den Fall der aktiven Korrosion von einem makroskopisch gleichmäßigeren Angriff als im CG Zustand ausgegangen. Dies ist zum einen durch den wesentlich höheren Flächenanteil von Korngrenzen

<sup>8</sup> außerhalb des lebenden Organismus in künstlicher Umgebung

<sup>9</sup> innerhalb des lebenden Organismus

bedingt, die als Gitterstörungen bevorzugte Stellen für die Metallauflösung darstellen. Darüber hinaus wird durch den SPD Prozess eine homogenere Verteilung von Verunreinigungen erreicht, deren lokale Konzentration im CG Material ebenfalls zu einem lokalisierten Angriff führen kann [161–164].

Der Einfluss einer UFG Mikrostruktur auf die Korrosionseigenschaften in passiven Werkstoffen ist bislang nicht eindeutig geklärt, allerdings existieren vereinzelte Ansätze. Potentiostatische Untersuchungen an UFG Titan (kommerzielle Reinheit, cp) in simulierter Körperflüssigkeit zeigten gegenüber dem grobkörnigen Zustand deutlich reduzierte Stromdichten, was durch einen verbesserten Aufbau der Passivschicht an der UFG Grenzfläche erklärt wurde [165]. Untersuchungen unter deutlich kritischeren Bedingungen in verschiedenen konzentrierten HCl und  $H_2SO_4$  Lösungen zeigten ebenfalls positive Effekte der UFG Mikrostruktur auf die Korrosionsbeständigkeit des Titan (cp) [166]. Allerdings waren die dort beobachteten Effekte deutlich geringer ausgeprägt als in der vorgenannten Studie.

Die Untersuchungen an NbZr im Rahmen dieser Arbeit haben bei der UFG Struktur eine ebenfalls nur geringfügige Verbesserung in Form einer gegenüber dem CG Zustand leicht reduzierten Passivstromdichte in Hanks Lösung ergeben (Abbildung 4.13). Dies deutet auf eine leicht verbesserte Struktur der Passivschicht hin, die etwa aus einer homogeneren Verteilung von Verunreinigungen resultieren könnte, welche potentielle Störstellen in der Passivschicht darstellen.

Ein leicht erhöhter Polarisationswiderstand der UFG Struktur wurde auch im Rahmen einer Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) Studie an Titan (cp) festgestellt [167], was ebenfalls für eine Modifikation der Passivschicht spricht. Allerdings konnten EIS Messungen an UFG und CG NbZr ebenfalls nur marginale Unterschiede bezüglich der Eigenschaften der jeweiligen Passivschichten aufzeigen, die hinsichtlich des elektrischen Ersatzschaubildes mit denen von Titanlegierungen weitgehend übereinstimmen (vgl. Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2 im Anhang und [9, 168, 169]).

Neben den verschiedenen Salzionen können in menschlichen Körperflüssigkeiten vorhandene Serum-Proteine einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von metallischen Implantaten ausüben. Je nach Art der Proteine und des metallischen Werkstoffs kann dabei durch vermehrte Proteinadsorption die Korrosionskinetik gehemmt werden oder durch die Bildung von Metallkomplexen eine erhöhte Metallauflösung stattfinden [170].

Während das Korrosionsverhalten etwa von Kobalt, Chrom und Nickel durch die Gegenwart der Serum-Proteine Albumin und Fibrinogen teils deutlich beeinträchtigt wurde, haben Clark und Williams [101] keinen Einfluss dieser Proteine auf die Korrosion der passiven Systeme Aluminium und Titan festgestellt. Cheng und Roscoe berichten bereits bei einer sehr geringen Konzentration von Serum Albumin von einer kathodischen Verschiebung des Ruhepotentials bei dem von ihnen untersuchten Titan (cp) [103].

Wie Abbildung 4.15 zeigt, ist für UFG NbZr keine Veränderung des Korrosionsverhaltens zwischen Versuchen in Phosphatpufferlösung (PBS) und solchen mit zusätzlich gelöstem Bovine Serum Albumin (BSA) zu erkennen. Letzteres wurde verwendet, da es sich um das mengenmäßig häufigste globuläre Serum-Protein handelt. Für eine generelle Aussage zur Korrosionsanfälligkeit von NbZr in proteinhaltigen Medien sind weitergehende systematische Untersuchungen mit weiteren Proteinen und höheren Gehalten erforderlich.

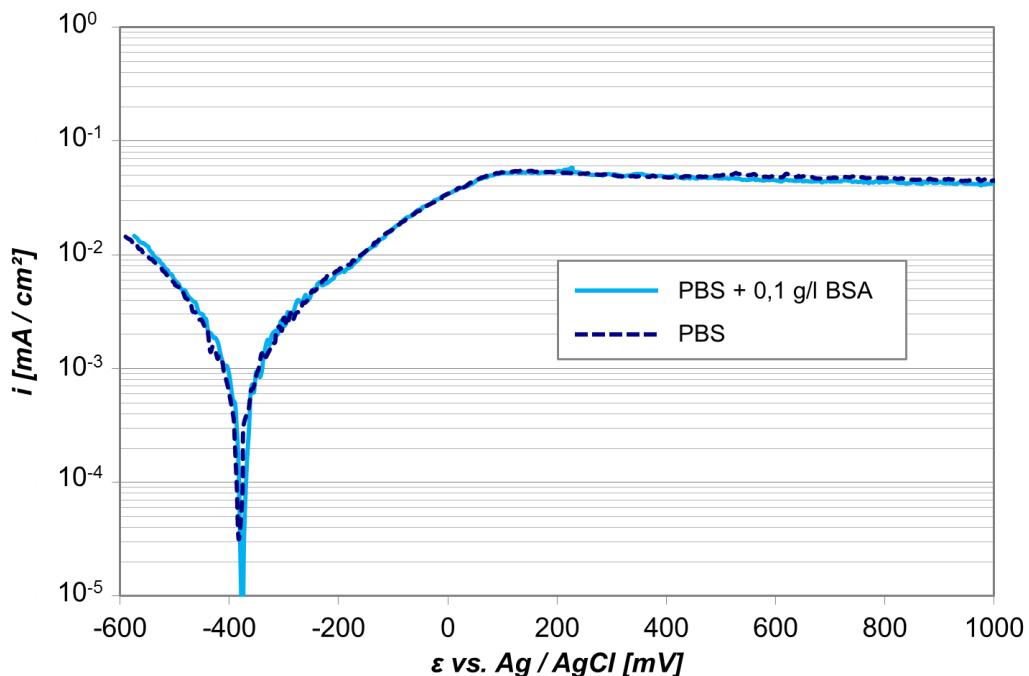


Abbildung 4.15: Quasi-stationär gemessene Stromdichte-Elektroden-potentialkurven von UFG NbZr 8E in Phosphatpufferlösung (PBS) mit und ohne Bovine Serum Albumin (beide  $\text{pH} = 7$ )

Alle bisher gezeigten Stromdichtekurven wurden in etwa neutralen Medien ( $\text{pH} \approx 7$ ) aufgenommen, was dem im menschlichen Körper vorherrschenden pH-Wert etwa entspricht ( $\text{pH} \approx 7,4$  im Blut,  $\text{pH} \approx 6,9$  im Muskelgewebe,  $\text{pH} \approx 6,5 \dots 7,5$  im Speichel). Wenngleich starke Säuren mit Ausnahme der Magensaftes ( $\text{pH} \approx 1 \dots 4$ )

nicht auftreten, wurden bei Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens auch starke Säuren und Laugen verwendet, um die Einsatzgrenzen des NbZr auch außerhalb des menschlichen Körpers beurteilen zu können.

Abbildung 4.16 zeigt, dass eine Variation des pH-Wertes zwischen 4 und 9 keine deutlichen Auswirkungen auf die Lage der Stromdichtekurven hat. Bei stärker alkalischen bzw. sauren Lösungen tritt eine Verschiebung des Ruhepotentials in kathodischer bzw. anodischer Richtung auf, allerdings ist diese erst bei einem pH-Wert von 0 deutlich ausgeprägt. Eine Schädigung der Passivschicht trat jedoch selbst unter diesen Bedingungen nicht auf, da sämtliche Kurven eine näherungsweise konstante Passivstromdichte im Bereich bis +2000 mV aufweisen.

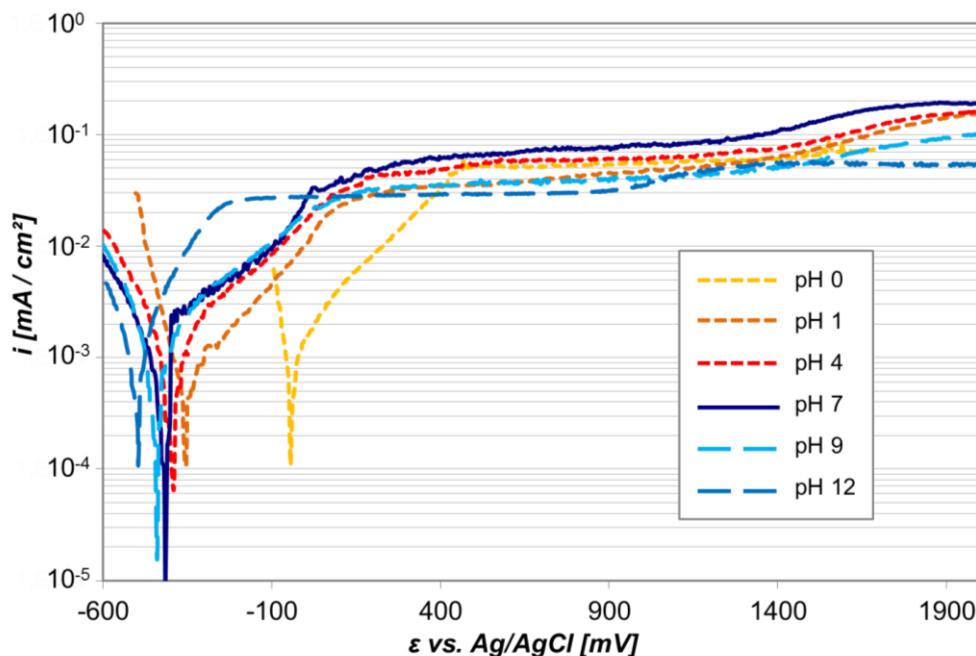


Abbildung 4.16: Quasi-stationär gemessene Stromdichte-Elektrodenpotentialkurven von UFG NbZr 8E in 0,9 % NaCl Lösung mit verschiedenen pH-Werten durch Zugabe von HCl bzw. NaOH (beide konzentriert)

## 4.5 Ermüdungseigenschaften

### 4.5.1 LCF Bereich

Bei dehnungsgeregelter Ermüdung im LCF Bereich zeigen die drei untersuchten UFG NbZr Varianten gleichermaßen ein äußerst stabiles Verhalten (Abbildung 4.17). Bei geringeren Dehnungsamplituden resultiert eine über den gesamten Lebensdauerbereich annähernd konstante Spannungsantwort. Erst bei hohen Dehnungsamplituden  $\geq 0,5\%$  (bei 8E: 0,7%) tritt eine leichte Wechselentfestigung auf. Da von Niendorf et al. [63] kein dehnratensensitives LCF Verhalten für UFG NbZr 16E festgestellt worden ist, wurden alle LCF Versuche bei einer konstanten Dehnrate von  $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  durchgeführt und Dehnrateneffekte nicht systematisch untersucht.

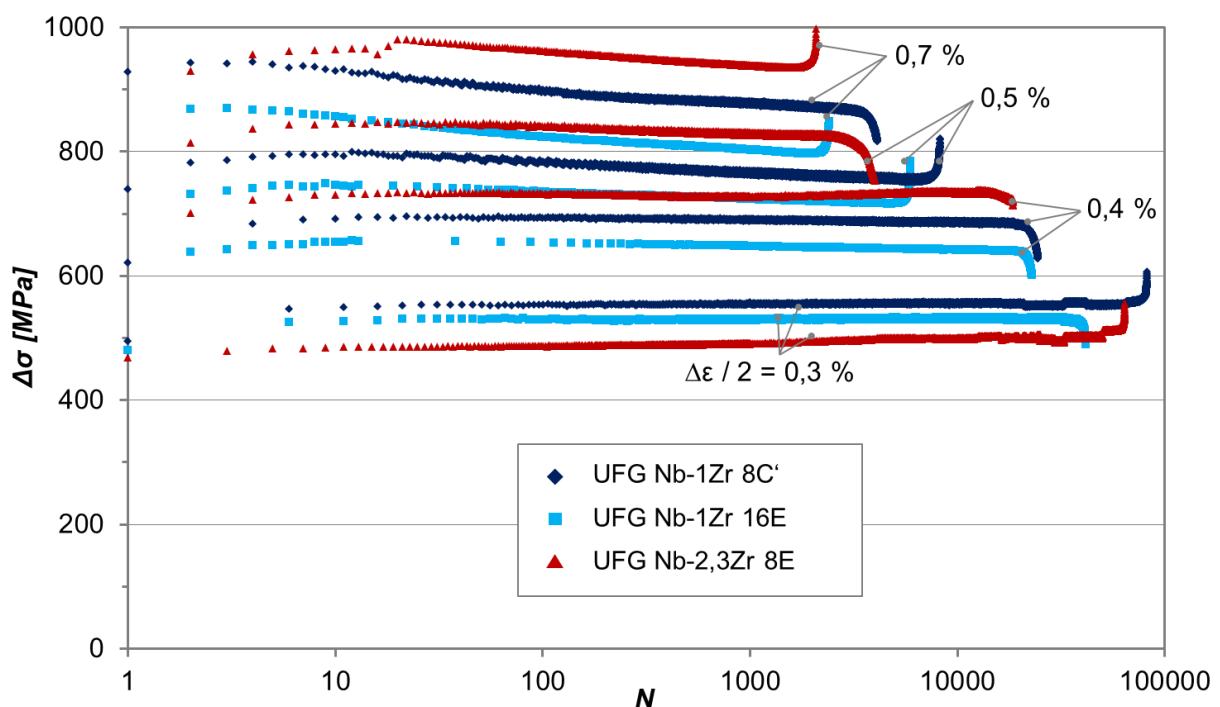


Abbildung 4.17: Wechselverformungskurven ermittelt an drei verschiedenen UFG NbZr Materialien bei unterschiedlichen Gesamtdehnungsamplituden, teilweise aus [139] und [63]

Im Vergleich der beiden Nb-1Zr Varianten weist das 8C' Material um 5 – 10 % höhere Spannungsschwingbreiten bei gleichzeitig verlängerten Lebensdauern gegenüber dem 16E Material auf. Der Grund hierfür liegt zum einen in einer etwas höheren monotonen Festigkeit (vgl. Abbildung 4.5) und einer daraus resultierend

geringeren plastischen Dehnungsschwingbreite (Abbildung 4.18 b und [139]). Des Weiteren ist Niob durch eine ausgeprägte elastische Anisotropie gekennzeichnet [171], so dass selbst geringe Texturunterschiede zu abweichenden Elastizitätsmoduln führen (Abbildung 4.4, die IPF Nr. 1 entsprechen der Belastungsrichtung beim LCF). Diese Abweichungen konnten auch im Vergleich der elastischen Bereiche der Spannung-Dehnung-Hysteresen bestätigt werden (Abbildung 4.18 a).

Die UFG Nb-2,3Zr 8E Variante zeigt bei einer Dehnungsamplitude von 0,3 % eine geringere, bei allen höheren Amplituden eine deutlich höhere Spannungsschwingbreite. Dieses Verhalten ist ebenfalls durch einen geringeren E-Modul und eine nochmals deutlich höhere monotone Festigkeit dieser Variante erklärt (Abbildung 4.18 a und Abbildung 4.5).

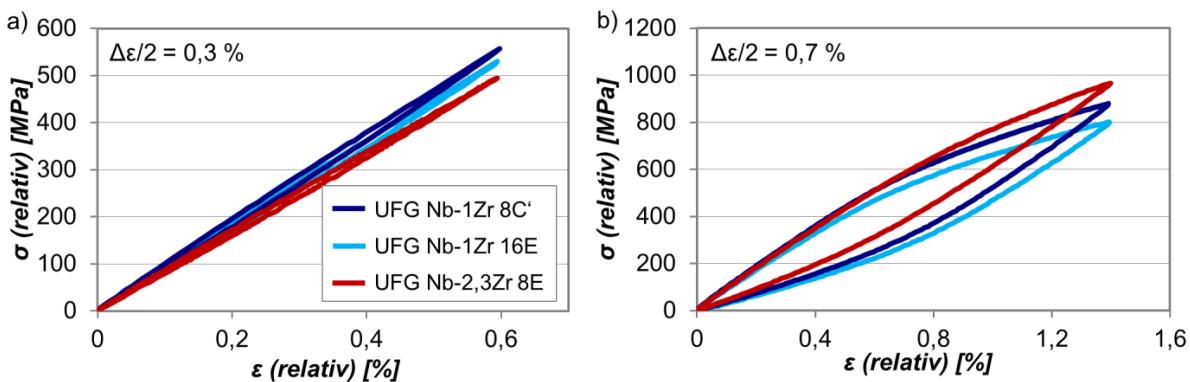


Abbildung 4.18: Relativ aufgetragene Sättigungshysteresekurven der drei UFG NbZr Varianten bei halber Lebensdauer und a)  $\Delta\epsilon/2 = 0,3 \%$  und b)  $\Delta\epsilon/2 = 0,7 \%$ , z. T. aus [139]

Die ausgeprägte zyklische Stabilität kann auf die mikrostrukturelle Charakteristik des UFG NbZr zurückgeführt werden. Bei zyklischer plastischer Verformung ist hauptsächlich zwischen zwei möglichen mikrostrukturellen Mechanismen zu unterscheiden, die auch in überlagerter Form auftreten können: Eine Wechselverfestigung, wie z.B. ausgeprägt in UFG Aluminium beobachtet [59] resultiert aus einer Erhöhung der Versetzungsichte in einer anfangs versetzungssarmen Mikrostruktur. Diese tritt daher hauptsächlich während der ersten Belastungszyklen auf. Im Falle des UFG NbZr ist bereits infolge des ECAP Prozesses eine initial hohe Versetzungsichte vorhanden, so dass keine nennenswerte zusätzliche Wechselverfestigung auftritt. Dieser Aspekt ist in Abschnitt 4.5.3 ausführlich diskutiert.

Daneben kann es im Fall von instabilen Mikrostrukturen zu einer Wechselentfestigung durch eine Umlagerung von Korngrenzen und daraus resultierende Vergrößerung kommen. Bei UFG Werkstoffen wurden diesbezüglich als kritische Einflussgrößen die Art der inneren Grenzflächen und die Präsenz stabilisierender Legierungselemente oder Verunreinigungen identifiziert. Während hochreine UFG Werkstoffe sowie solche mit LAGB dominierten Mikrostrukturen zur Wechselentfestigung neigen, weisen tendenziell zyklisch stabile Strukturen technischen Reinheitsgrad und einen hohen Anteil an HAGB auf [19, 20]. Für den Fall des UFG IF Stahls konnten Niendorf et al. [83] deutlich die ermüdungsbedingte Schädigung der LAGB dominierten Mikrostruktur der Route 4C zeigen, während die HAGB dominierte Mikrostruktur der Route 4E nach der Ermüdung unverändert blieb. Im Fall des UFG NbZr 8E zeigten sich selbst bei den höchsten untersuchten Dehnungsamplituden keine mikrostrukturellen Veränderungen infolge der Ermüdung (Abbildung 4.19). Insbesondere die durchschnittliche Korngröße und die Verteilung der Orientierungsunterschiede blieben nahezu gleich. Für die die 8C' und 16E Varianten wurde dieses Verhalten in [139] und [63] gezeigt. Die zyklische Stabilität der Mikrostrukturen ist dabei in allen drei untersuchten UFG NbZr Varianten durch den gleichermaßen hohen Anteil an HAGB erklärt.

Auch höher auflösende Untersuchungen mittels TEM vor und nach der LCF Ermüdung lieferten keine Hinweise auf ermüdungsinduzierte Veränderungen der Mikrostruktur (Abbildung 4.20). Für beide Zustände sind sehr feine Körner mit schwach definierten Konturen und einer Vielzahl an Substrukturen und Versetzungen charakteristisch. Insbesondere eine Vergrößerung, die vielfach in kfz UFG Werkstoffen infolge dehnungsgeregelter Ermüdung bei RT beobachtet worden ist [59, 172, 173], tritt im Falle des UFG NbZr 8E nicht auf.

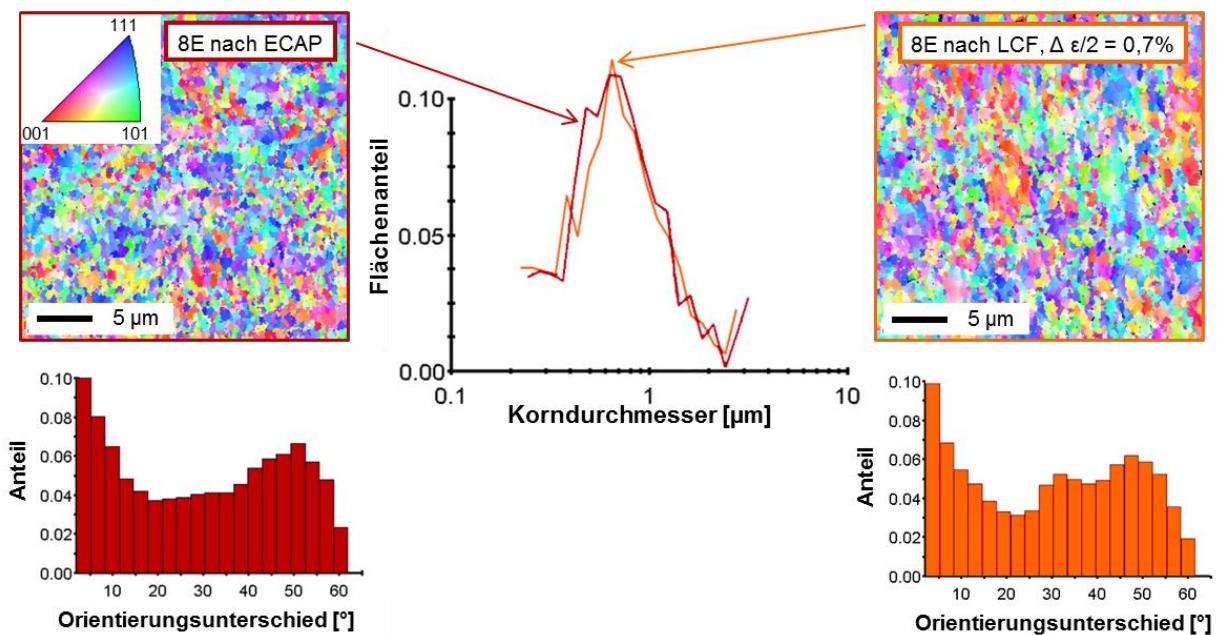


Abbildung 4.19: Vergleich der Mikrostruktur von UFG NbZr 8E vor und nach der LCF Ermüdung bei  $\Delta\epsilon/2 = 0,7\%$  mittels EBSD

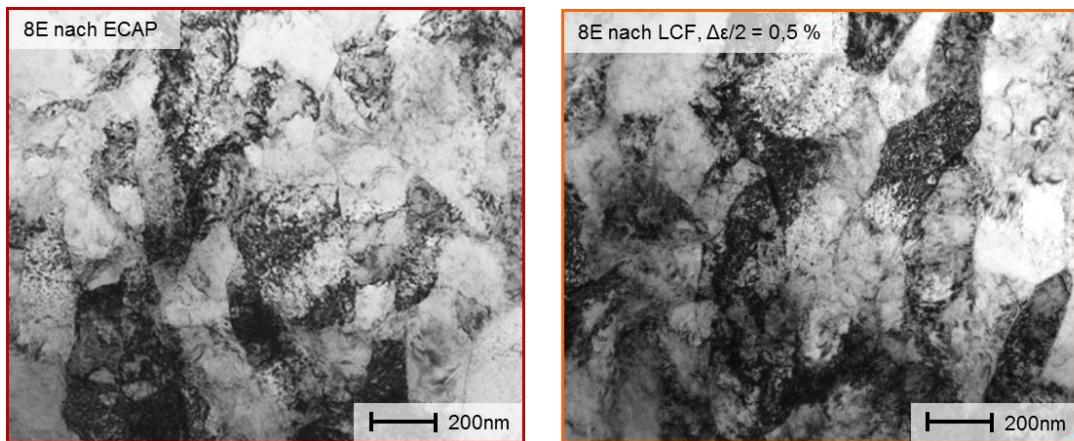


Abbildung 4.20: Vergleich der Mikrostruktur von UFG NbZr 8E vor und nach der LCF Ermüdung bei  $\Delta\epsilon/2 = 0,5\%$  mittels TEM, teilweise aus [174]

Die Entstehung von makroskopischen Scherbändern wurde bei der LCF Ermüdung von kfz UFG Werkstoffen, insbesondere bei Kupfer und Aluminium, beobachtet und als wesentlicher Schädigungsmechanismus identifiziert [175–177]. Im UFG NbZr gibt es, wie auch im UFG IF Stahl, keine Hinweise auf die Ausbildung derartiger Strukturen. Weder eine damit einhergehende Aufrauhung der Oberfläche wurde beobachtet, noch haben EBSD und TEM Untersuchungen dafür charakteristische Strukturen gezeigt.

Die in Abbildung 4.21 dargestellten Spannung-Dehnung-Hysteresen im Sättigungsbereich zeigen näherungsweise Masing Verhalten. Dieses ist ein weiterer Hinweis auf die ausgeprägte Stabilität der UFG Struktur gegenüber ermüdungsinduzierter Veränderung, da unabhängig von der Höhe der Belastung in Einstufentests jeweils die gleiche Mikrostruktur resultiert. Ein Grund dafür dürfte die feine Kornstruktur sein, die im Gegensatz zu CG Strukturen eine Ausbildung von makroskopisch wirksamen Versetzungsnetzwerken verhindert [57].

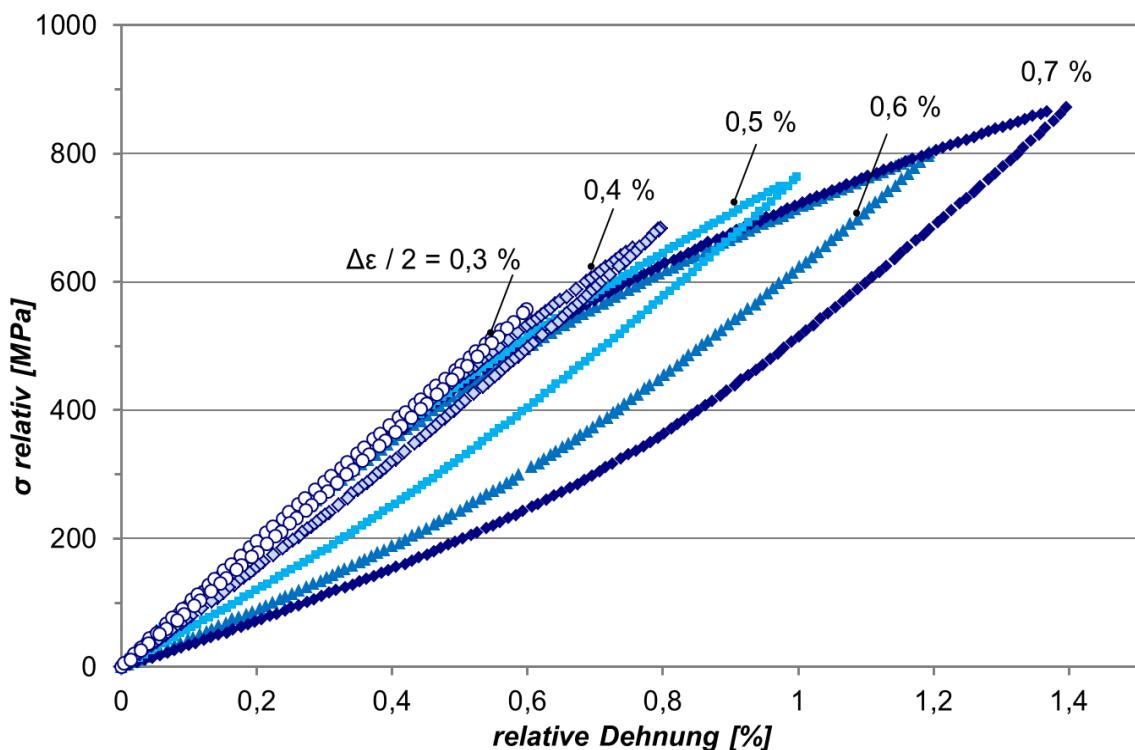


Abbildung 4.21: Spannung-Dehnung-Hysteresen ermittelt an UFG NbZr 8C' bei verschiedenen Gesamtdehnungssamplituden und jeweils halber Lebensdauer

#### Vergleich mit CG NbZr

Nach Mughrabi et al. [178] sind UFG Werkstoffe im HCF-Bereich aufgrund der gesteigerten monotonen Festigkeit ihren CG Pendants überlegen, während im LCF Bereich die duktileren CG Werkstoffe höhere Lebensdauern bei gleicher Dehnungsspannung zeigen. Dieses Verhalten resultiert in einem Überkreuzen der Gesamtdehnungswöhlerlinien für den UFG und CG Zustand und gilt für die meisten UFG Werkstoffe, so auch für den dem UFG NbZr hinsichtlich Gitterstruktur, Mikrostruktur und monotonem Spannung-Dehnung Verhalten sehr ähnlichen UFG IF-Stahl [57, 179].

Der Vergleich von UFG und CG NbZr (Abbildung 4.22) zeigt allerdings eine deutliche Überlegenheit des UFG Zustandes im LCF Bereich. Auf allen Dehnungsniveaus ist eine signifikant höhere Spannungsantwort zu verzeichnen, gemeinsam mit einer jeweils deutlich gesteigerten Lebensdauer. Die Auftragung im Dehnungs-Wöhlerdiagramm (Abbildung 4.23) verdeutlicht dieses vor dem Literaturhintergrund ungewöhnliche Verhalten.

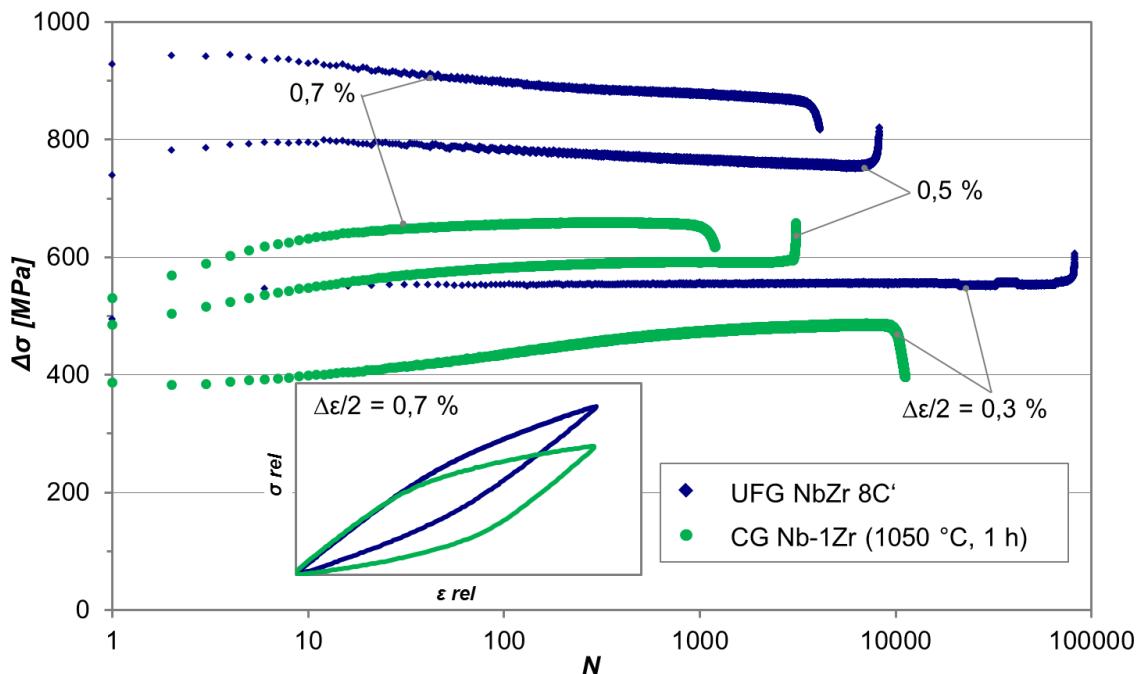


Abbildung 4.22: Vergleich der Wechselverformungskurven ermittelt an UFG NbZr 8C' und grobkörnig geglättetem Nb-1Zr sowie Spannungs-Dehnungs-Hysteresen bei halber Lebensdauer

Für den Vergleich von UFG und CG NbZr wurde UFG Material bei 1050 °C für eine Stunde grobgeglüht, um ein möglichst duktile rekristallisierte, versetzungsarme Gefüge einzustellen (vgl. Abschnitt 4.5.3). Das generell duktile Verhalten dieses Werkstoffzustands spiegelt sich auch in der anfänglichen Wechselverfestigung wider. Dennoch weist der UFG Zustand im untersuchten Bereich ein überlegenes LCF Verhalten auf, welches offenbar aus dem ebenfalls unüblich hohen monotonen Verformungsvermögen resultiert, das in Abhängigkeit der ECAP-Route im NbZr erreichbar ist (Abbildung 4.5). In Anbetracht der relativ hohen Versetzungsdichte scheinen im UFG NbZr demnach neben der Versetzungsbewegung zusätzliche Verformungsmechanismen, wie etwa Korngrenzgleiten aufzutreten, was auch für andere UFG Materialien angenommen wird [16, 180].

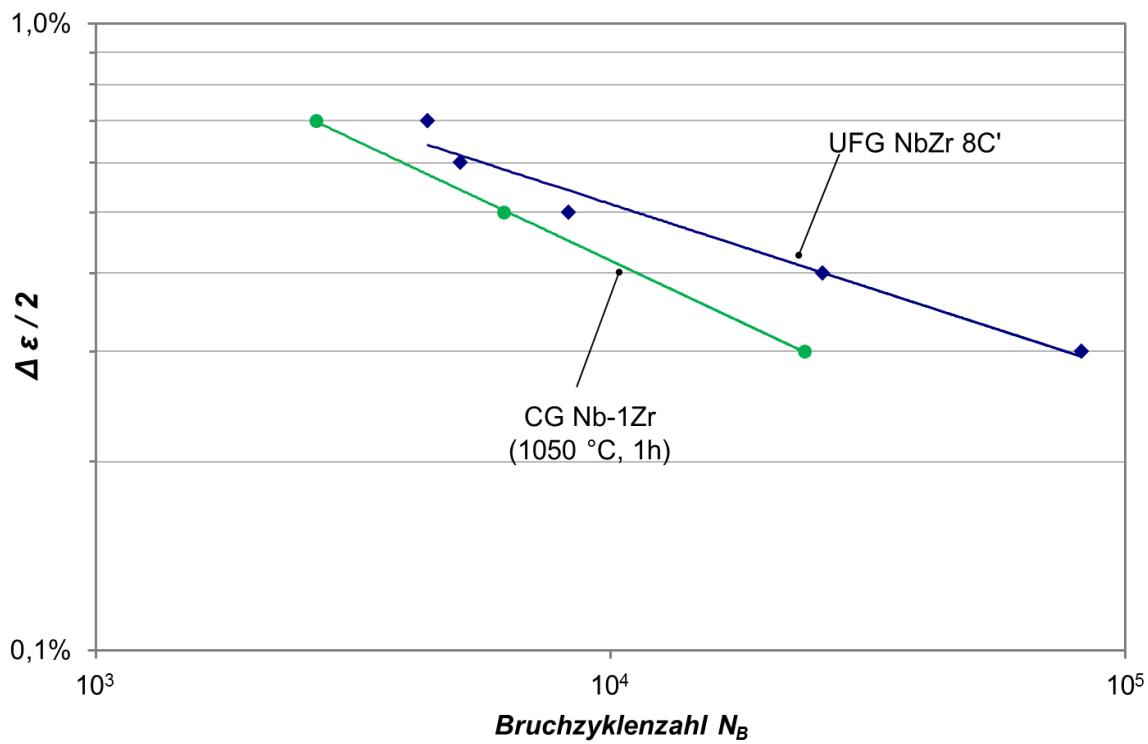


Abbildung 4.23: Dehnungs-Wöhlerdiagramm zum Vergleich von UFG NbZr und grobkörnig geglühtem NbZr im Zeitfestigkeitsbereich

#### Einfluss eines korrosiven Mediums

Um den Einfluss einer salzhaltigen Lösung auf das LCF Verhalten von UFG NbZr zu charakterisieren, wurden potentiostatische Stromdichtemessungen an LCF Proben jeweils im unbelasteten Zustand und unter zyklischer plastischer Verformung durchgeführt. Um möglichst kritische Bedingungen einzustellen, wurde eine gegenüber simulierter Körperflüssigkeit deutlich höher konzentrierte 1 M NaCl Lösung, sowie eine für Körperimplantate relativ hohe Belastungsfrequenz von 1 Hz verwendet.

Abbildung 4.24 zeigt, dass beide Belastungszustände zu annähernd gleichen Kurvenverläufen führen, also ähnliche relative Stromdichten im lastfreien Zustand und unter LCF Belastung erreicht werden. Letztere kann insofern kritisch für einen korrosiven Angriff sein, als durch die wiederkehrende plastische Verformung die schützende Passivschicht lokal an Gleitstufen zerstört werden kann (vgl. Abschnitt 2.5). Tritt an den freigelegten aktiven Bereichen anodische Auflösung auf, so geht dies mit einer erhöhten Stromdichte einher und ist insbesondere dann kritisch, wenn eine Repassivierung nicht ausreichend schnell erfolgt [95].

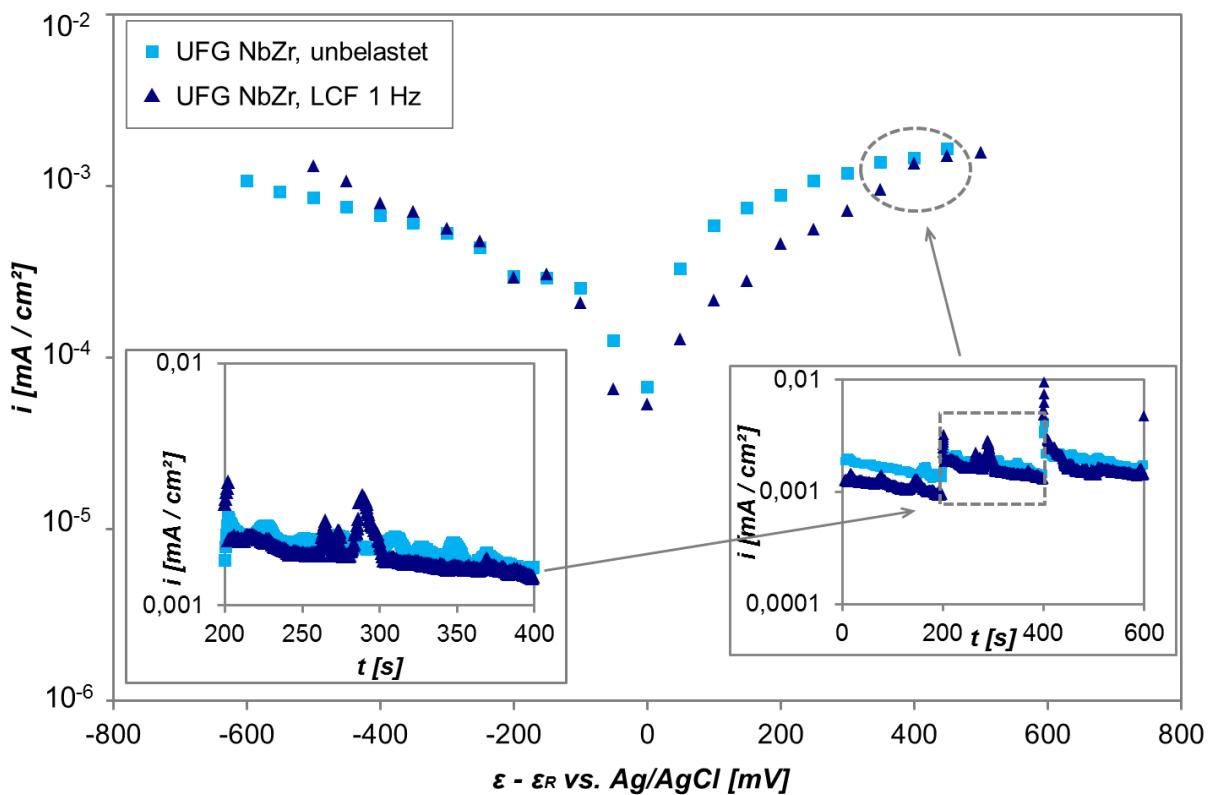


Abbildung 4.24: Potentiostatisch gemessene Stromdichte-Elektrodenpotential-Kurven an einer UFG NbZr 8E Ermüdungsprobe, gemessen im unbelasteten Zustand und bei überlagerter LCF Beanspruchung bei 1 Hz mit  $R = 0,1$ ;  $d\epsilon/dt = 0,017 \text{ s}^{-1}$  und  $\epsilon_{max} = 0,9\%$  in 1 M NaCl-Lösung. Die gezeigten Datenpunkte entsprechen den Mittelwerten aus 200 s Messzeit je Potentialstufe.

In den exemplarisch gezeigten Stromdichte-Zeit Verläufen in Abbildung 4.24 sind für den LCF belasteten Fall vereinzelte Ausschläge mit anschließendem Abfall zu erkennen, die diesen Aktivierungs-Repassivierungs-Mechanismus abbilden. Dass sich im Mittel dennoch keine erhöhte Stromdichte gegenüber dem unbelasteten Zustand ergibt, resultiert zum einen aus einer sehr schnellen Repassivierungskinetik, erkennbar an dem steilen Abfall der Stromdichte-Zeit Kurve, die ein schnelles Ausheilen der Passivschicht bewirkt. Zum anderen trat eine nennenswerte Aktivierung nur sehr selten auf. Insgesamt ist eine Beschleunigung der Korrosion durch die aufgeprägte LCF Belastung nicht gegeben.

#### 4.5.2 HCF Bereich

##### *Ermittlung der Dauerfestigkeit*

Für eine Abschätzung der Dauerfestigkeit von UFG NbZr wurden Laststeigerungsversuche in Kombination mit in-situ Mikroskopie durchgeführt, bei denen ausgehend von einer unkritischen Spannungsamplitude (250 MPa) diese nach jeweils  $10^5$  Zyklen um ein Inkrement von 10 MPa erhöht wurde (vgl. Abschnitt 0). Vor der jeweiligen Lasterhöhung wurden im lastfreien Zustand mikroskopische Aufnahmen der Messlänge aufgenommen, so dass mittels digitaler Bildkorrelation die Entwicklung lokaler plastischer Verformungen verfolgt werden konnte.

Abbildung 4.25 zeigt die Dehnungsentwicklung einer Probe auf den letzten drei Laststufen, bevor diese nach weiteren 27.000 Zyklen versagte. Die Aufnahmen a) und b) weisen bereits plastische Dehnungen auf, die verstärkt am linken Bildrand auftraten, mit maximal 0,1 % allerdings eher gering ausfielen. Auf dem Lastniveau von 290 MPa (c und d) traten deutliche Felder lokaler Dehnungskonzentration in Erscheinung, die auch den Ort des späteren Versagens umfassten (1 in Abbildung 4.25 c).

Laststeigerungsversuche sind ein gängiges Verfahren zur Abschätzung der Dauerfestigkeit. Grundlegende Annahme ist dabei, dass die Dauerfestigkeit überschritten wird, sobald signifikante plastische Verformung auftritt. Als Kriterien dafür dienen entweder direkt eine Öffnung der Spannung-Dehnung-Hysterese oder die Veränderung damit einhergehender physikalischer Größen wie der Temperatur oder des elektrischen Widerstands [181–184]. Letztere Effekte beruhen auf der Energiedissipation infolge der zyklischen plastischen Verformung. Das Einsetzen eines exponentiellen Anstiegs der entsprechenden Größen über der Zeit dient dabei als Schätzwert für die Dauerfestigkeit.

Die optische Aufnahme von plastischen Dehnungsverteilungen mittels DIC bietet konventionellen Verfahren gegenüber den Vorteil, dass eine berührungslose Messung erfolgt, die zudem potentiell Rückschlüsse auf den Ort und damit auf mikrostrukturelle Ursachen für eine Schädigung zulässt. Für den Bereich hoher zyklischer plastischer Dehnungen wurde dieses Verfahren bereits erfolgreich angewendet um an UFG IF Stahl in einem frühen Stadium der Ermüdung den Ort der späteren Rissinitiierung zu detektieren und vor dem Versagen mikrostrukturell zu charakterisieren [185].

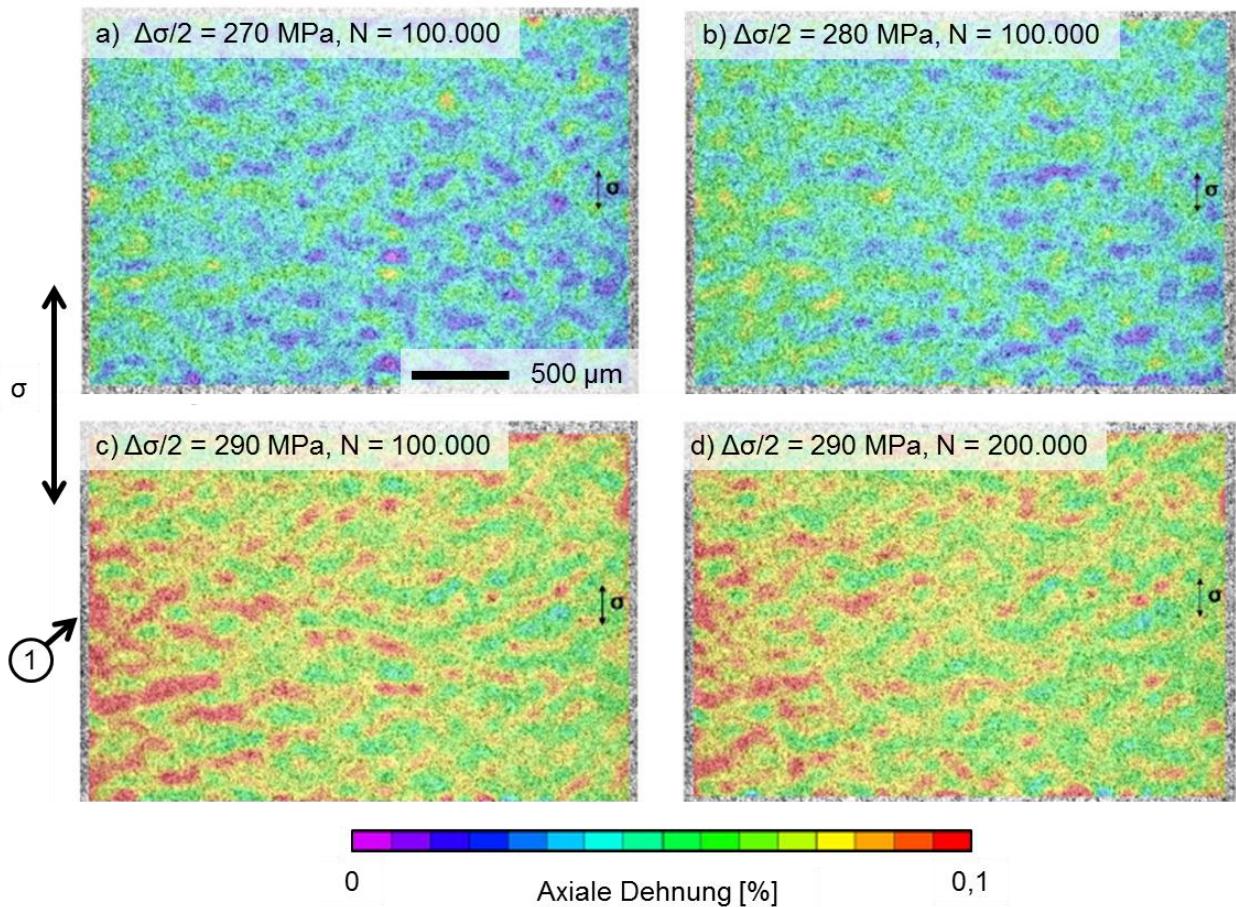
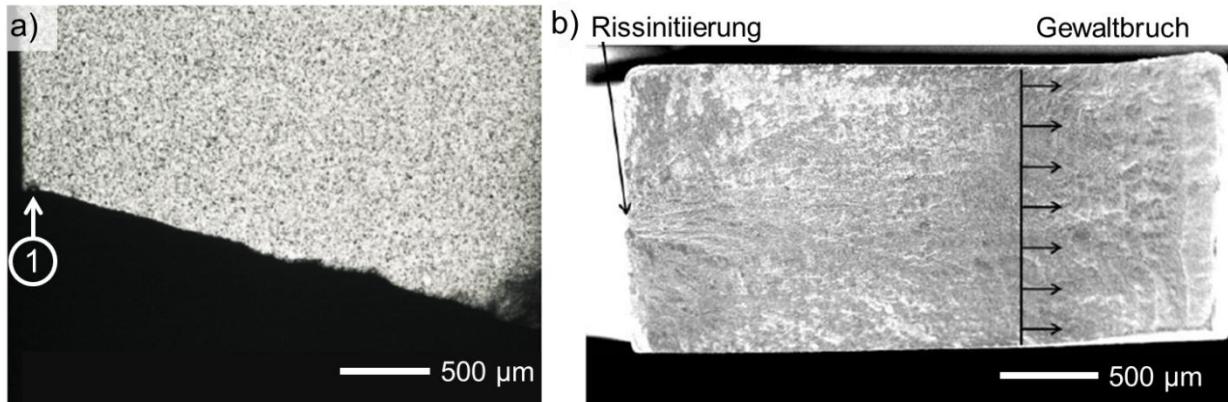


Abbildung 4.25: Dehnungsverteilung in der Messlänge einer UFG NbZr 8E R20 Probe ermittelt im lastfeinen Zustand nach unterschiedlichen Belastungen im Laststeigerungs-versuch. (1) verweist auf den Ort der späteren Rissinitiierung

Im Fall der HCF Ermüdung von UFG NbZr war eine genaue Prognose des Versagensortes nicht möglich, da im Gegensatz zur LCF Ermüdung anstelle einer dominanten Dehnungslokalisierung mehrere verteilte Bereiche mit jeweils relativ schwacher plastischer Verformung auftraten. Eine Vorhersage für das Lastniveau und die Probenseite der Rissinitiierung war damit dennoch frühzeitig möglich. Dieses Ergebnis ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da die Rissinitiierung gem. Abbildung 4.26 (b) nicht an den dafür geometrisch prädestinierten Kanten sondern in der Mitte der Probenflanke erfolgte und damit für das DIC System nicht direkt sichtbar war.

Da die Probenflanken sorgfältig präpariert worden waren und damit geometrische Kerben weitgehend ausgeschlossen wurden, liegen mikrostrukturelle Ursachen für die Rissinitiierung an dieser Stelle nahe. Um lokale Auffälligkeiten in der Mikrostruktur zu detektieren wurden mehrere EBSD Untersuchungen in direkter Umgebung der Rissflanke durchgeführt. Die meisten Aufnahmen zeigten homogene

durch HAGB dominierte Strukturen ohne Texturen oder Vorzugsausrichtungen der Körner, ähnlich den Aufnahmen in Abbildung 4.19. Vereinzelte Messungen wiesen hingegen LAGB dominierte Strukturen auf, wie in Abbildung 4.27 (a) ersichtlich.



*Abbildung 4.26: a) Rissflanke der HCF-Probe des LIT (Abbildung 4.25) und b) zugehörige Bruchfläche, jeweils mit dem Ort der Rissinitiierung*

Werden LAGB dominierte Bereiche mit Orientierungsunterschieden von weniger als  $10^\circ$  zusammengefasst und als einzelne Körner dargestellt (Abbildung 4.27 b), so ergeben sich Strukturgrößen, die mit  $3 - 5 \mu\text{m}$  deutlich oberhalb der ansonsten maximal auftretenden  $1 - 2 \mu\text{m}$  Durchmesser einzelner Körner liegen.

Niendorf et al. [185] konnten zeigen, dass gröbere Körner bevorzugte Orte für Schädigungsakkumulation durch vergleichsweise intensive Versetzungsbewegung und damit für die Rissinitiierung in UFG Mikrostrukturen darstellen. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich benachbarte, lediglich durch LAGB getrennte Körner in diesem Zusammenhang wie einzelne gröbere Körner verhalten [83]. Die bevorzugte Rissinitiierung an solchen, von LAGB dominierten Strukturen ist demnach vermutlich auch im UFG NbZr gegeben. Bei diesen Strukturen handelt es sich offenbar nicht um ermüdungsinduzierte Umlagerungen, da die HAGB dominierte Mikrostruktur des UFG NbZr selbst unter deutlich höherer zyklischer plastischer Verformung stabil bleibt (vgl. Abschnitt 4.5.1). Demnach resultieren diese Bereiche offenbar aus einer nicht perfekten Umformung während des ECAP Prozesses, die allerdings angesichts des seltenen Auftretens nur einen sehr geringen Volumenanteil des Materials betrifft.

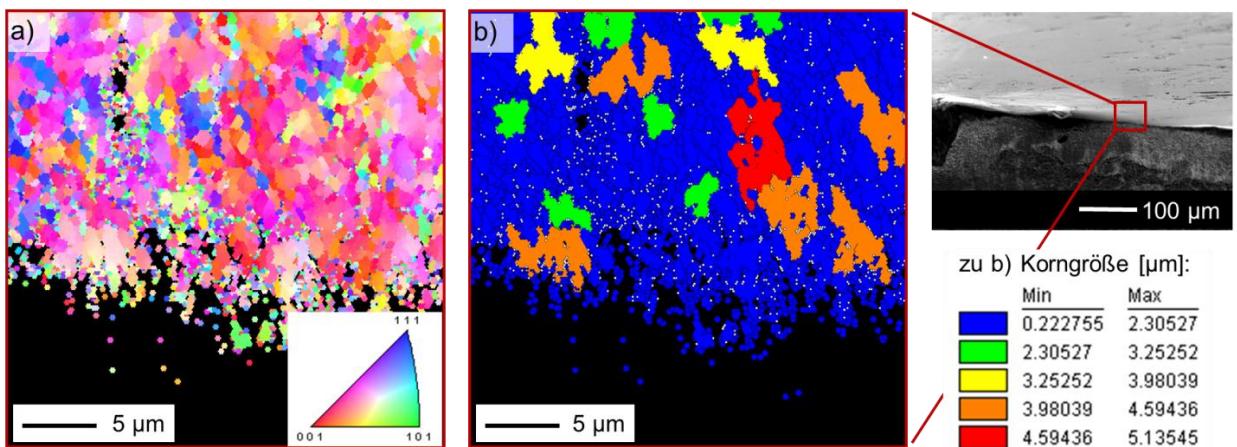


Abbildung 4.27: EBSD Aufnahme an der Rissflanke einer HCF ermüdeten UFG NbZr 8E Probe in a) IPF Darstellung und b) farblicher Kodierung nach LAGB dominierten Bereichen

Elongierte Strukturen, die darüber hinaus zu lokal erhöhten Spannungsgradienten führen können [185], sind im UFG NbZr, wenn auch nur in schwacher Ausprägung vorhanden (Abbildung 4.12 b), wurden aber nicht explizit im Zusammenhang mit der Ermüdungsrißinitiierung beobachtet.

Da für die Auslegung von lasttragenden Dauerimplantaten die Dauerfestigkeit einen wesentlichen Parameter darstellt, wurde ergänzend zu den Laststeigerungsversuchen ein Treppenstufenverfahren in Kombination mit einer statistischen Auswertung angewandt. Dabei wurde mit 13 Proben für UFG NbZr 8E eine mittlere Dauerfestigkeit von 291 MPa ( $= 0,39 R_m$ ) ermittelt. Ausgehend von einem Startwert von 250 MPa wurde die Spannungsamplitude in 10 MPa Stufen verändert. Die Auswertung des Verfahrens nach Dixon und Mood ist in Tabelle 4.1 dargestellt, die zugehörigen Berechnungsvorschriften finden sich z.B. in [109].

Der Mittelwert der Dauerfestigkeit liegt in dem mittels Laststeigerungsversuch abgeschätzten Bereich. Bedingt durch einen Probenbruch bei einer Spannungsamplitude von 260 MPa ist die Standardabweichung mit 30 MPa relativ hoch.

Tabelle 4.1: Auswertung des Treppenstufenverfahrens an UFG NbZr 8E nach Dixon und Mood

												Anzahl Proben		Häufigkeit X		
i	$\Delta\sigma/2$ (MPa)	X - Probenbruch O - Dauerfest (2 $\times$ 10 <sup>6</sup> Zyklen)										X	O	f	i*f	i <sup>2</sup> *f
5	300							X				1	0	1	5	25
4	290					X	O		X		X	3	1	3	12	48
3	280				O	O				O		0	3	0	0	0
2	270			O								0	1	0	0	0
1	260		X	O								1	1	1	1	1
0	250	O	O									0	2	0	0	0
Mittelwert m = 291,0 MPa Standardabweichung s = 30,3 MPa												5	8	5	18	74
Überlebenswahrscheinlichkeit: P(90%): 253,2 MPa    P(10%): 329,8 MPa																

Referenzwerte bezüglich der Dauerfestigkeit von CG NbZr bei Raumluft und Raumtemperatur sind in der Literatur, vermutlich aufgrund der davon deutlich abweichenden Einsatzbedingungen in konventionellen Anwendungsbereichen (Natrium dampflampen, Flüssigalkalimetall-betriebene Reaktoren in der Raumfahrt), nicht verfügbar. Eine LCF Studie von an CG Nb-1Zr (rekristallisiert, lichtmikroskopische Korngröße 20 – 50 µm) von Dickerson und Gibeling [186] ergab bei einer Sättigungsspannungsamplitude von 193 MPa eine Lebensdauer von rund 15.000 Zyklen, so dass die Dauerfestigkeit für diesen Werkstoffzustand deutlich unterhalb von 190 MPa angenommen werden kann. Im Gegensatz dazu wurde von Papakyriacou et al. [157] im Falle von massiv kaltverfestigtem Nb (cp) (70 % kaltgeschmiedet, R<sub>m</sub> = 533 MPa) eine Lebensdauer von 2  $\times$  10<sup>6</sup> Zyklen bei ca. 275 MPa festgestellt. Ähnlich dazu weist das in der vorliegenden Arbeit untersuchte, bereits im Ausgangszustand kaltverfestigte, CG Nb-2,3Zr ein besseres HCF Verhalten auf, als anhand der geringeren Festigkeit im Vergleich zur UFG Variante zu erwarten wäre (Abbildung 9.4). Durch Kaltverfestigung lässt sich demnach das HCF Verhalten von Nb(Zr) auch außerhalb des UFG Bereichs deutlich verbessern.

#### Einfluss eines korrosiven Mediums

Abbildung 4.28 zeigt im Wöhler-Diagramm den Vergleich der Ermüdungslebensdauern von UFG NbZr 8E an Raumluft und in Hanks Lösung im HCF Bereich. Eine Reduktion der Lebensdauern infolge eines korrosiven Angriffs ist dabei nicht zu beobachten, insbesondere wurde keine reduzierte Dauerfestigkeit

festgestellt. Auch mikroskopische Untersuchungen zeigten, wie auch im Falle der LCF Ermüdung in Salzlösung, keine Korrosionsspuren auf den Oberflächen.

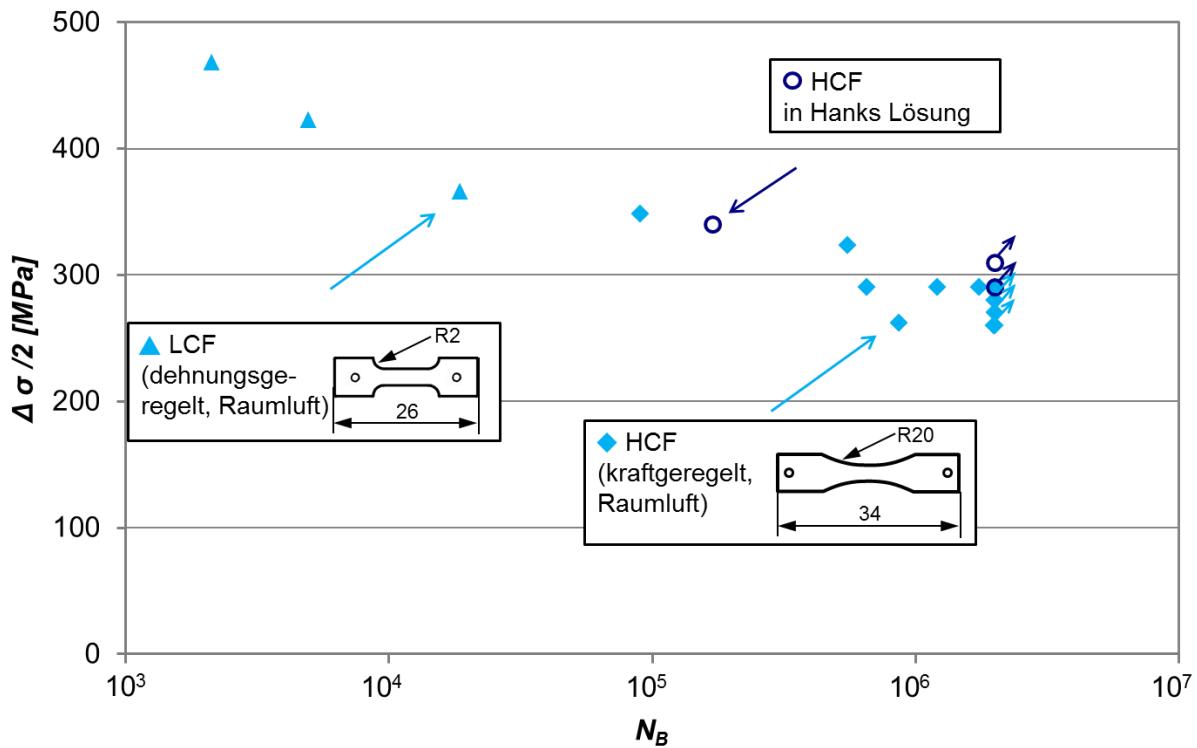


Abbildung 4.28: Wöhler-Diagramm für UFG NbZr 8E, ermüdet an Raumluft und in Hanks Lösung. Durchläufer sind mittels Pfeil gekennzeichnet [137]

Eine Reduktion der Lebensdauer im HCF Bereich kann grundsätzlich in passiven Systemen durch einen lokalisierten Korrosionsangriff entstehen, der als geometrische Kerbe eine Spannungskonzentration hervorruft und damit die in diesem Belastungsbereich kritische Rissinitierung begünstigt. Insbesondere chloridhaltige Umgebungsmedien sind diesbezüglich für einige ansonsten passive Werkstoffe kritisch. So zeigen Aluminium und Magnesiumlegierungen deutlich reduzierte Ermüdungslebensdauern in chloridhaltigen Medien aufgrund von Lochfraßkorrosion [187, 188]. In geringerer Ausprägung tritt dieser Mechanismus auch bei dem als Implantatwerkstoff verwendeten korrosionsbeständigen austenitischen Stahl 316L in simulierten Körperflüssigkeiten auf [96, 189, 190].

Titanlegierungen sind dem gegenüber relativ unanfällig für Lochfraß, dennoch wurden bei Ti (cp) und Ti-6Al-7Nb leicht reduzierte Dauerfestigkeiten in physiologischen Salzlösungen gegenüber den Versuchen an Raumluft beobachtet [156, 157]. In nochmals geringerem Umfang gilt dies auch für Tantal (cp) und Niob (cp), die in diesem Rahmen ebenfalls untersucht worden sind [157]. Nachdem eine

Rissinitiierung an Korrosionsgrübchen in diesen Fällen auszuschließen ist, kommt als Rissinitiierungsmechanismus, wie auch bei UFG NbZr eine Interaktion von Gleitstufen und dem Elektrolyten in Betracht. Aufgrund der starken Triebkraft zur Repassivierung in allen genannten Materialien sind die Auswirkungen auf die Lebensdauer allerdings gering.

Während hcp Titanlegierungen unter SwRK Bedingungen zur Versprödung in Form von interkristallinem Risswachstum neigen, wurde ein solcher Wechsel des Risswachstumsmechanismus für die duktileren Werkstoffe Tantal und Niob nicht beobachtet [157]. Auch im Vergleich der Bruchflächen von an Raumluft und in Hanks Lösung ermüdetem UFG NbZr zeigen sich diesbezüglich keine Unterschiede (vgl. auch Abbildung 4.38). In beiden Fällen sind relativ topografiearme Ermüdungsbruchflächen zu beobachten, die keine Hinweise auf einen Einfluss des Umgebungsmediums liefern. Die teils deutliche Abweichung der Rissalebene von der unter Mode I Belastung zu erwartenden Ebene senkrecht zur Belastungsrichtung (Abbildung 4.26 a) ist dabei charakteristisch und tritt, abhängig von der Entnahmerichtung auch bei UFG IF Stahl auf [185, 191]. Demnach bestimmt auch unter Ermüdungsbeanspruchung der ECAP Prozess gewisse Vorzugsrichtungen für die Schädigungsentwicklung.

#### 4.5.3 Einfluss erhöhter Temperaturen

Die menschliche Körpertemperatur ist mit rund 37 °C für konventionelle metallische Implantatwerkstoffe eine konstante, relativ niedrige Einsatztemperatur. Das Verhalten bei deutlich höheren Temperaturen scheint daher für den Einsatz von UFG NbZr als Implantatwerkstoff nicht unmittelbar relevant. Jedoch liefert die Kenntnis der thermischen Stabilitätsgrenzen wesentlichen Aufschluss über die generelle Stabilität der UFG Mikrostruktur und die spezifischen stabilisierenden Mechanismen. Des Weiteren ermöglicht sie die Definition eines Rahmens für die Fertigungstechnik zur Erreichung der für Implantate benötigten Geometrien.

Bedingt durch den hohen Energieeintrag des SPD Prozesses gelten für UFG Werkstoffe meist engere zyklische und thermische Stabilitätsgrenzen als für ihre CG Pendants. Insbesondere die für UFG Mikrostrukturen spezifischen Merkmale, wie ein hoher Anteil an Korngrenzen im thermodynamischen Ungleichgewicht sowie relativ hohe Versetzungsichten und damit erhöhte Triebkräfte zur (dynamischen) Rekristallisation erklären dieses Verhalten. Die Stabilitätsgrenzen sind dabei in

hohem Maße abhängig von der Gitterstruktur und der Legierungszusammensetzung des Materials, sowie von der verwendeten Prozessroute, die ihrerseits maßgeblich die Mikrostruktur bestimmt [83, 88, 90, 192]. So wurde etwa für Al 99,999 % gezeigt, dass bei Raumtemperatur die UFG Struktur bereits durch den Energieeintrag des ECAP Prozess teilweise rekristallisierte, während Al 99,5 % erst oberhalb von 200 °C zyklisch rekristallisierte [19].

Aus den genannten Erwägungen wurden sowohl im lastfreien Zustand die kritischen Erholungs- und Rekristallisationstemperaturen für UFG NbZr ermittelt als auch die Temperaturgrenzen der zyklischen Stabilität untersucht. Um den Einfluss unterschiedlicher Legierungszusammensetzungen und ECAP Routen bewerten zu können, wurden sowohl UFG Nb-2,3Zr 8E als auch Nb-1Zr 16E Material verwendet. Zur Einordnung der Ergebnisse erfolgte ein Vergleich mit UFG IF Stahl 8E aus [193]. Wie in Abbildung 4.29 gezeigt, nimmt die Härte von UFG NbZr und UFG IF Stahl durch Wärmebehandlung oberhalb einer kritischen Temperatur deutlich ab, bevor ein Sättigungswert bei vollständiger Rekristallisation erreicht wird. Während unterschiedliche Legierungszusammensetzungen in anderen UFG Werkstoffen durch ihre stabilisierende Wirkung auf die Mikrostruktur teils deutlich unterschiedliche Rekristallisationstemperaturen hervorrufen [19], liegen diese für UFG IF Stahl und beide UFG NbZr Legierungen bei Betrachtung der homologen Temperaturen auf einem sehr ähnlichen Niveau von etwa 0,43 T<sub>m</sub>. Der Härteabfall oberhalb von 0,5 T<sub>m</sub> ist bei beiden NbZr Legierungen geringer ausgeprägt als im IF Stahl, was für eine effektive Mischkristallhärtung auch im CG Zustand spricht. Die insgesamt etwas höhere Härte von UFG Nb-2,3Zr 8E gegenüber Nb-1Zr 16E ist ebenfalls auf den höheren Gehalt an Legierungselementen (i.W. Zr und Ta) zurückzuführen, da unterschiedliche effiziente Prozessrouten auch im Fall des UFG IF Stahls zu sehr ähnlichen Härtewerten geführt haben und ein Routeneinfluss demnach unwahrscheinlich ist [193].

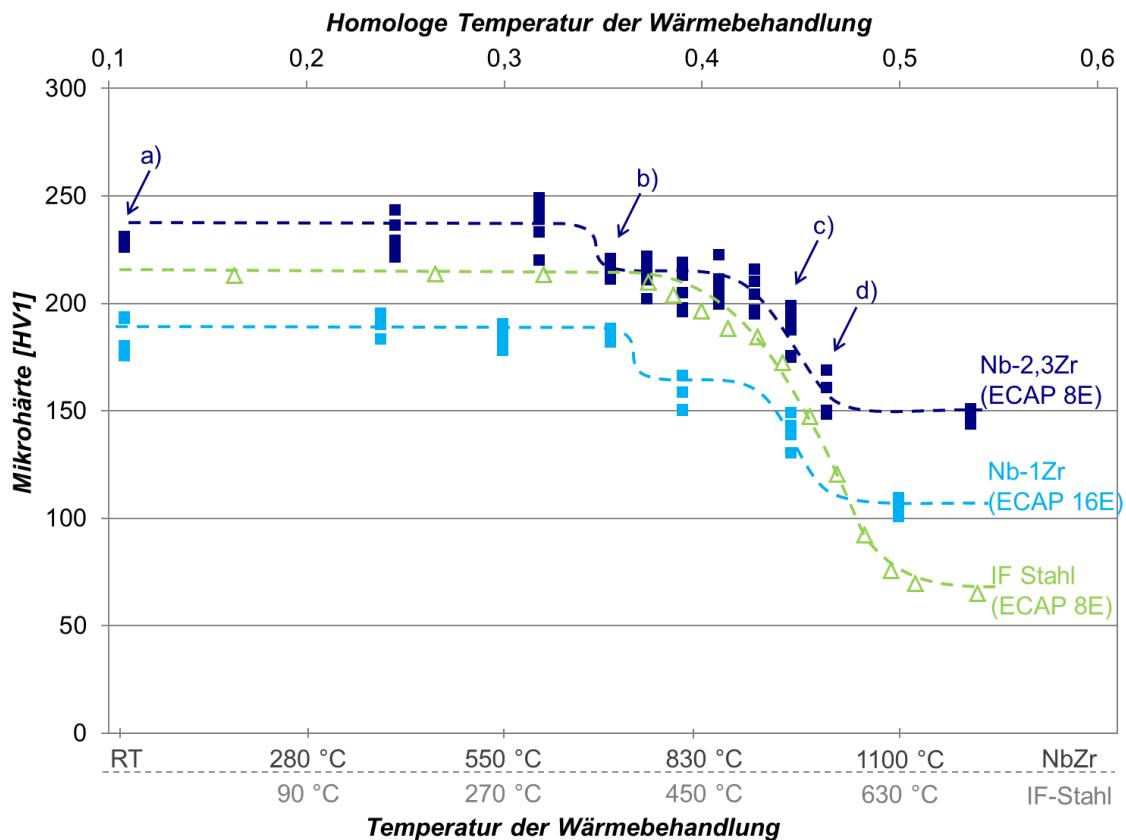


Abbildung 4.29: Mikrohärte von UFG NbZr und UFG IF Stahl (aus [193]) nach jeweils einstündiger Wärmebehandlung. Zur besseren Vergleichbarkeit enthält die Auftragung zusätzlich die homologe Temperatur (obere Abszisse). Die Punkte a bis d beziehen sich auf Abbildung 4.30 [174, 193]

Im Temperaturbereich zwischen 0,35 und 0,43  $T_m$  zeigen beide NbZr Legierungen im Unterschied zum IF Stahl ein Plateau reduzierter Härte. Bedingt durch den hohen Schmelzpunkt von NbZr erfolgt der ECAP Prozess bei RT bei einer deutlich geringeren homologen Temperatur von 0,11 (Stahl: 0,16), so dass im Gegensatz zu IF Stahl eine prozessinduzierte dynamische Erholung durch adiabatische Erwärmung weitgehend ausgeschlossen ist. Die resultierende höhere Versetzungsichte nach dem ECAP Prozess führt daher bei einer Wärmebehandlung von UFG NbZr knapp unterhalb der kritischen Rekristallisationstemperatur zu deutlichen Erholungseffekten.

Die resultierenden Mikrostrukturen und Korngrößenverteilungen von UFG NbZr 8E nach ausgewählten Wärmebehandlungen sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Bei 700 °C (b) sind trotz reduzierter Härte keine Änderungen an der Kornstruktur gegenüber dem Ausgangszustand erkennbar, was die Annahme reiner Erholung bei dieser Temperatur bestätigt. Die Wärmebehandlungen bei 950 bzw. 1000 °C (c und

d) führen dem gegenüber zu teilweise bzw. annähernd vollständig rekristallisierten Gefügen, wie auch an der Verschiebung der Korngrößenverteilungskurven erkennbar ist. Abgesehen von einigen verbliebenen feinen Körnern sind allerdings keine bimodalen Strukturen, also einzelne grobe Körner mit UFG Säumen erkennbar, die in einigen anderen UFG Werkstoffen mit entsprechenden Wärmebehandlungen einstellbar sind [58, 87, 179].

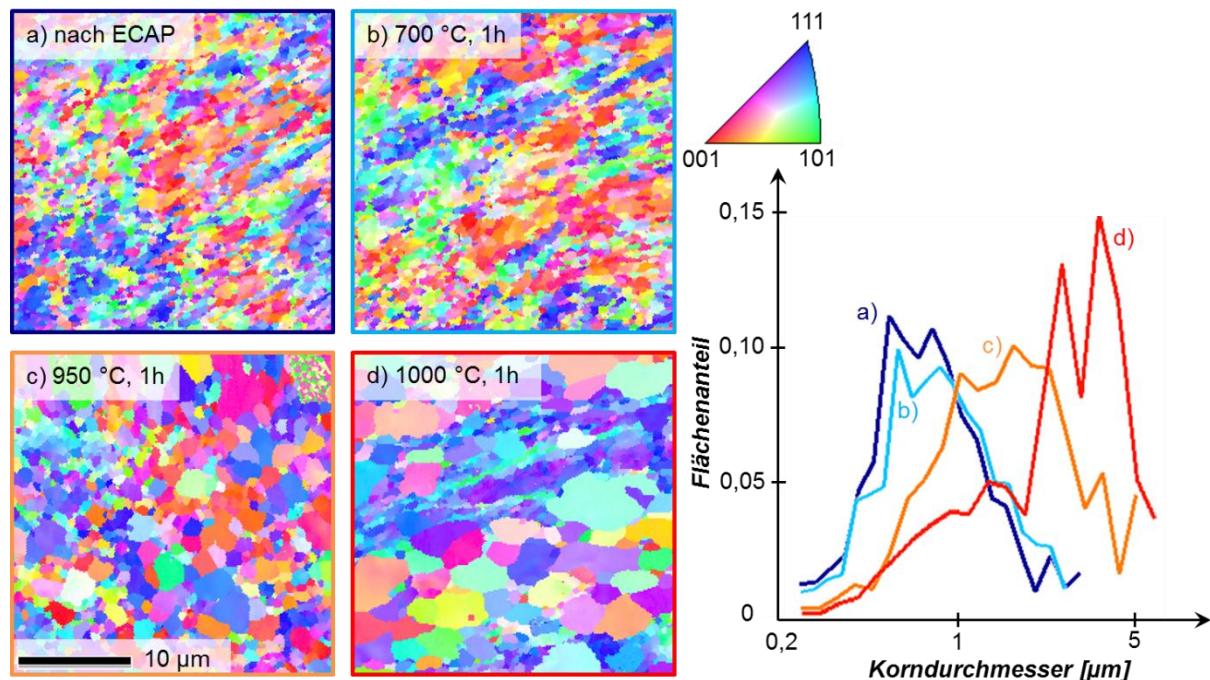


Abbildung 4.30: EBSD Aufnahmen (IPF) von UFG Nb-2,3Zr 8E nach lastfreier Wärmebehandlung (a-d) und zugehörige Korngrößenverteilung [174]

Unter Ermüdungsbelastung zeigt UFG NbZr 8E bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_h = 0,32$ ) ein ähnlich stabiles Verhalten wie bei RT (Abbildung 4.31). Bei  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  und darüber tritt dem gegenüber eine deutliche Wechselentfestigung und eine Reduktion der Lebensdauern auf. Eine ähnliche Charakteristik wurde auch bei UFG NbZr 16E beobachtet (vgl. Abbildung 9.3 im Anhang). Dieses Verhalten deutet bereits auf mikrostrukturelle Veränderungen hin, wenngleich mittels EBSD keine Vergrößerung festgestellt wurde. Unter vergleichbarer Belastung<sup>10</sup> weist UFG IF Stahl bereits bei  $0,26\text{ }T_m$  eine Reduktion der Lebensdauer um mehr als 50 % gegenüber der

<sup>10</sup> Die verwendete Dehnungssamplitude betrug bei UFG IF Stahl  $2,8 \times 10^{-3}$ , bei UFG NbZr  $5 \times 10^{-3}$ . Aufgrund der unterschiedlichen E-Moduln von Stahl und NbZr von 210 bzw. 85 GPa und einer ähnlichen monotonen Festigkeit, wurden dadurch in beiden Fällen bei RT ähnliche plastische Dehnungssamplituden von rund  $1,3 \times 10^{-3}$  erreicht [57, 139].

Ermüdung bei Raumtemperatur auf, die auf eine deutlich vergrößerte Mikrostruktur zurückgeführt werden konnte [193].

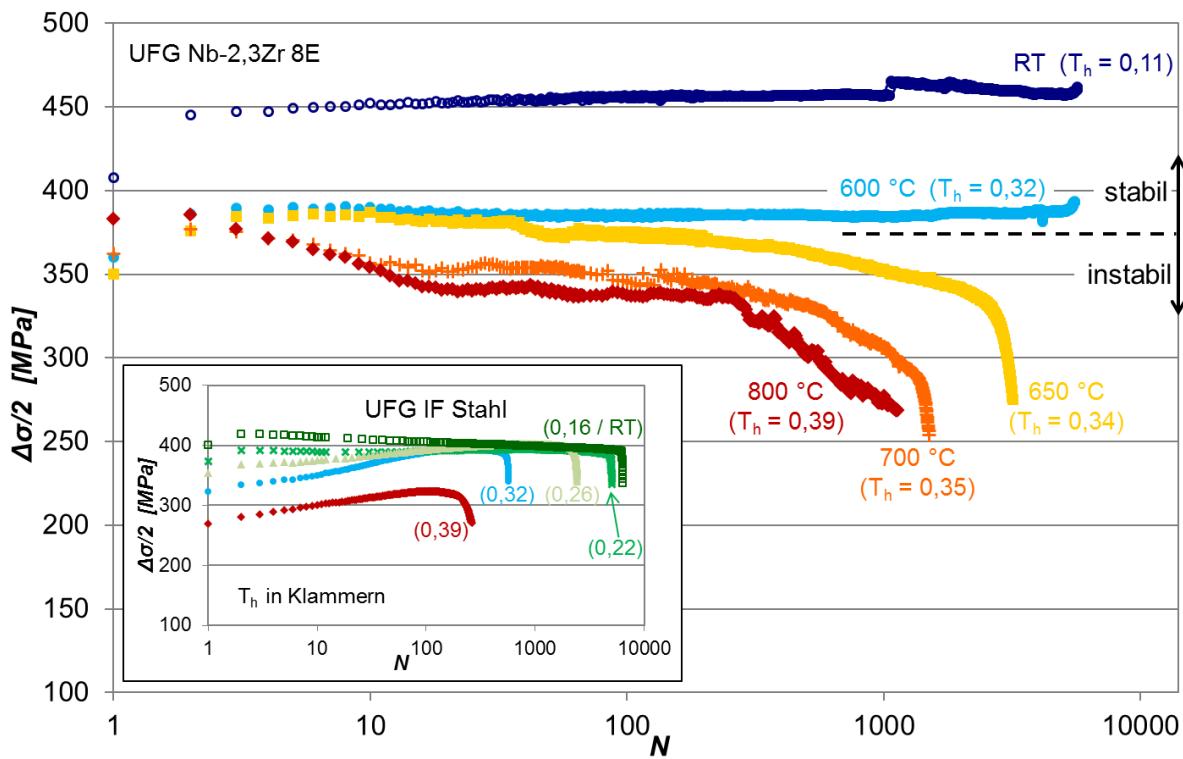


Abbildung 4.31: Wechselverformungskurven von UFG Nb-2,3Zr 8E auf verschiedenen Temperaturniveaus bei konstanter Dehnungsamplitude von  $\Delta\varepsilon/2 = 0,5\%$  (unten links: Wechselverformungskurven von UFG IF Stahl 8E aus [193]) [174]

Wie bereits für die Ermüdung bei RT beschrieben, hängt auch die kritische Temperatur für zyklische Instabilität maßgeblich vom Gehalt an Legierungselementen und Verunreinigungen ab [19, 193]. Gelöste Elemente wie auch Ausscheidungen begrenzen dabei die Beweglichkeit von Korngrenzen, so dass eine Umlagerung und daraus resultierende Kornvergrößerung erst bei höheren Temperaturen auftritt, als bei Werkstoffen höherer Reinheit. Die stabilisierende Wirkung nimmt dabei mit steigendem Legierungsgehalt zu, wie z.B. der Vergleich von UFG AlMg0,5 und AlMg2 zeigt [19]. Dem entsprechend zeigt sich eine effektivere Stabilisierung durch die Mischkristallverfestigung im UFG NbZr, verglichen mit dem relativ geringen Karbidgehalt des UFG IF Stahl.

Während der UFG IF Stahl in weiten Temperaturbereichen (0,16 bis 0,32  $T_m$ ) nach anfänglicher Wechselverfestigung ein annähernd gleiches Sättigungsniveau der Spannungsamplitude erreicht, weist UFG NbZr abnehmende Spannungsamplituden

mit zunehmender Temperatur auf. Wie bereits bei RT gezeigt, tritt auch bei höheren Temperaturen keine Verfestigung auf, was einen weiteren Hinweis auf deutlich unterschiedliche initiale Versetzungsdichten in den beiden Werkstoffen darstellt.

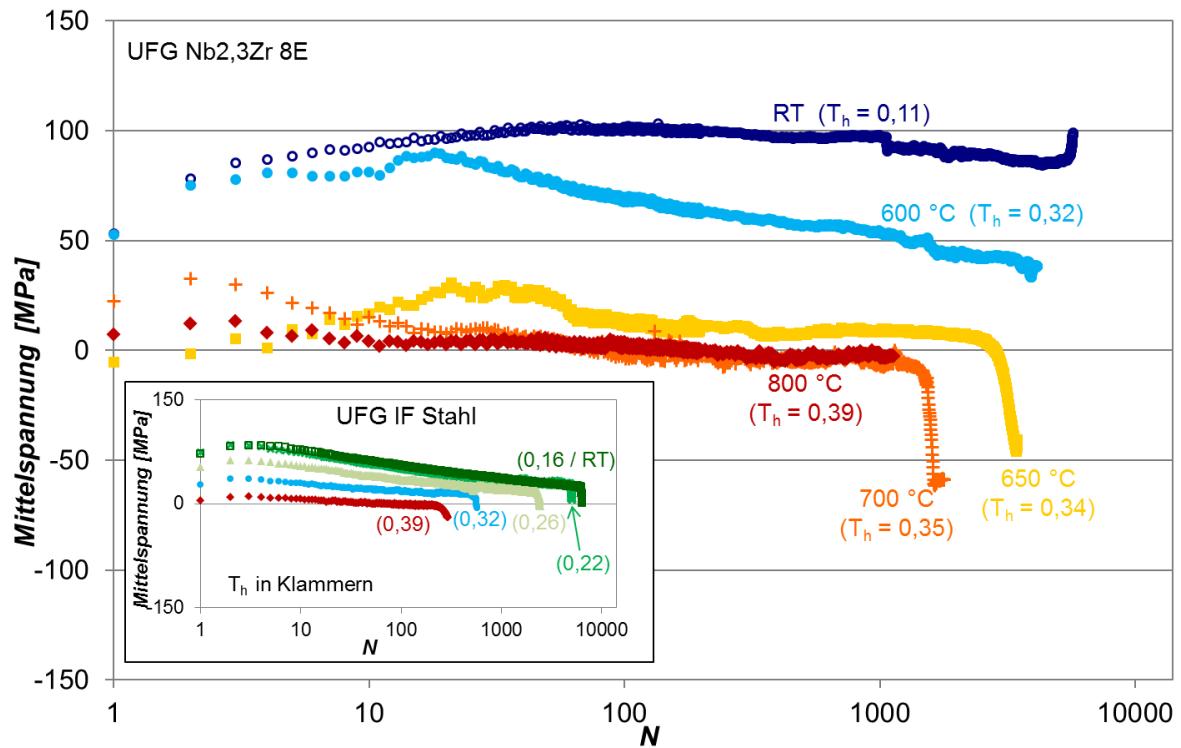


Abbildung 4.32: Mittelspannungsentwicklung von UFG Nb-2,3Zr (unten links: UFG IF Stahl 8E aus [193]) bei der Ermüdung auf unterschiedlichen Temperaturniveaus [174]

Als weiterer sensitiver Indikator für mikrostrukturelle Stabilität dient die Entwicklung von Mittelspannungen (Abbildung 4.32). Diese entstehen bei der dehnungsgeregelten Ermüdung von UFG Werkstoffen durch Relaxation von SPD induzierten inneren Eigenspannungen infolge von mikrostruktureller Umordnung. Bei beiden UFG Werkstoffen werden auf diesem Wege Zugmittelpfannungen aufgebaut, die mit steigender Temperatur geringere Maximalwerte erreichen und schneller abgebaut werden. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen in beiden Fällen Mittelspannungen von bis zu 100 MPa, die allerdings im Fall des UFG NbZr im Gegensatz zu UFG IF Stahl durch die Ermüdung bei RT nicht nennenswert abgebaut werden, was ebenfalls für eine höhere mikrostrukturelle Stabilität des UFG NbZr unter diesen Bedingungen spricht.

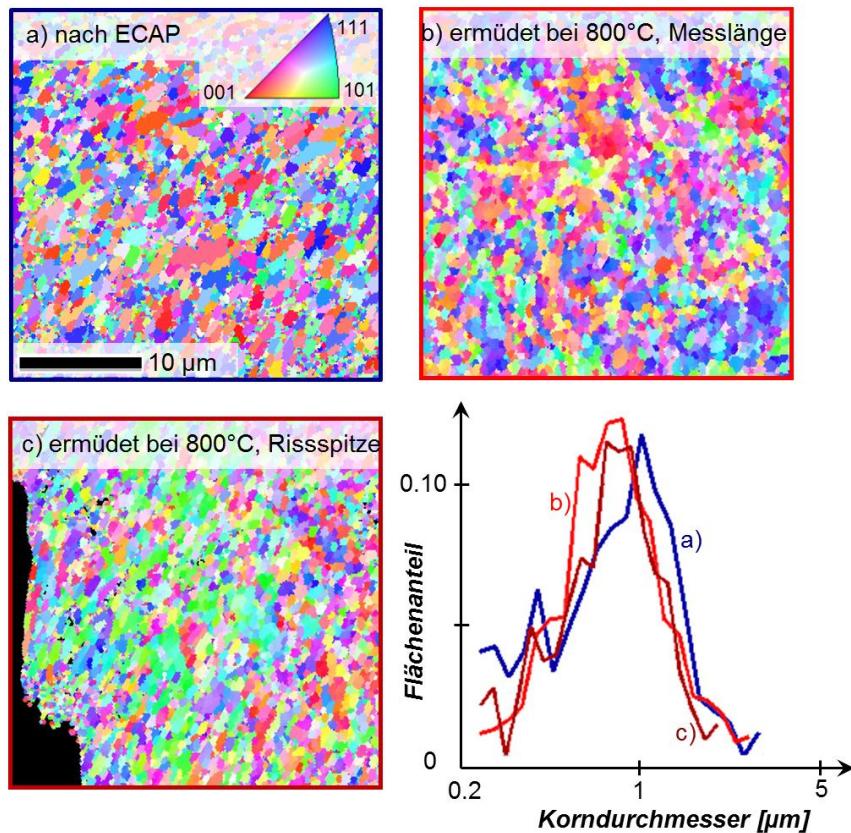


Abbildung 4.33: EBSD Aufnahmen (IPF) und zugehörige Korngrößenverteilung von UFG Nb-1Zr 16E im Ausgangszustand (a), und im bei 800 °C ermüdeten Zustand (b und c). (c) zeigt die Mikrostruktur unmittelbar an der Rissspitze [174]

Um eine mikrostrukturelle Charakterisierung in den am stärksten ermüdungsgeschädigten Bereichen vornehmen zu können, wurde ein Versuch bei 800 °C ( $0,39 T_m$ ) in der Rissfortschrittsphase angehalten und EBSD Untersuchungen in direkter Nähe der Rissspitze durchgeführt (Abbildung 4.33 c). Wenngleich unter statischen Bedingungen bei dieser Temperatur noch keine Vergrößerung zu erwarten ist (vgl. Abbildung 4.29), kann eine überlagerte zyklische plastische Verformung aufgrund des zusätzlichen Energieeintrags zu dynamischer Rekristallisation unterhalb der statischen Rekristallisationstemperatur führen. So wurde bei UFG IF Stahl bereits bei  $0,26 T_m$  eine deutliche Vergrößerung in der plastischen Zone beobachtet [193]. UFG NbZr zeigt hingegen bei  $0,39 T_m$  weder global (b), noch lokalisiert (c) deutliche Änderungen gegenüber dem Ausgangszustand (a), wie auch die im Rahmen der Messabweichung unveränderten Korngrößenverteilungen bestätigen.

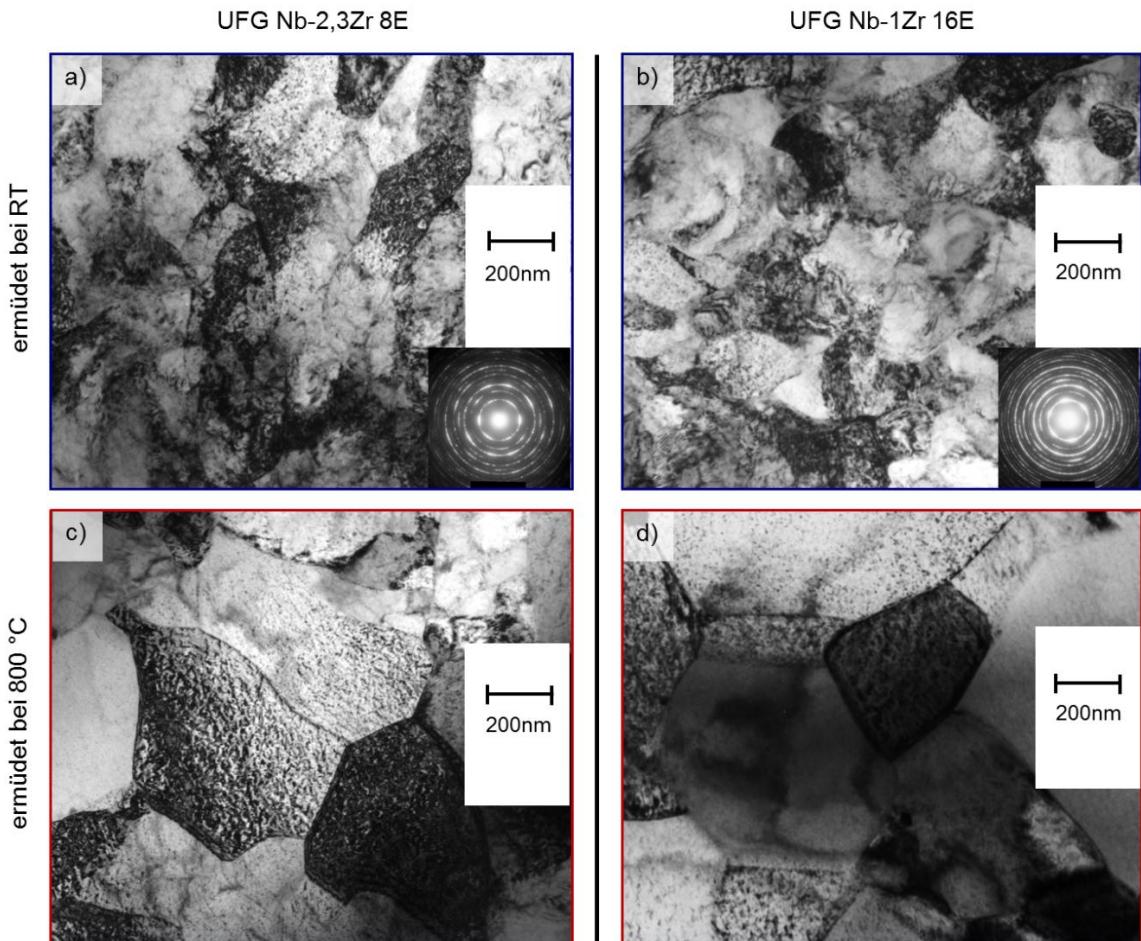


Abbildung 4.34: TEM Hellfeldaufnahmen von UFG Nb-2,3Zr 8E (a und c) und Nb-1Zr 16E (b und d) im ermüdeten Zustand bei Raumtemperatur (a und b) und bei 800 °C (c und d) [174]

Um einen tiefergehenden Einblick in die mikrostrukturelle Entwicklung von UFG NbZr bei erhöhten Temperaturen zu erhalten, wurden ausgewählte Proben mittels TEM untersucht (Abbildung 4.34). Die Aufnahmen (a) und (b) zeigen die Mikrostrukturen von UFG NbZr 8E und 16E nach der Ermüdung bei RT, die i.W. gegenüber dem Zustand vor der Ermüdung unverändert sind (vgl. Abschnitt 4.5.1). Infolge der Ermüdung bei 800 °C sind hingegen in beiden Materialien deutliche mikrostrukturelle Veränderungen sichtbar. Die Aufnahmen (c) und (d) zeigen schärfer abgegrenzte Körner, deren Substrukturen weitgehend aufgelöst sind und die daher gegenüber der RT Ermüdung größer erscheinen. Offenbar haben dynamische Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge stattgefunden, die die zyklische Entfestigung erklären. Da die TEM Proben aus Bereichen der Messlänge abseits des Ermüdungsriesses stammen, handelt es sich dabei nicht um lokale Effekte.

Werden lediglich HAGB betrachtet, ist der effektive Unterschied der Korngrößen allerdings gering, so dass auch nach der Ermüdung bei 800 °C ein UFG Gefüge bestehen bleibt. Die Unterschiede sind dabei zu schwach ausgeprägt, um mithilfe von EBSD ermittelt werden zu können, was zum einen in der geringeren Ortsauflösung, zum anderen an den unterschiedlichen Techniken der Kontrasterzeugung bei EBSD und TEM begründet liegt. Letzteres Verfahren nutzt dazu kristallographische Orientierungsunterschiede und Versetzungen, so dass sehr feine Strukturen dargestellt werden können. Im EBSD Verfahren werden hingegen Beugungsinformationen aus einem deutlich größeren Volumen ausgewertet. Diese Unterschiede können grundsätzlich zu Abweichungen bei der Ermittlung sehr kleiner Korngrößen führen [83].

#### 4.5.4 Rissfortschrittsverhalten

Die Auslegung von Dauerimplantaten erfolgt üblicherweise anhand der Dauerfestigkeit bzw. einer Grenzlastspielzahl, so dass Ermüdungsrisswachstum in der Praxis nicht vorgesehen ist. Dennoch liefern Untersuchungen des Rissfortschrittsverhaltens wesentliche Erkenntnisse über die Schadenstoleranz eines Werkstoffs. Insbesondere der Einfluss eines korrosiven Umgebungsmediums kann dabei unter wesentlich kritischeren Bedingungen als im HCF Versuch untersucht werden. Einerseits führt ein wachsender Ermüdungsriss grundsätzlich zur Freisetzung aktiver Metalloberfläche, daneben kann der Elektrolyt an der Riss spitze gegenüber der übrigen Umgebung, ähnlich der Spaltkorrosion, aufgrund eingeschränkter Konvektion deutlich höhere Ionenkonzentrationen erreichen.

##### *Vergleich mit CG NbZr und titanbasierten Werkstoffen*

Abbildung 4.35 zeigt das Rissfortschrittsverhalten von UFG NbZr 8E im Vergleich mit CG NbZr und zwei CG titanbasierten Implantatwerkstoffen. Die Betrachtung beschränkt sich dabei, wie in Abschnitt 3.5 erläutert, bedingt durch die Probengeometrie, auf den unteren Paris- und den Schwellenwertbereich. Sowohl UFG als auch CG NbZr weisen im Schwellenwertbereich bei dem jeweils größeren Lastverhältnis von  $R = 0,5$  höhere Rissfortschrittsraten gegenüber  $R = 0,1$  auf. Dies legt eine Beeinflussung des Risswachstums durch Rissenschließeffekte nahe, dahingehend dass das größere Lastverhältnis einen höheren Rissöffnungsanteil des

zyklischen Spannungsintensitätsfaktors bewirkt. Während die Kurven für UFG und CG NbZr im Paris-Bereich einen gemeinsamen Verlauf annehmen, weist die UFG Variante für beide Lastverhältnisse im Schwellenwertbereich höhere Rissfortschrittsraten und insgesamt deutlich glattere Kurvenverläufe auf.

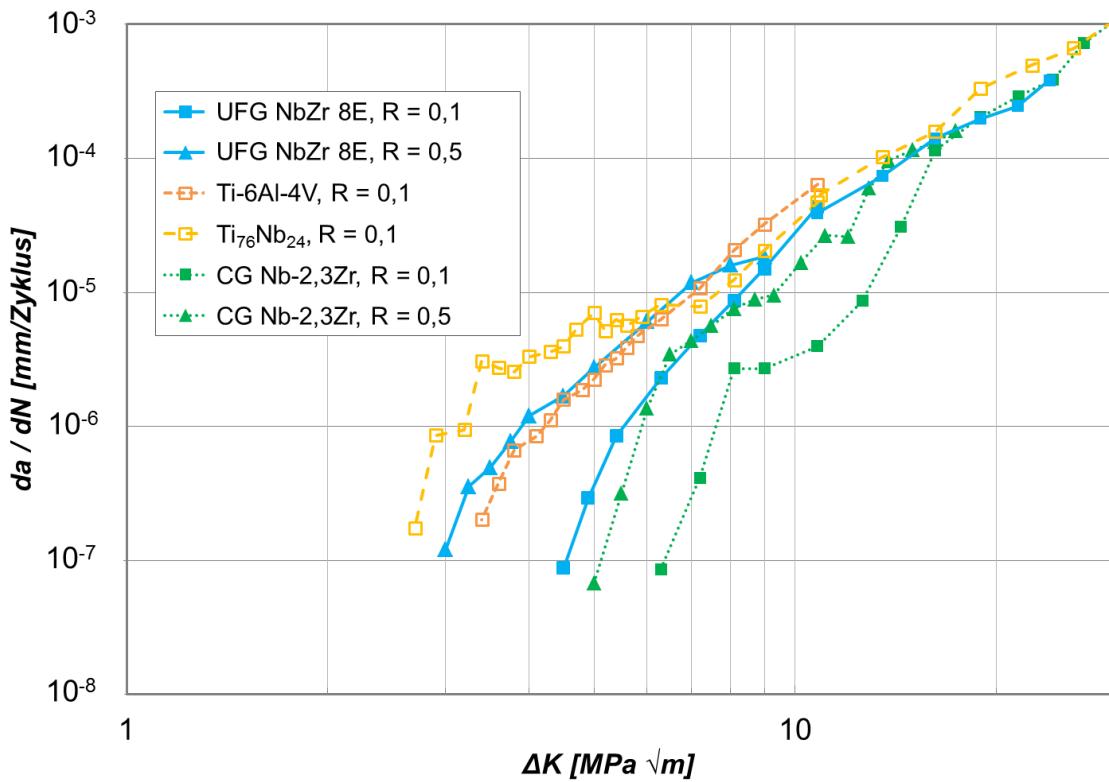


Abbildung 4.35: Rissfortschrittskurven von UFG NbZr 8E im Vergleich mit CG Nb-2,3Zr und den titanbasierten Implantatwerkstoffen Ti-6Al-4V und Ti<sub>76</sub>Nb<sub>24</sub>, aufgenommen an Raumluft bei  $R = 0,1$  (Quadrate) und  $R = 0,5$  (Dreiecke), teilweise aus [137]

Beide Phänomene lassen sich anhand der unterschiedlichen Mikrostrukturen erklären. So wurden für UFG Werkstoffe generell reduzierte Schwellenwerte und höhere Rissfortschrittsraten im Vergleich zu ihren CG Pendants beobachtet [85, 194, 195]. Die deutlich topografieärmeren Bruchflächen (Abbildung 4.36) lassen dabei auf eine geringere Energieaufnahme während des Risswachstums aufgrund der reduzierten Duktilität schließen, des Weiteren wird dadurch das Ausmaß rauhigkeitsinduzierten Rissenschließens reduziert [196].

Die höhere Streuung der Datenpunkte im Falle des CG NbZr resultiert aus dessen inhomogener Mikrostruktur (vgl. Abbildung 4.1). Stark variierende lokale Texturen und Korngrößen können insbesondere im Schwellenwertbereich das Risswachstum

beeinflussen, da hier pro untersuchtem Lastniveau unter Umständen nur eine geringe Anzahl an Körnern mit dem Riss interagiert.

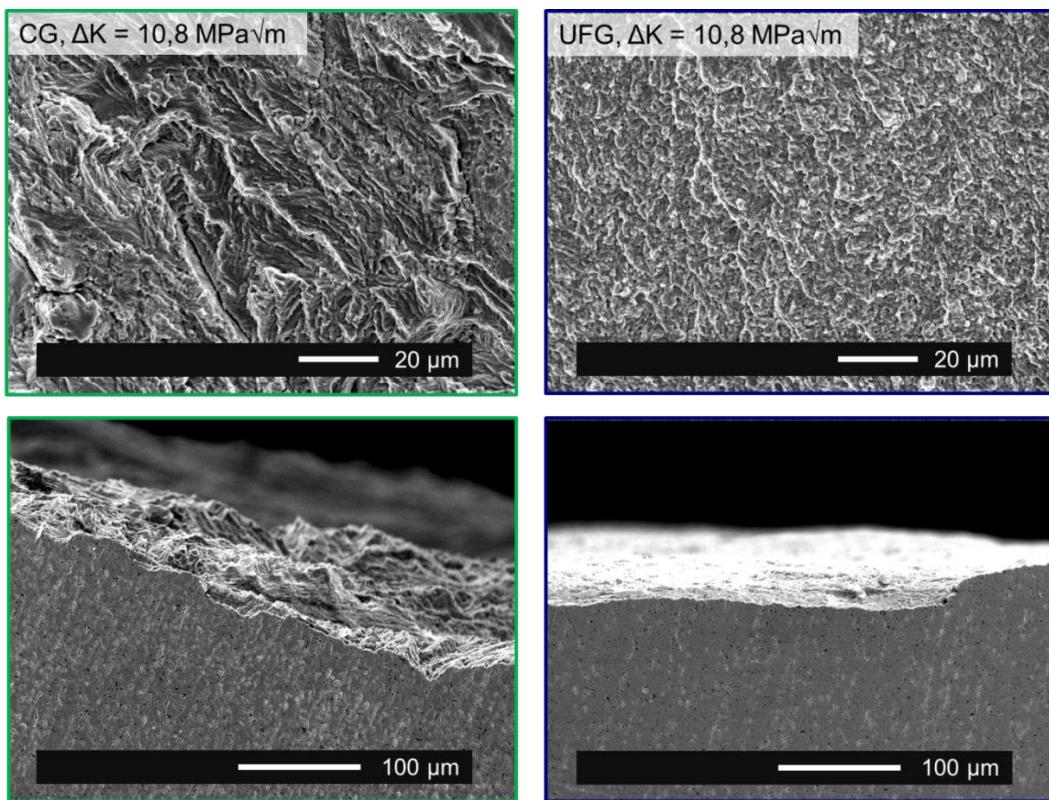


Abbildung 4.36: REM Aufnahmen (SE-Kontrast) der Ermüdungsbruchflächen und Rissflanken von CG und UFG NbZr 8E bei gleicher nominaler Belastung von  $\Delta K = 10,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei 20 Hz an Raumluft

Im Vergleich zu konventionellem Ti-6Al-4V zeigt UFG NbZr geringere Rissfortschrittsraten im Schwellenwertbereich (Abbildung 4.35). Die beschränkte Verformbarkeit der hcp  $\alpha$ -Titan Phase zeigt sich hier nachteilig gegenüber dem duktileren krz NbZr. Dass UFG NbZr diesbezüglich auch gegenüber dem ebenfalls krz  $\text{Ti}_{76}\text{Nb}_{24}$  vorteilhaft ist, resultiert vermutlich aus der höheren Festigkeit bei ähnlicher Duktilität der beiden Werkstoffe [197].

### *Abweichende Risspfade in UFG Werkstoffen*

Bei der Rissausbreitung in UFG IF Stahl wurden teilweise deutliche Abweichungen von der unter Mode I zu erwartenden Rissausbreitungsrichtung beobachtet [85]. Diese waren abhängig von der untersuchten Prozessroute und ebenfalls von der Orientierung der Proben im ECAP Billet. Insbesondere in Routen mit wenigen Pässen war ein bevorzugtes Risswachstum entlang der LAGB dominierten Bereiche zu erkennen, die deutlich in Richtung der letzten Scherebene elongiert waren. In HAGB dominierten effizienten Routen waren elongierte Körner weniger ausgeprägt, führten allerdings ebenfalls zu einem bevorzugten Rissfortschritt entlang der Richtung der Elongation.

Im Falle des UFG NbZr traten ähnliche Abweichungen der Rissausbreitungsrichtung auf, die auf die gleichen mikrostrukturellen Besonderheiten und insbesondere auf einen Einfluss der Verformungsrichtung des ECAP Prozesses zurückzuführen sind, wenngleich diese mittels EBSD nur ansatzweise visualisiert werden konnten (vgl. Abbildung 4.12 b). Auf eine systematische Untersuchung verschiedener Probenorientierungen wurde daher verzichtet, stattdessen wurden alle UFG NbZr CT-Proben in der gleichen Orientierung aus den ECAP Billets entnommen (vgl. Abbildung 3.1), so dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

### *Einfluss eines korrosiven Umgebungsmediums*

Abbildung 4.37 zeigt den Vergleich des Rissfortschrittsverhaltens von UFG NbZr an Raumluft und in physiologischer Hanks Lösung sowie höher konzentrierter 1M NaCl Lösung. Die Versuche hatten eine Dauer von ca.  $3 \times 10^6$  Zyklen, so dass eine Immersionsdauer von rund 40 h pro Versuch bis zum Erreichen des Schwellenwerts gegeben war.

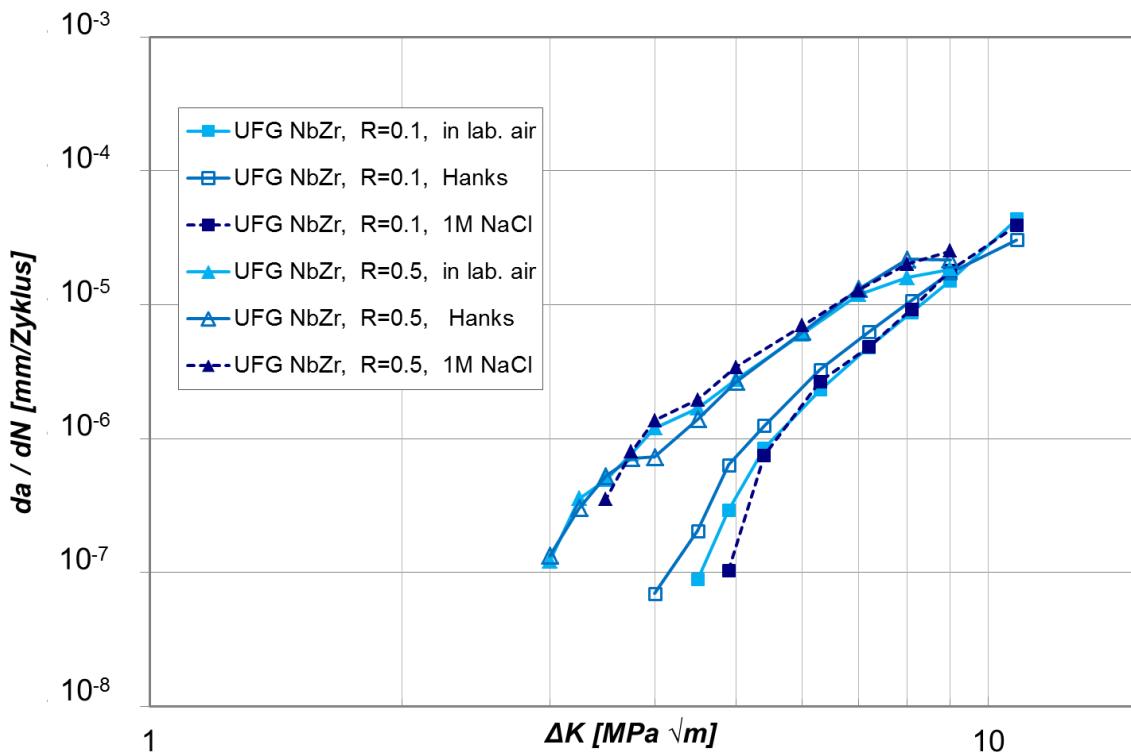


Abbildung 4.37: Rissfortschrittskurven (unterer Ast) von UFG NbZr 8E, ermittelt an Laborluft, in Hanks Lösung und in 1M NaCl Lösung bei  $R = 0,1$  (Quadrate) und  $R = 0,5$  (Dreiecke) [137]

Bei beiden untersuchten Lastverhältnissen liegen die Kurven für die drei Umgebungsmedien in gemeinsamen Streubändern, so dass hier keine offensichtliche Beschleunigung des Risswachstums durch die salzhaltigen Elektrolyten gegeben ist.

Bei dem kritischeren höheren Lastverhältnis von  $R = 0,5$  weichen die Kurven kaum voneinander ab, die etwas höhere Abweichung der Kurve für Hanks Lösung bei  $R = 0,1$  resultiert demnach vermutlich ebenfalls nicht aus einem SwRK Effekt, zumal für 1M NaCl keine signifikante Verschiebung gegenüber der an Raumluft ermittelten Kurve auftrat. Insbesondere im Schwellenwertbereich können mikrostrukturelle Einflüsse, bedingt durch die unterschiedlichen Positionen der verschiedenen Proben im ECAP Billet, die geringfügigen Abweichungen der Kurven erklären, damit auch den scheinbar leicht erhöhten Schwellenwert in 1M NaCl gegenüber Raumluft. Denkbar wäre dennoch ein korrosiver Einfluss, etwa von Phosphat- oder Sulfationen der Hanks Lösung, der in reiner NaCl Lösung nicht auftritt. Dieser wäre jedoch so begrenzt, dass er im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht aufgelöst werden konnte.

Auch ein Vergleich der Bruchflächen von an Raumluft und in Hanks Lösung ermüdetem UFG NbZr (Abbildung 4.38) zeigt keine sichtbaren Spuren eines korrosiven Angriffs in den Bereichen, die am längsten in Kontakt zum Elektrolyt standen, sondern gleichermaßen topografiearme Ermüdungsbruchflächen in beiden Fällen. Bei den geringeren Lastniveaus wurden ebenfalls keine sichtbaren Unterschiede der Bruchflächen festgestellt.

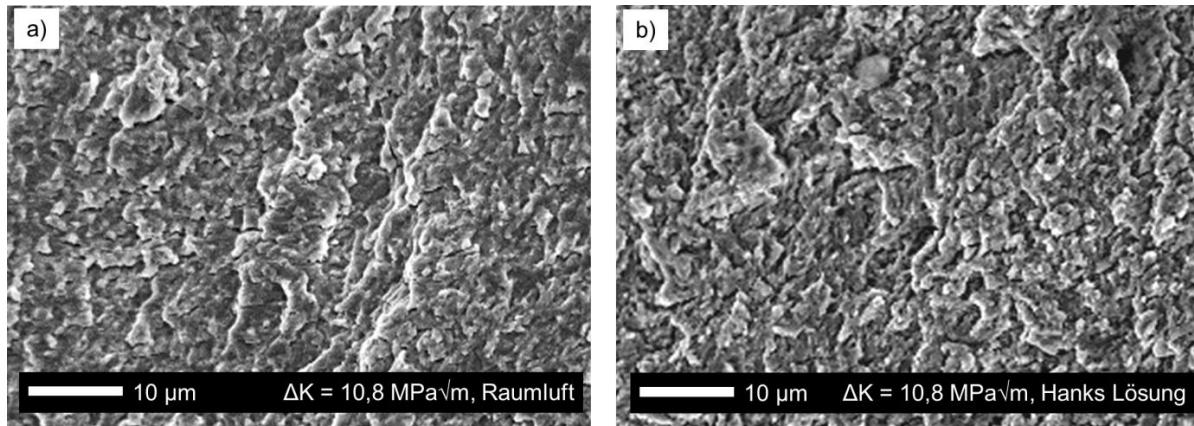


Abbildung 4.38: Rasterelektronenmikroskopischer Vergleich der Ermüdungsbruchflächen von UFG NbZr 8E ermüdet a) an Raumluft und b) in Hanks Lösung bei jeweils gleichem Lastniveau, teilweise aus [137]

#### Frequenzeinfluss auf das SwRK Verhalten

Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Ergebnisse legen nahe, dass UFG NbZr auch unter zyklischem Risswachstum weitgehend unanfällig gegenüber SwRK in simulierter Körperflüssigkeit ist. Die dabei verwendete Versuchsfrequenz von 20 Hz ist allerdings deutlich höher als die Belastungsfrequenz von realen Implantaten. In wie weit ein Einfluss des Umgebungsmediums bei geringeren Frequenzen und damit bei einer höheren Immersionsdauer pro Belastungszyklus gegeben ist, wurde daher in einem weiteren Schritt untersucht.

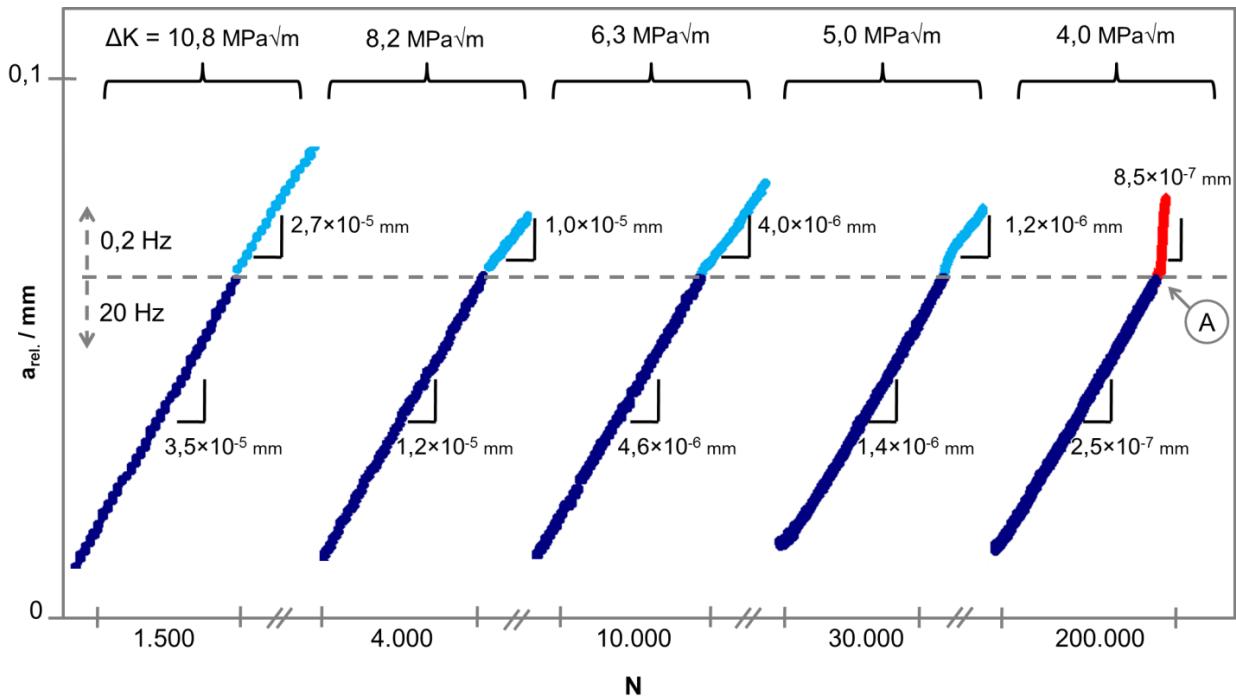


Abbildung 4.39: Einfluss der Versuchsfrequenz auf das Rissfortschrittsverhalten von UFG NbZr 8E in Hanks Lösung bei  $R = 0,1$ . Die Kurven zeigen für jeweils konstante Lastniveaus den Übergang von hoher Frequenz (20 Hz, untere Kurvenabschnitte) zu niedriger Frequenz (0,2 Hz, obere Kurvenabschnitte) [137]

Abbildung 4.39 zeigt in relativer Auftragung bei verschiedenen konstanten  $\Delta K$  den Rissfortschritt. Die unteren Kurvenabschnitte wurden bei 20 Hz ermittelt, nach einem definierten Rissfortschritt erfolgte eine Reduktion der Versuchsfrequenz auf 0,2 Hz, welche die oberen Kurvenabschnitte ergab. Der Vergleich der Rissfortschrittsraten ist unmittelbar anhand der jeweiligen Geradensteigungen möglich. Während bei allen höheren Lastniveaus die Rissfortschrittsrate infolge der Frequenzreduktion unverändert blieb, ist im Bereich von  $\Delta K_{th}$  ( $\approx 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) ein leicht beschleunigtes Risswachstum bei der verringerten Versuchsfrequenz festzustellen.

Eine nähere Beschreibung dieses Effekts ist anhand von Abbildung 4.40 möglich. Darin sind die Rissfortschrittsraten bei der Ermüdung von UFG NbZr in Hanks Lösung bei konstantem  $\Delta K$  im Schwellenwertbereich und variierter Frequenz von 20 Hz, 2 Hz und 0,2 Hz dargestellt. Um mögliche mikrostrukturelle Einflüsse auf die Ergebnisse auszuschließen, wurden die verschiedenen Frequenzen entsprechend den schematischen Darstellungen jeweils an einer Probe in direkter Folge eingestellt. In doppelt logarithmischer Auftragung ergibt sich eine linear abnehmende Rissfortschrittsrate mit zunehmender Versuchsfrequenz.

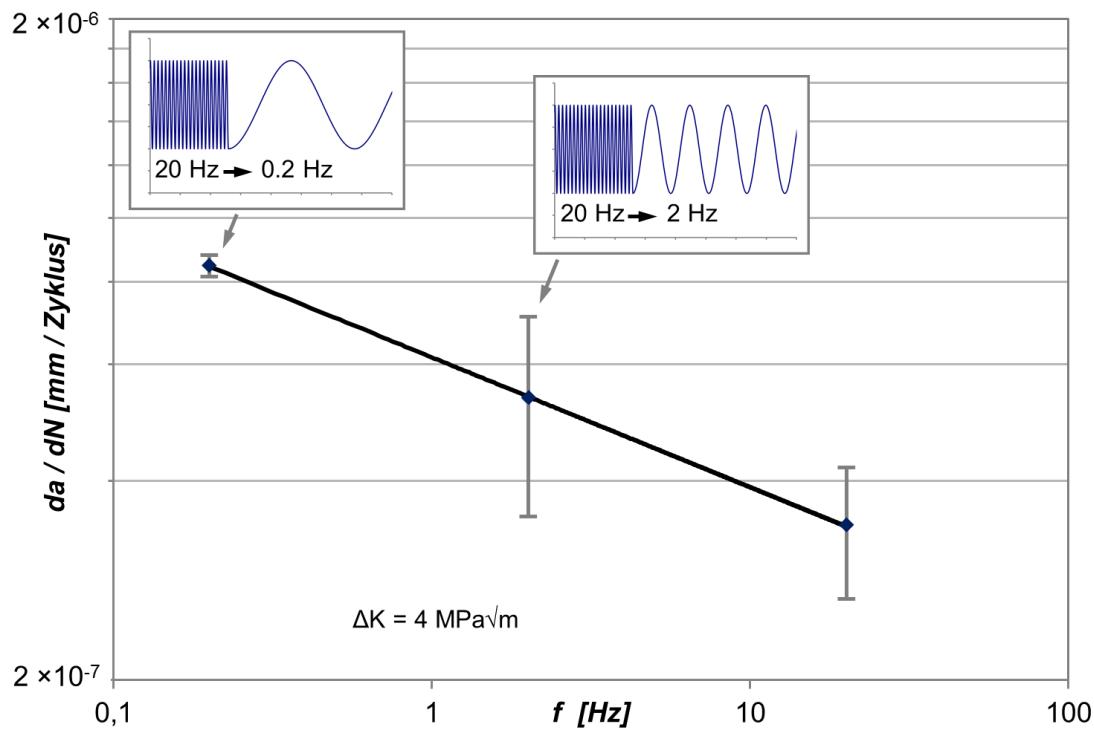


Abbildung 4.40: Einfluss der Versuchsfrequenz auf die Rissfortschrittsrate von UFG NbZr 8E in Hanks Lösung bei konstantem Lastniveau im Schwellenwertbereich [137]

Dieser Zusammenhang steht im Einklang mit einem Superpositionsmodell für SwRK [114], worin der zeitabhängige korrosive Anteil der Schädigung durch die erhöhte Immersionsdauer pro Zyklus erhöht wird, während der zyklenabhängige mechanische Anteil konstant bleibt. Diese Modellvorstellung bezieht sich allerdings zunächst nur auf den stationären Fall aktiver Korrosion und berücksichtigt damit streng genommen nicht den vorliegenden Fall eines repassivierenden Werkstoffs. In passiven Systemen können je nach Lastniveau weitere diffusionsbasierte Effekte, wie z.B. Wasserstoffabsorption und –versprödung an der Riss spitze ähnlichen Gesetzmäßigkeiten folgen. Daneben kann durch eine lokal veränderte Elektrolytkonzentration an der Riss spitze in einem ansonsten passiven System auch aktive Korrosion erfolgen [95]. So wurde für Aluminiumlegierungen in chloridhaltigen Umgebungsmedien ein deutlicher, ebenfalls negativer Frequenzeinfluss auf die Rissfortschrittsrate beobachtet [198], während einige Titanlegierungen einen „cross-over“ Effekt aufweisen, der bei einem bestimmten  $\Delta K$  Niveau einen Übergang von steigenden zu abnehmenden Rissfortschrittsraten infolge einer Reduktion der Versuchsfrequenz beschreibt [199]. In Systemen, die ein nennenswertes Ausmaß an Korrosionsprodukten aufweisen, wie etwa Magnesium in chloridhaltiger

Umgebung, ist neben den genannten Korrosions- und Versprödungseffekten auch eine Veränderung des Rissenschließverhaltens für eine Veränderung der Rissfortschrittsrate maßgeblich [200].

Zumindest der letztgenannte Effekt kann im Falle von UFG NbZr ausgeschlossen werden, da dieser eine umgekehrte Relation von Frequenz und Rissfortschrittsrate bedingen würde und eine rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Bruchflächen auch im Übergangsbereich zu dem frequenzbedingt beschleunigten Risswachstum (Abbildung 4.41) keine Anhaltspunkte für einen korrosiven Angriff liefert. Die tatsächlichen Mechanismen für ein beschleunigtes Risswachstum bleiben daher unklar. Erschwerend für die Aufklärung ist dabei, dass der Effekt nur im unmittelbaren Schwellenwertbereich auftritt und bei einer 100 fachen Verringerung der Frequenz lediglich eine Steigerung der Rissfortschrittsrate um den Faktor 3,5 erfolgt. Der Rissfortschritt pro Zyklus liegt dabei in der Größenordnung von 1 nm und ist daher selbst mit elektronenmikroskopischen Methoden kaum zugänglich. Für die Verwendung von UFG NbZr als Implantatwerkstoff bedeuten die beschriebenen Effekte im Umkehrschluss allerdings ebenfalls nur eine sehr begrenzte Beeinträchtigung durch SwRK.

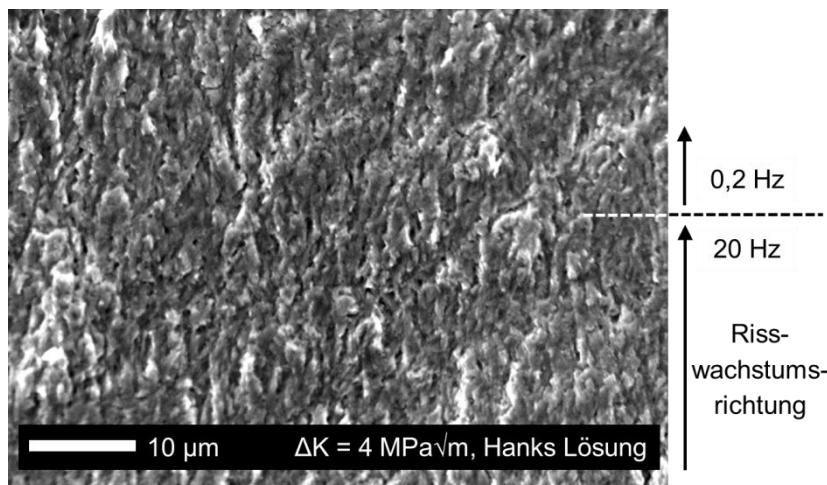


Abbildung 4.41: REM Aufnahme des Übergangsbereichs von 20 Hz zu 0,2 Hz Versuchsfrequenz bei der Ermüdung von UFG NbZr in Hanks Lösung bei konstantem Lastniveau im Schwellenwertbereich (Punkt A in Abbildung 4.39) [137]

## 4.6 Randschichthärtung mittels Oxidation

Um das Eigenschaftsprofil von UFG NbZr hinsichtlich der Verschleiß- und Ermüdungsbeanspruchung weiter zu verbessern, bietet sich die Möglichkeit einer Randschichthärtung. Nachdem der dafür benötigte Oxidationsprozess in bisherigen Untersuchungen neben der erwünschten Aufhärtung auch eine Oberflächenschädigung herbeiführte, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit systematisch verschiedene Einflussgrößen auf den Prozess untersucht, mit dem Ziel, eine möglichst schädigungsfreie Oberfläche bei gleichzeitig verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erreichen.

### 4.6.1 Einfluss der Wärmebehandlungsparameter

#### *Oxidation an Raumluft*

Sämtliche Wärmebehandlungen von NbZr an Raumluft bei Temperaturen oberhalb von 500 °C führten zur Bildung einer nicht fest anhaftenden porösen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Schicht. Die mit der Oxidation einhergehenden Massezunahmen (Abbildung 4.42) beschreiben folglich die kombinierte Sauerstoffaufnahme infolge innerer und äußerer Oxidation. Sämtliche Kurven zeigen einen anfangs parabolischen Verlauf, der auf die initiale Bildung einer schwach ausgeprägten Diffusionsbarriere hindeutet. Die weitere Massezunahme erfolgt annähernd linear, so dass hier von einem stationären Prozess aus Oxidschichtbildung und Abblättern auszugehen ist, in dem die Oxidschicht keinen Deckschichtcharakter hat und damit keinen wirksamen Schutz gegenüber weiterer Oxidation bietet. In dem betrachteten Temperaturbereich wird in der Literatur ebenfalls ein linearer Oxidationsverlauf angenommen [201]. Der große Volumenunterschied von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gegenüber Nb (PBW = 2,68) führt zu starken Wachstumsspannungen zwischen Grundwerkstoff und Oxidschicht, wodurch deren schwache Anhaftung verständlich ist.

Während üblicherweise eine Erhöhung der Temperatur aufgrund von begünstigten Diffusionsbedingungen eine erhöhte Massezunahme durch Oxidation bedingt, gilt dieser Zusammenhang im vorliegenden Fall nur unterhalb von 560 °C und oberhalb von 620 °C, nicht aber dazwischen. So führte die Wärmebehandlung bei 620 °C zu der insgesamt geringsten Massezunahme, während bei 560 °C die höchste Massezunahme und break-away Oxidation im Anfangsstadium beobachtet wurde.

Eine Veränderung des Oxidationsmechanismus zwischen den beiden Temperaturniveaus ist ebenfalls anhand des Erscheinungsbilds der Oberflächen zu vermuten. Nach Entfernen der losen Oxidschicht zeigt die konfokalmikroskopische Aufnahme infolge der 560 °C Wärmebehandlung Oxidanhäufungen und eine deutliche Zerrüttung der Probenoberfläche, während die Wärmebehandlung bei 620 °C zu einer wesentlich glatteren, schädigungsärmeren Oberfläche führte (Abbildung 4.42).

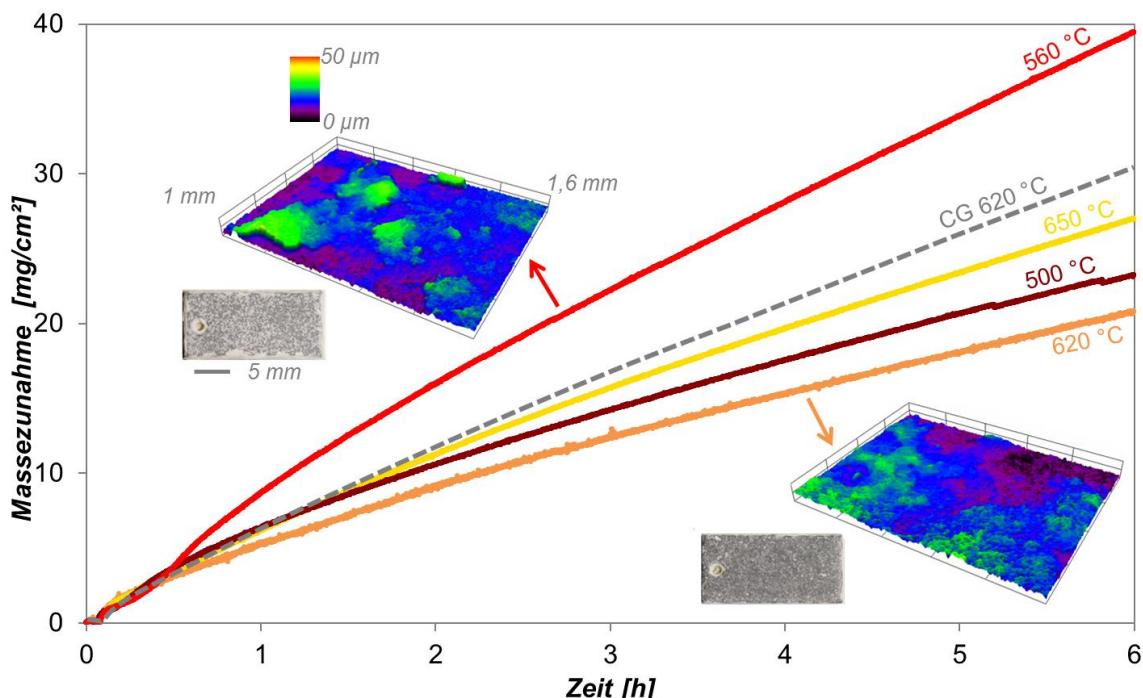


Abbildung 4.42: Masseveränderung von CG und UFG NbZr 8E bei Oxidationswärmebehandlungen auf verschiedenen Temperaturniveaus an Raumluft. Darin: konfokalmikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen nach Wärmebehandlungen bei 560 °C und 620 °C [202]

Alle Wärmebehandlungen ergaben eine signifikante Aufhärtung der jeweiligen Randschicht. Diese ist auf die innere Oxidation und damit auf die interstitielle Lösung von Sauerstoff sowie die Bildung von  $ZrO_2$  Dispersoiden zurückzuführen [123, 201–204]. Je nach Werkstoff und Wärmebehandlungstemperatur wurden deutliche Unterschiede der maximalen Aufhärtung und Einhärtung (EHT)<sup>11</sup> ermittelt (Abbildung 4.43). Da in den hier betrachteten Temperaturbereichen keine Erholungs- und Rekristallisationseffekte auftreten (vgl. Abschnitt 4.5.3), sind diese allein durch Unterschiede in den jeweiligen Oxidations- und Diffusionsprozessen bedingt.

<sup>11</sup> Einhärtung bzw. Einhärtetiefe (EHT) wird hier als der Abstand zwischen Probenoberfläche und nicht gehärtetem Grundmaterial definiert.

Unabhängig von der Legierungszusammensetzung und der Wärmebehandlungs-temperatur wurde bei allen UFG NbZr Proben die gleiche Randschichthärte von rund 820 HV ermittelt (Abbildung 4.43, 1). Dieser Wert stellt damit die maximale mittels Oxidation erreichbare Härte in UFG NbZr dar. Die Einhärtbarkeit ist in den hier gegebenen Grenzen ebenfalls unabhängig von der Legierungszusammensetzung, wie die sehr ähnlichen Härteprofile für UFG Nb-1Zr und Nb-2,3Zr bei 560 °C zeigen (2). Für das System Nb-Zr ist zwar eine positive Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zr Konzentration bekannt, die allerdings bei den hier untersuchten Legierungszusammensetzungen im Bereich der Streuung der Daten liegt [205]. Unter der Annahme, dass das gelöste Zirkonium näherungsweise vollständig mit dem eindiffundierten Sauerstoff reagiert, wäre eine stärker ausgeprägte Dispersionshärtung im Falle des Nb-2,3Zr zu erwarten. Demnach ist zusätzlich von einem maßgeblichen Härtungsbeitrag von interstitiell gelöstem Sauerstoff auszugehen, dessen Löslichkeit in beiden Legierungen etwa gleich hoch ist. Für diese Annahme spricht ebenfalls der abknickende Kurvenverlauf bei den 620 und 650 °C Wärmebehandlungen von UFG NbZr (3). Bis zu einer Tiefe von etwa 15 µm folgt demnach die Verfestigung einer anderen Gesetzmäßigkeit als im linearen Verlauf danach.

Die beiden letztgenannten Wärmebehandlungen führten zu deutlich höheren Einhärtetiefen von rund 200 µm gegenüber jenen bei 500 und 560 °C (30 – 40 µm). Diese Abweichung ist nicht allein durch die begünstigte Diffusion aufgrund der höheren Temperaturen erklärbar, zumal die beiden höheren, als auch die beiden niedrigeren Temperaturniveaus untereinander kaum Abweichungen zeigen. Vielmehr deutet auch dieses Verhalten auf einen Wechsel der Oxidationsmechanismen zwischen 560 und 620 °C hin.

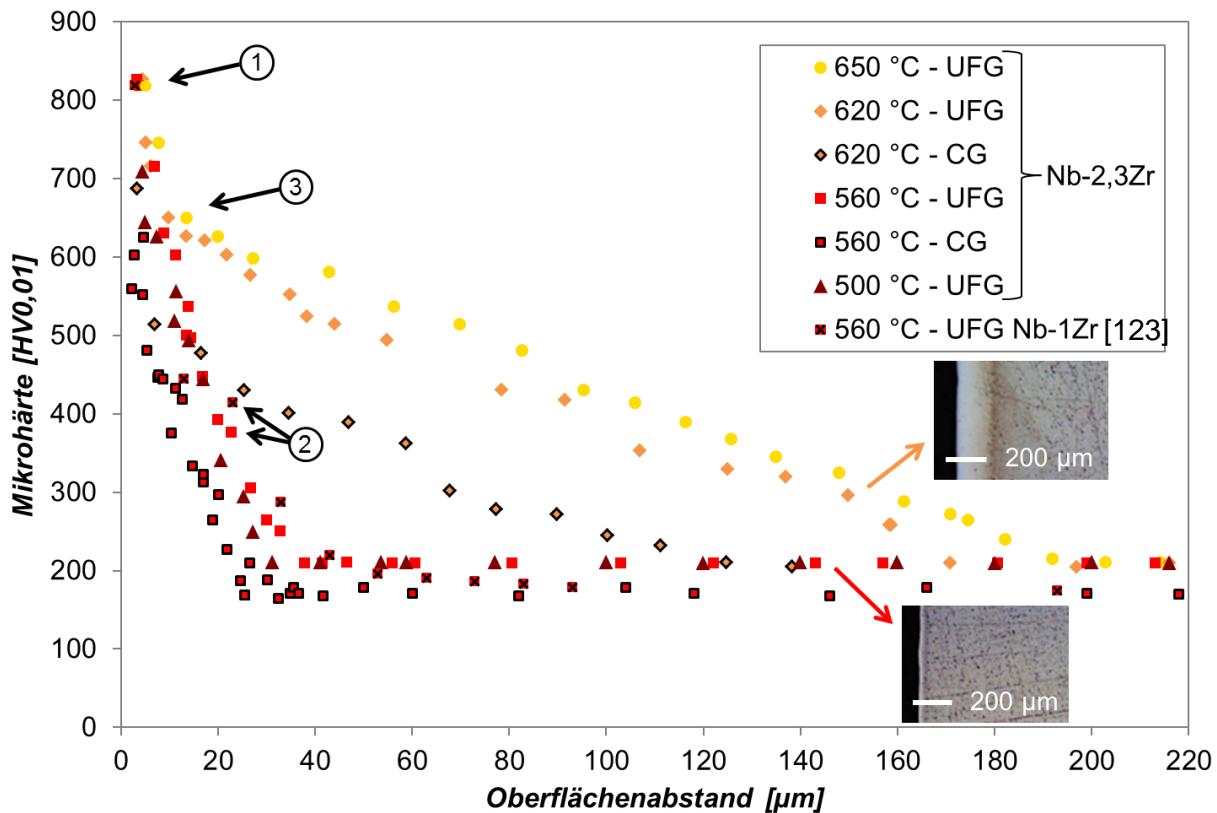
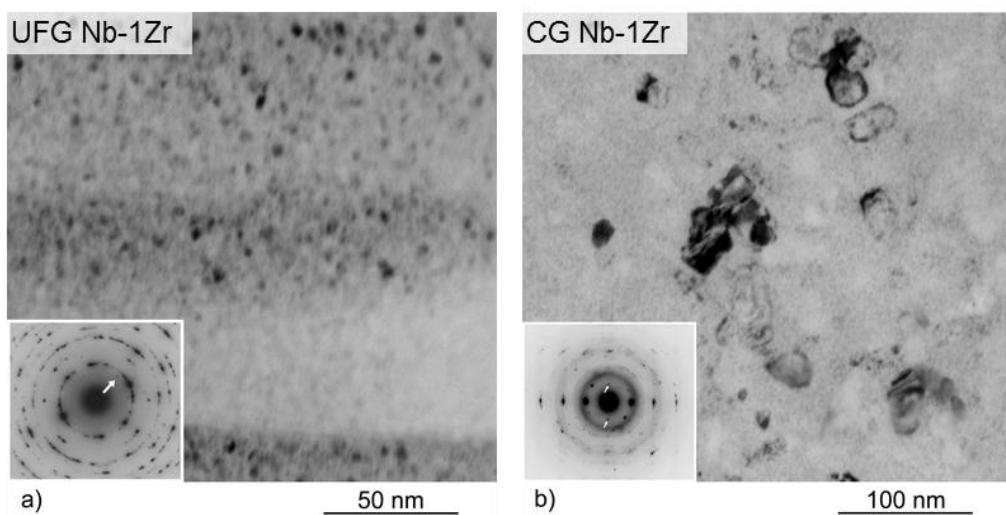


Abbildung 4.43: Härteprofile verschiedener UFG und CG Nb-2,3Zr Proben nach der Wärmebehandlung auf unterschiedlichen Temperaturniveaus für jeweils 6 h. Darin: Schliffbilder von UFG NbZr 8E, die eine deutlich höhere Einhärtung bei 620 gegenüber 560 °C zeigen. [123, 202]

Das UFG NbZr zeigt im Gegensatz zur CG Variante eine deutlich höhere Auf- und Einhärtung bei gleichen Wärmebehandlungstemperaturen. Dieses Verhalten ist durch unterschiedliche Diffusionsbedingungen in UFG und CG Werkstoffen erklärbar. Während in CG Werkstoffen Volumendiffusion vorherrscht, deren Geschwindigkeit durch den Diffusionskoeffizienten des Matrixmaterials bestimmt ist, ist in UFG Werkstoffen durch den hohen Anteil an Korngrenzen eine Kurzschlussdiffusion in diesen gestörten Gitterbereichen möglich [206, 207]. Diese führt zu einer schnelleren Eindiffusion des Sauerstoffs und damit zu einer höheren Kinetik der inneren Oxidation im UFG NbZr und zu einer tieferen Einhärtung bei gleicher Wärmebehandlungsdauer. Die gleichzeitig höhere Aufhärtung liegt in der Struktur der gebildeten ZrO<sub>2</sub> Teilchen begründet. Wie TEM Aufnahmen von Niendorf et al. für UFG und CG Nb-1Zr zeigen (Abbildung 4.44), werden bei gleichen Wärmebehandlungen in UFG NbZr nanoskalige ZrO<sub>2</sub> Dispersoide gebildet, während in der CG Variante erheblich gröbere Teilchen entstehen [123]. Der Grund dafür liegt

vermutlich in der deutlich höheren Zahl an Keimstellen in der UFG Struktur. Nach dem Orowan Passiermechanismus (vgl. Abschnitt 2.6) ist der Verfestigungsbeitrag von Teilchen umso höher, je feiner diese sind. Eine Abschätzung anhand der Dispersoidgrößen in Abbildung 4.44 ergibt eine mindestens vierfach höhere Verfestigungswirkung der nanoskaligen Dispersoide im UFG Material gegenüber den groben Dispersoiden im CG Material.

Während in der Literatur teilweise die Festigkeitssteigerung allein dem interstitiell gelösten Sauerstoff zugeschrieben wird und für die bei höheren Temperaturen gebildeten  $ZrO_2$  Teilchen hingegen keine signifikanten Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von NbZr angenommen werden [203], deuten die vorliegenden Ergebnisse auf einen deutlichen Festigkeitsbeitrag der Dispersoide hin, da allein über die Diffusion des gelösten Sauerstoffs zwar eine größere Einhärtetiefe in UFG NbZr gegenüber dem CG Material erklärbar wäre, nicht jedoch die höhere Aufhärtung.



*Abbildung 4.44: TEM Aufnahmen und Beugungsbilder von a) UFG Nb-1Zr 16E und b) CG Nb-1Zr nach jeweils gleicher Oxidationswärmebehandlung. Die Pfeile in den Beugungsbildern deuten auf Reflexe der  $ZrO_2$  Phase hin [123]*

#### *Variation des Sauerstoffpartialdrucks*

Da bei 620 °C die geringste Oberflächenschädigung an Raumluft auftrat, wurden alle folgenden Wärmebehandlungen bei dieser Temperatur durchgeführt. Eine Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks von rund 200 hPa auf 2 bzw. 0,2 hPa bewirkte dabei jeweils eine deutlich reduzierte Massezunahme (Abbildung 4.45). Gleichzeitig nahm die Oberflächenschädigung durch Oxidation bei 2 hPa soweit ab,

dass keine Oxidanhäufungen mehr entstanden; bei 0,2 hPa war schließlich keine oberflächliche  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Bildung mehr sichtbar. Abgesehen von den reduzierten Massezunahmen blieben die charakteristischen Kurvenverläufe – initial parabolisch, danach linear – erhalten, was für weitgehend unveränderte Diffusionsbedingungen spricht.

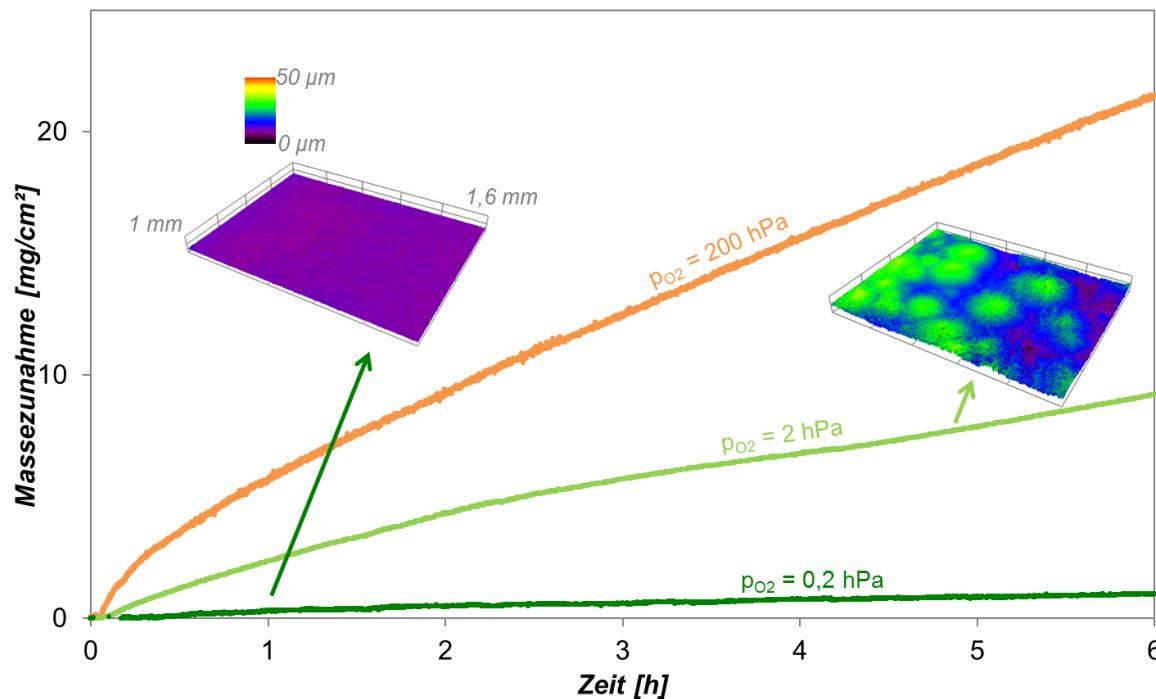


Abbildung 4.45: Masseveränderung von UFG NbZr 8E bei Oxidationswärmebehandlungen bei 620 °C unter variiertem Sauerstoffpartialdruck. Darin: konfokalmikroskopische Aufnahmen der Probenoberflächen nach Wärmebehandlungen bei 2 und 0,2 hPa [202]

Alle drei Umgebungsmedien führten trotz der deutlich unterschiedlichen Massezunahme zu annähernd identischer Auf- und Einhärtung (Abbildung 4.46). Die innere Oxidation verläuft folglich unverändert und unabhängig von der oberflächlichen Oxidation bei den niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken. Von der Massezunahme an Raumluft entfallen demnach lediglich etwa 5 % auf die innere Oxidation, während der übrige Teil durch die unerwünschte oberflächliche Oxidation hervorgerufen wird.

Eine deutlich tiefere Einhärtung wurde durch Verlängerung der Wärmebehandlungsdauer auf 18 h erreicht, was unter den vorliegenden näherungsweise stationären Diffusionsbedingungen (konstant hohe Sauerstoffkonzentration im Umgebungsmedium und konstant geringe Konzentration im Probenkern) zu erwarten

ist. Der nichtlineare Kurvenverlauf ist hingegen durch Diffusion allein wiederum nicht erklärbar sondern spricht ebenfalls für eine kombinierte Verfestigungswirkung durch gelösten Sauerstoff und gebildete Dispersoide.

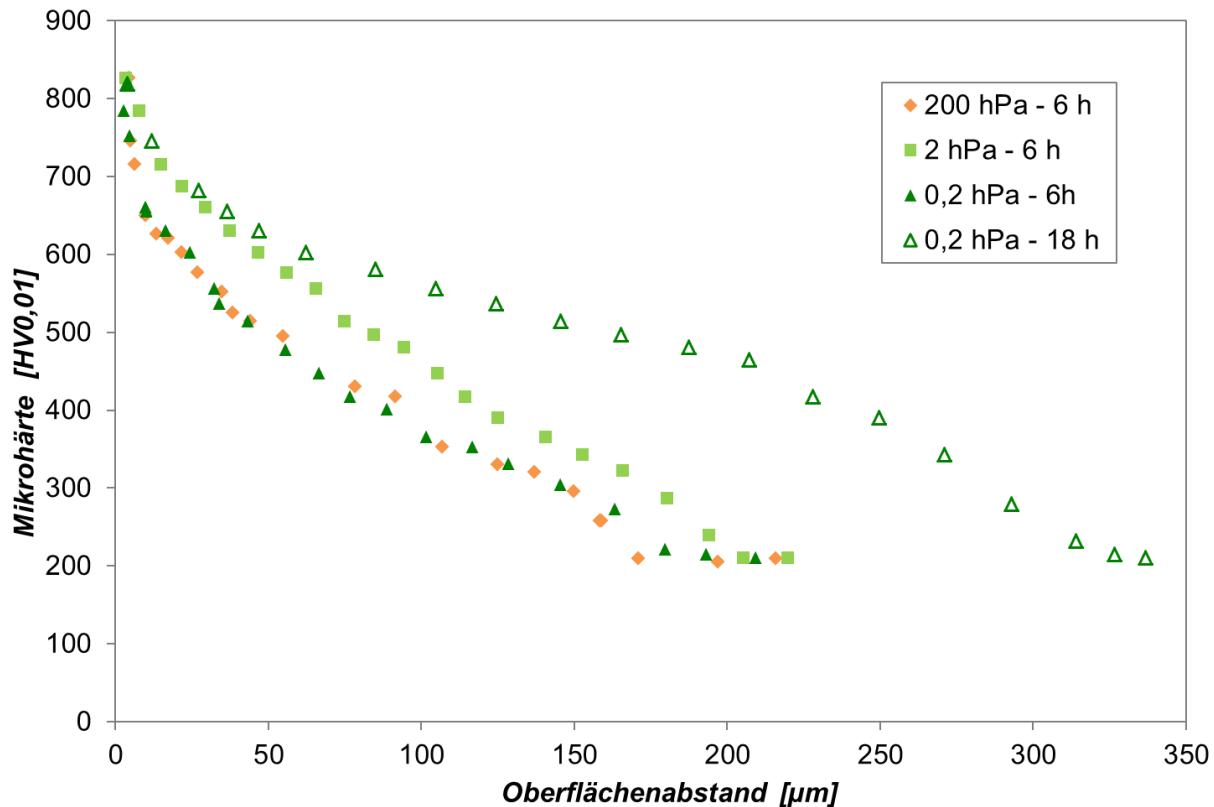


Abbildung 4.46: Härteprofile von UFG NbZr 8E Proben nach der Wärmebehandlung bei 620 °C bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und variierter Wärmebehandlungsdauer [202]

#### 4.6.2 Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften

##### Monotone Eigenschaften

Abbildung 4.47 zeigt exemplarisch den Vergleich einer mittels innerer Oxidation randschichtgehärteten UFG NbZr Probe (560 °C für 6 h bei p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 200 hPa, 40 μm EHT) mit einer nicht gehärteten Probe unter monotoner Zugbelastung. Die Randschichthärtung führt dabei zu einer leicht erhöhten Festigkeit bei gleichzeitiger Reduktion der Bruchdehnung von 17 % auf 10 %. Die geringe Festigkeitszunahme ist dabei durch den relativ geringen Volumenanteil der gehärteten Randschicht erklärt. Diese ist relativ spröde und versagt bereits bei geringer plastischer Verformung, so dass durch eine erhöhte Kerbwirkung ein frühzeitiges Einschnüren erfolgt und daher eine verminderte Duktilität resultiert. Durch Erhöhung der

Wärmebehandlungsdauer und damit der Dicke der Randschicht ist damit die Einstellung eines höherfesten, spröderen makroskopischen Spannung-Dehnungs-Verhaltens möglich.

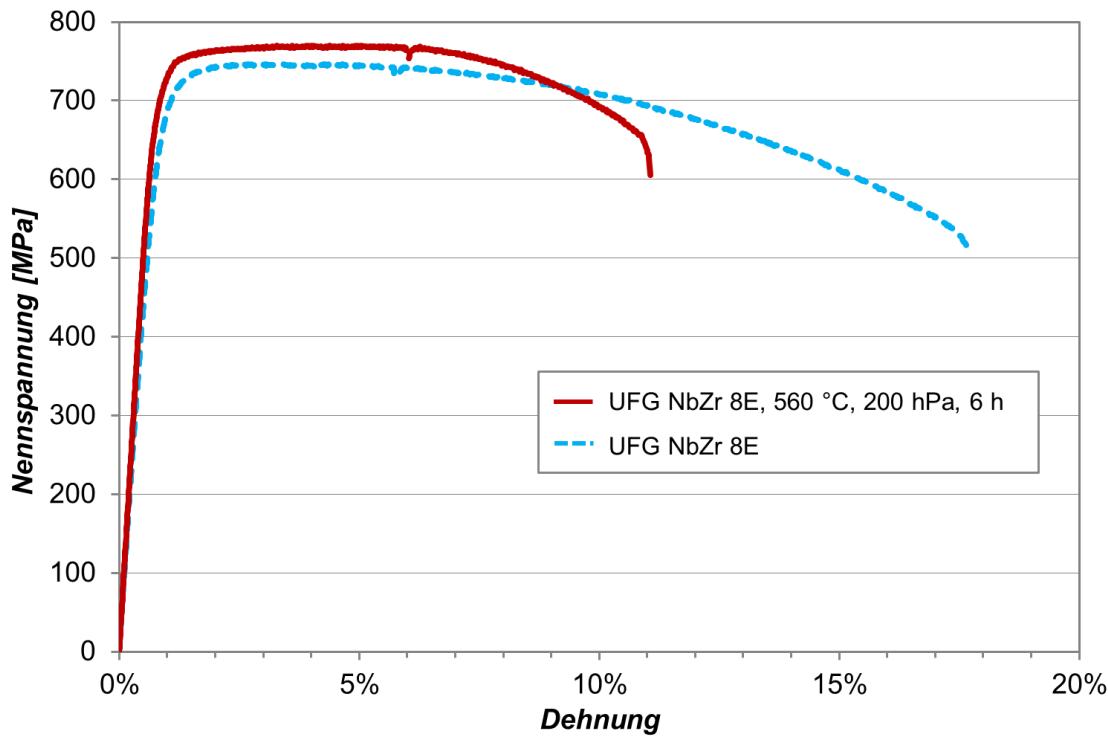


Abbildung 4.47: Monotoner Spannung-Dehnung-Verlauf von mittels innerer Oxidation randschichtgehärtetem UFG NbZr 8E ( $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 200\text{ hPa}$ ) im Vergleich zu nicht gehärtetem UFG NbZr 8E [124]

### Verschleißeigenschaften

Der Masseverlust durch Trockenverschleiß von CG, UFG und gehärtetem UFG NbZr ( $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 200\text{ hPa}$ ,  $40\text{ }\mu\text{m}$  EHT) ist in Abbildung 4.48 dargestellt. Bei relativ geringen Anpressdrücken von bis zu  $0,5\text{ MPa}$  erfolgt bei  $300\text{ m}$  Verschleißweg kein nennenswerter Abtrag bei der randschichtgehärteten Variante, während UFG und CG NbZr bereits hier einen vielfach höheren Masseverlust zeigen (a). Unter höheren Anpressdrücken steigt auch der Abtrag des gehärteten Materials an, bleibt jedoch bei allen untersuchten Drücken unter den durchweg ähnlichen Werten von UFG und CG NbZr. Auch eine deutliche Verlängerung des Verschleißweges führt zu keinem nennenswerten Abtrag des gehärteten Materials bei geringem Anpressdruck (b). Dem gegenüber tritt bei UFG und CG NbZr ein deutlich höherer Masseverlust auf, der gleichermaßen linear mit dem Verschleißweg ansteigt.

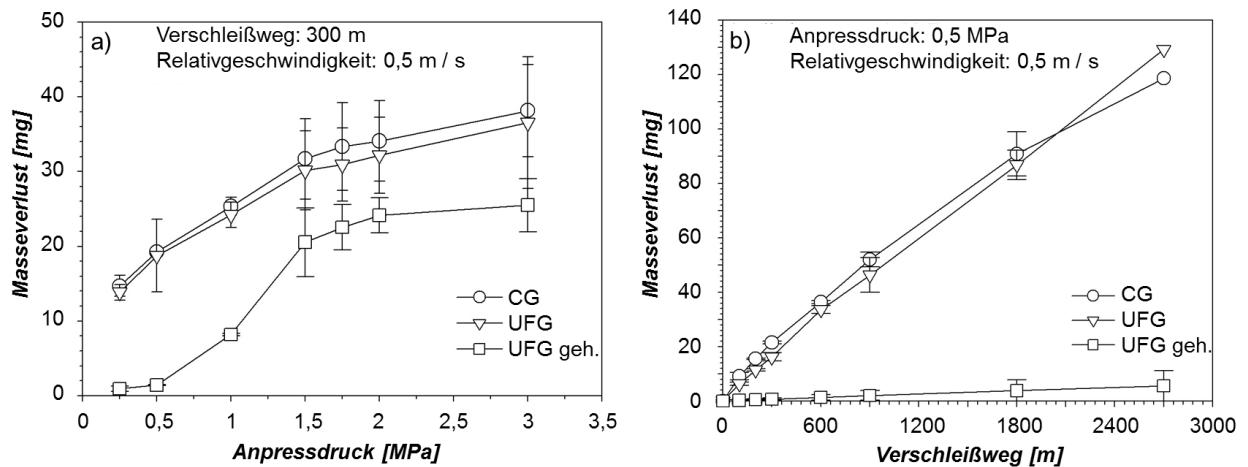


Abbildung 4.48: Trockenverschleißeigenschaften von CG, UFG und randschichtgehärtetem UFG NbZr 8E gegen gesinterte Tonerde a) bei variiertem Anpressdruck, b) bei konstantem Anpressdruck in Abhängigkeit des Verschleißweges [124]

REM Untersuchungen der verschleißbeanspruchten Oberflächen zeigen dem entsprechend bei geringem Anpressdruck von 0,25 MPa eine im Wesentlichen intakte Randschicht des gehärteten UFG NbZr (Abbildung 4.49 e), während bei dem hohen Druck von 3 MPa die Randschicht gänzlich abgetragen ist (f), was ebenfalls durch den geringeren mittels XRD gemessenen ZrO<sub>2</sub> Anteil belegt wird (h). Das Erscheinungsbild entspricht daher weitgehend dem des nicht gehärteten UFG NbZr nach dem Verschleißversuch (d). Dieses zeigt darüber hinaus unabhängig vom Anpressdruck keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem CG Zustand (a und b gegenüber c und d).

Bei geringem Anpressdruck minimiert die oxidierte Randschicht offenbar dauerhaft den Abtrag, was auf eine Verringerung von abrasivem, adhäsivem und oxidativem Verschleiß zurückgeführt werden kann [208]. Unter höherem Druck wird diese Schicht hingegen frühzeitig abgetragen, so dass im Folgenden kein wirksamer Verschleißschutz mehr gegeben ist und ein Abtrag wie bei dem nicht gehärteten UFG NbZr erfolgt. Letzterer wird durch die mangelnde plastische Verformbarkeit und ein damit begünstigtes Absplittern der Randschicht begünstigt [209]. Die tribologischen Bedingungen der hier beschriebenen Untersuchungen sind dabei aufgrund eines fehlenden Fluids zwischen der Reibpaarung und eines sehr harten Gegenkörpers deutlich kritischer als im anvisierten Einsatzfall im menschlichen Körper.

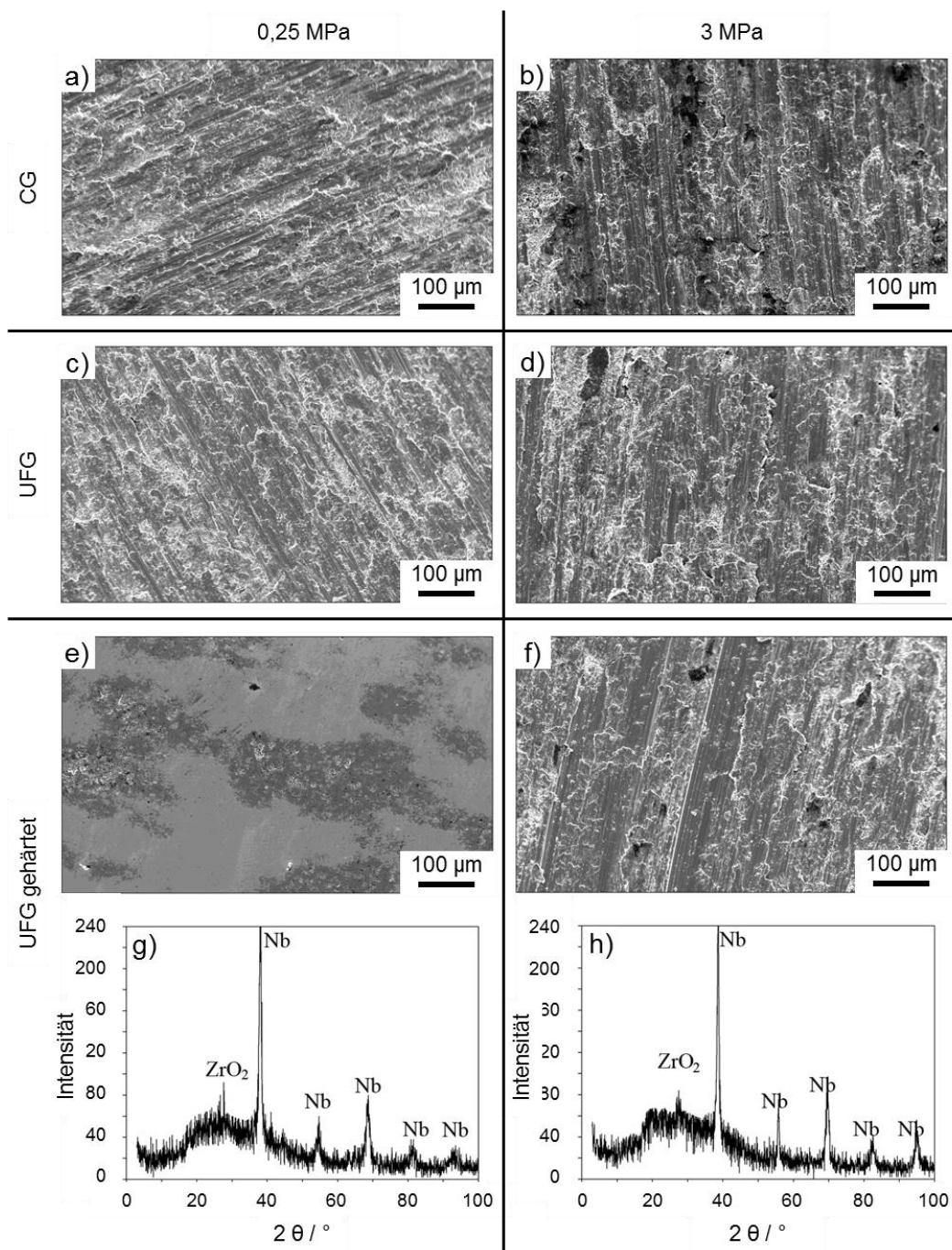


Abbildung 4.49: REM Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von CG NbZr (a und b), UFG NbZr (c und d) und gehärtetem UFG NbZr (e und f), geprüft bei 0,25 MPa (a, c, und e) und 3MPa (b, d, und f) Anpressdruck bei konstanter Verschleißgeschwindigkeit (0,5 m / s) und konstantem Verschleißweg (300 m). Die XRD Spektren (g und h) entsprechen den Oberflächen der gehärteten Proben (e und f) [124]

Während die Randschichthärtung erwartungsgemäß das Verschleißverhalten von NbZr deutlich beeinflusst, zeigt sich zwischen CG und UFG NbZr kein nennenswerter Unterschied bezüglich des Materialabtrags, unabhängig von Anpressdruck und Verschleißweg. Trotz deutlicher monotoner Festigkeitssteigerung bewirkt die

Ultrafeinkornhärtung demnach keine Verbesserung der Verschleißeigenschaften gegenüber dem CG Ausgangszustand. Die sehr ähnlichen Oberflächen deuten ebenfalls auf gleiche Verschleißmechanismen hin. Diese Beobachtungen stehen damit im Einklang mit Untersuchungen an CG und UFG Titan [210], die ebenfalls keine deutlich veränderten Verschleißeigenschaften infolge des ECAP Prozesses und ähnliche Dimensionen von Verschleiß- und Verformungsschichten für CG und UFG Material ergeben haben. Ein direkter Vergleich des Abtrags von UFG NbZr und UFG Titan ist dabei aufgrund der unterschiedlichen Materialien der verwendeten Gegenkörper nicht möglich.

Zur Einordnung der Ergebnisse bezüglich der hier untersuchten randschichtgehärteten UFG NbZr Proben ist zu beachten, dass diese teilweise oxidationsgeschädigte Oberflächen aufwiesen, da die Verschleißuntersuchungen vor der Optimierung des Oxidationsprozesses erfolgt sind. Ein nochmals verbessertes Verschleißverhalten von UFG NbZr bei Verwendung von schädigungsfreien Wärmebehandlungen ist daher anzunehmen.

### *LCF Eigenschaften*

Unter LCF Belastung zeigt randschichtgehärtetes UFG NbZr 8E ( $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ hPa}$ , 200  $\mu\text{m}$  EHT) eine sehr stabile Spannungsantwort mit keinerlei Ver- oder Entfestigung bei Dehnungsamplituden von 0,4 und 0,5 % (Abbildung 4.50). Das Spannungsniveau liegt dabei deutlich über dem des nicht gehärteten Materials. Das Versagen nach ca. 5000 Zyklen auf dem höheren Lastniveau ist dabei nicht repräsentativ, da hier ein Riss an der Zentrierbohrung im Probenkopf initiierte.

Für randschichtgehärtete Werkstoffe ist eine LCF Belastung generell kritisch, da die hohen zyklischen Dehnungen in der Randschicht nur sehr begrenzt durch plastische Verformung aufgenommen werden können. Dem entsprechend ist von einer kritischen Dehnungsamplitude auszugehen, unterhalb derer die erschwerte Rissinitiierung zu einer deutlichen Lebensdauerverlängerung führt, während darüber ein frühzeitiges Versagen durch ein Aufreißen der Randschicht zu erwarten ist. Im vorliegenden Fall liegt diese offenbar oberhalb von 0,5 %.

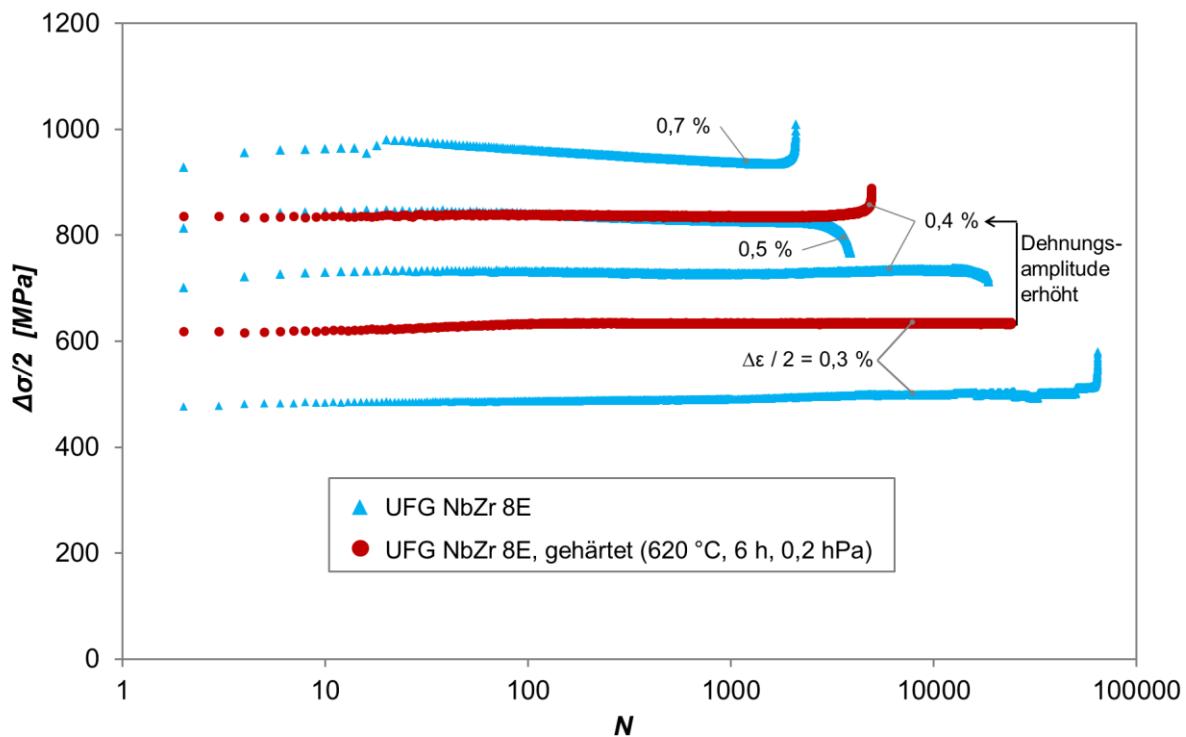


Abbildung 4.50: Wechselverformungskurven aus dehnungsgeregelten LCF Versuchen ermittelt an randschichtgehärtetem UFG NbZr 8E ( $620\text{ }^\circ\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ hPa}$ ) im Vergleich zu nicht gehärtetem UFG NbZr 8E

Niendorf et al. haben bei vorhergehenden Untersuchungen an randschichtgehärtetem UFG Nb-1Zr 16E ( $560\text{ }^\circ\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 200\text{ hPa}$ ,  $40\text{ }\mu\text{m}$  EHT) ebenfalls eine deutliche Lebensdauerverlängerung bis zu einer Dehnungsspannungsamplitude von 0,5 % festgestellt, allerdings begleitet von einer deutlichen Entfestigung [123]. Letztere resultiert aus dem größeren Volumenanteil nicht gehärteten Materials im Vergleich zu dem hier untersuchten Zustand. Bei einer Dehnungsspannungsamplitude von 0,6 % wurde eine verkürzte Lebensdauer gegenüber dem nicht gehärteten UFG Zustand beobachtet (Abbildung 9.6), so dass hier die Stabilitätsgrenze der gehärteten Randschicht angenommen wurde.

Im vorliegenden Fall ist demnach von einer ähnlichen Stabilitätsgrenze auszugehen, allerdings lässt die hohe Kerbempfindlichkeit des gehärteten Materials in Verbindung mit der hier verwendeten Probengeometrie aufgrund der bevorzugten Rissinitiierung in den Bereichen der Einspannungen, der Übergangsradien und der Zentrierbohrungen keine abschließende Aussage zu.

### HCF Eigenschaften

Unter HCF Bedingungen führt eine Randschichthärtung von UFG NbZr 8E ( $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ hPa}$ , 200  $\mu\text{m}$  EHT) zu einer deutlichen Erhöhung der Dauerfestigkeit gegenüber dem nicht gehärteten Zustand (Abbildung 4.51). Die dabei im Wesentlichen elastisch belastete Randschicht erschwert demnach wirksam die Rissinitiierung. Der abgeschätzte Bereich der Dauerfestigkeit liegt dabei mit rund 400 MPa etwa auf dem Spannungsniveau der LCF Versuche bei einer Dehnungsamplitude von 0,5 % ( $\approx 420\text{ MPa}$ ).

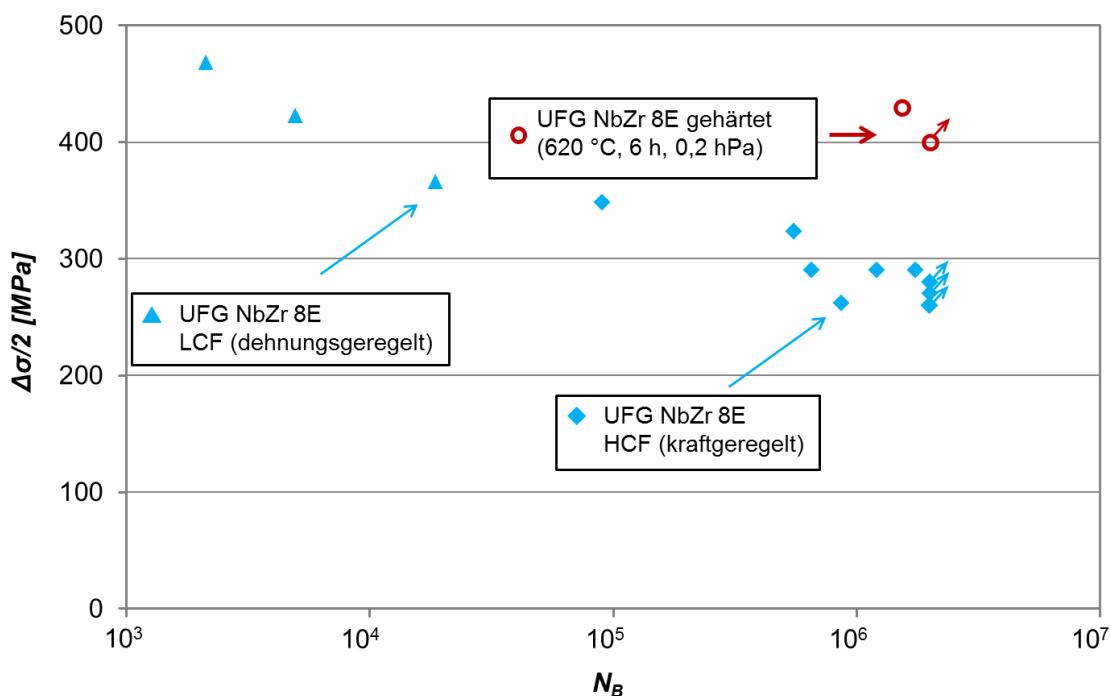


Abbildung 4.51: Wöhler-Diagramm für randschichtgehärtetes UFG NbZr 8E ( $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ hPa}$ ) im Vergleich zu nicht gehärtetem UFG NbZr 8E. [202]

Die Lebensdauer von rund  $1,5 \times 10^6$  Zyklen bei einem Spannungsniveau von 430 MPa ist allerdings auch hier nur bedingt repräsentativ, da wiederum ein Versagen im Einspannbereich erfolgte. Einschränkend für die HCF Ergebnisse war demnach erneut die hohe Kerbempfindlichkeit der gehärteten Proben in Verbindung mit dem Einspannkonzept, welches trotz einiger systematischer Verbesserungen bei den meisten Versuchen den limitierenden Faktor darstellte.

### 4.6.3 Eigenschaftsverbesserung durch zweistufige Wärmebehandlung

Nachdem alle Wärmebehandlungen an UFG NbZr eine sehr hohe Randhärte von mehr als 800 HV und damit eine erhöhte Sprödigkeit und Kerbempfindlichkeit zur Folge hatten, wurde ein zweistufiger Wärmebehandlungsprozess untersucht, mit dem Ziel, ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil mit reduzierter Sprödigkeit zu erreichen.

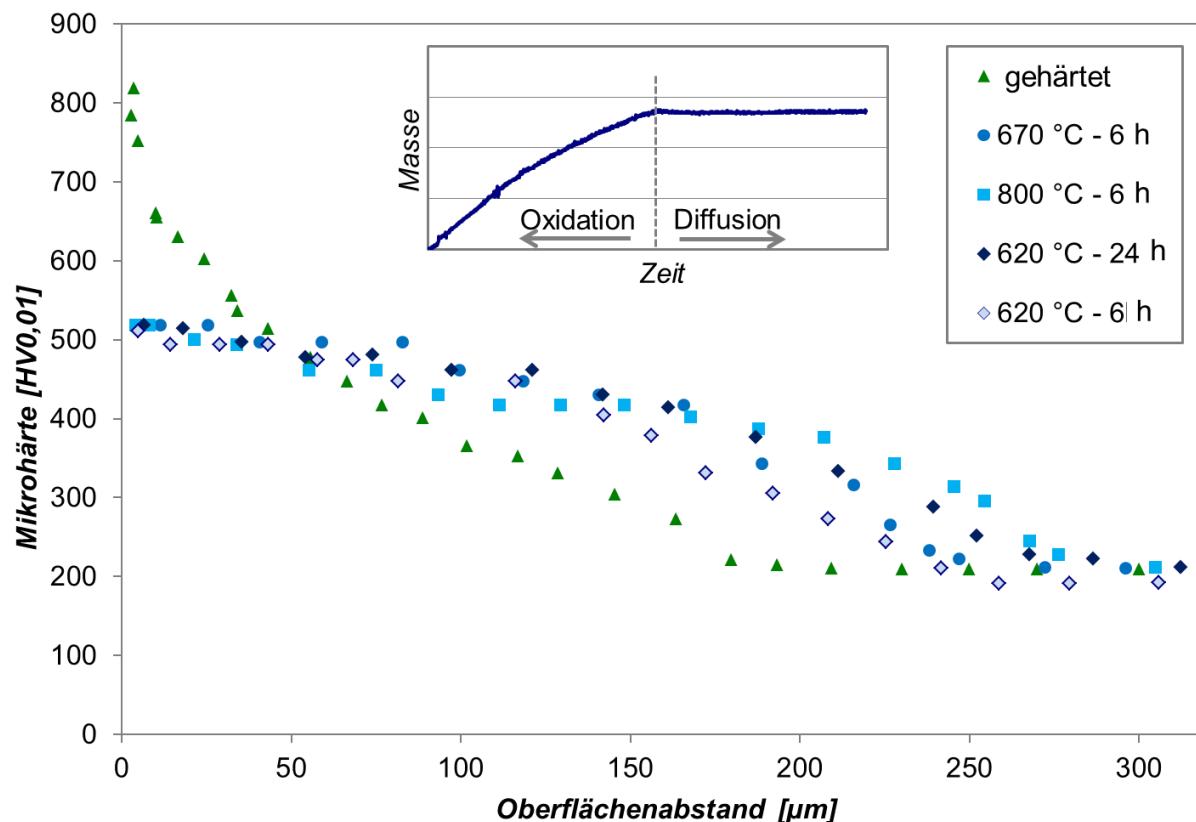


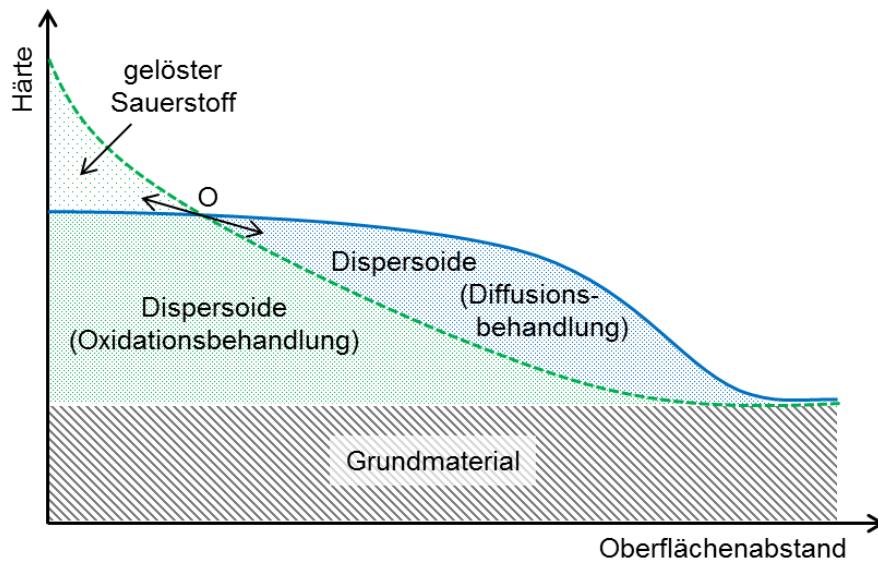
Abbildung 4.52: Härteprofile von UFG NbZr 8E Proben nach zweistufiger Wärmebehandlung bei 1.)  $p_{O_2} = 0,2 \text{ hPa}$  und  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  für 6 h und 2.)  $p_{O_2} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ hPa}$  bei unterschiedlichen Temperaturen und Wärmebehandlungsdauern [202]

Die erste Wärmebehandlung (Oxidationsbehandlung) wurde dabei basierend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.6.1 stets für 6 h bei  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  und 0,2 hPa Sauerstoffpartialdruck durchgeführt (Zustand „gehärtet“). Die zweite Wärmebehandlung (Diffusionsbehandlung, Zustand „nachbehandelt“) erfolgte bei deutlich reduziertem Sauerstoffpartialdruck von etwa  $2 \times 10^{-6} \text{ hPa}$ . Abbildung 4.52 zeigt die Härteverläufe in der Randschicht von UFG NbZr infolge unterschiedlicher Nachbehandlungen. In dem untersuchten Temperatur- und Zeitbereich stellte sich annähernd unabhängig von diesen beiden Parametern ein gleichermaßen veränderter Härteverlauf ein. Die Randhärte ist dabei auf rund 520 HV deutlich

reduziert und es schließt sich ein flacherer Härteabfall mit einer erhöhten Einhärtetiefe an.

Durch den geringen Sauerstoffpartialdruck während der Nachbehandlung erfolgt keine weitere Sauerstoffaufnahme der Probe – allerdings auch keine nennenswerte Sauerstoffabgabe, wie der Masse-Temperatur Verlauf in Abbildung 4.52 zeigt. Eine signifikante Gegendiffusion von Zirkonium in die Randschicht ist dabei nicht gegeben (Abbildung 9.5). Durch die hohe Temperatur sind die Diffusionsbedingungen erleichtert, so dass der bereits in der Probe gelöste Sauerstoff beweglich wird. Da die vorher gebildeten  $ZrO_2$  Dispersoide thermisch sehr stabil sind, handelt es sich dabei offenbar ausschließlich um den interstitiell gelösten Sauerstoff. Dessen Konzentrationsprofil wird dahingehend ausgeglichen, dass aus dem sauerstoffreichen Randbereich Sauerstoffdiffusion ins Probeninnere stattfindet und zu weiterer Dispersoidbildung führt, weshalb die Härte oberhalb von ca. 50 µm Einhärtetiefe ansteigt. Gleichzeitig verarmt der Randbereich an gelöstem Sauerstoff und die Zusatzverfestigung entfällt dort. Die Randhärte von 520 HV stellt demnach einen rein dispersionsverfestigten Zustand dar. Die Tatsache, dass der Härteverlauf näherungsweise unabhängig von der Temperatur und Dauer der Diffusionsbehandlung ist, unterstützt die Annahme, dass dieser nunmehr fast ausschließlich durch die Dispersionverfestigung und nicht mehr durch das Konzentrationsprofil des interstitiell gelösten Sauerstoffs bestimmt ist. Dafür spricht ebenfalls die Lage des Härtemaximums unmittelbar am Rand, wo Sauerstoff bei der Diffusionsbehandlung aufgrund des niedrigen Umgebungsdrucks ausdiffundieren kann.

Eine schematische Zusammenfassung der vorherrschenden Verfestigungsmechanismen infolge der Wärmebehandlungen von UFG NbZr bietet Abbildung 4.53. Demnach tritt nach der Oxidationsbehandlung infolge der Sauerstoffeindiffusion eine Verfestigung durch gelösten Sauerstoff sowie durch gebildete  $ZrO_2$  Dispersoide auf. Die nachfolgende Diffusionsbehandlung, in der kein weiterer Sauerstoff aufgenommen wird, sondern lediglich der bereits gelöste durch Diffusion umverteilt und zu weiteren Dispersoiden gebunden wird, führt zu einem abgeflachten Härteverlauf mit dominierender Dispersionverfestigung.



*Abbildung 4.53: Schematische Darstellung der Härteverläufe und der dominierenden Verfestigungsmechanismen in UFG NbZr nach einer ersten Wärmebehandlung bei relativ hohem Sauerstoffpartialdruck (Oxidationsbehandlung) und einer nachfolgenden zweiten Wärmebehandlung (Diffusionsbehandlung) unter näherungsweisem Sauerstoffausschluss [202]*

#### *Auswirkungen einer Diffusionsbehandlung auf die Ermüdungseigenschaften*

Für eine erste Beurteilung, in wie weit die HCF Eigenschaften von randschichtgehärtetem UFG NbZr durch eine Diffusionsbehandlung beeinflusst werden, wurde ein LIT mit 100.000 Zyklen pro Lastniveau, beginnend bei 300 MPa und  $R = -1$  durchgeführt. Dabei kam es bei 495 MPa und insgesamt rund  $1,3 \times 10^6$  Zyklen zum Versagen der Probe. Damit ist auch für diesen Zustand eine gegenüber dem nicht gehärteten UFG NbZr deutlich gesteigerte Dauerfestigkeit anzunehmen. Wenngleich die Randschicht mit 520 HV im Vergleich zu dem gehärteten Zustand eine deutlich verringerte Härte aufweist, konnte dennoch mittels DIC keine plastische Verformung vor dem Versagen detektiert werden. Eine Rissinitiierung im Inneren der Proben, die bei randschichtgehärteten Werkstoffen aufgrund der Dehnungskompatibilität häufig im Übergangsbereich zwischen Randschicht und Grundmaterial erfolgt [211], ist daher auch hier ein möglicher Schädigungsmechanismus. Ein typisches Versagensbild ist in Abbildung 4.54 gezeigt. Auf der Probenflanke ist dabei die Delamination einer wenige  $\mu\text{m}$  dünnen Randschicht zu erkennen, die für die weiterhin hohe Kerbempfindlichkeit trotz

reduzierter Randhärte gegenüber dem gehärteten Zustand ursächlich sein könnte und daher näherer Charakterisierung bedarf.

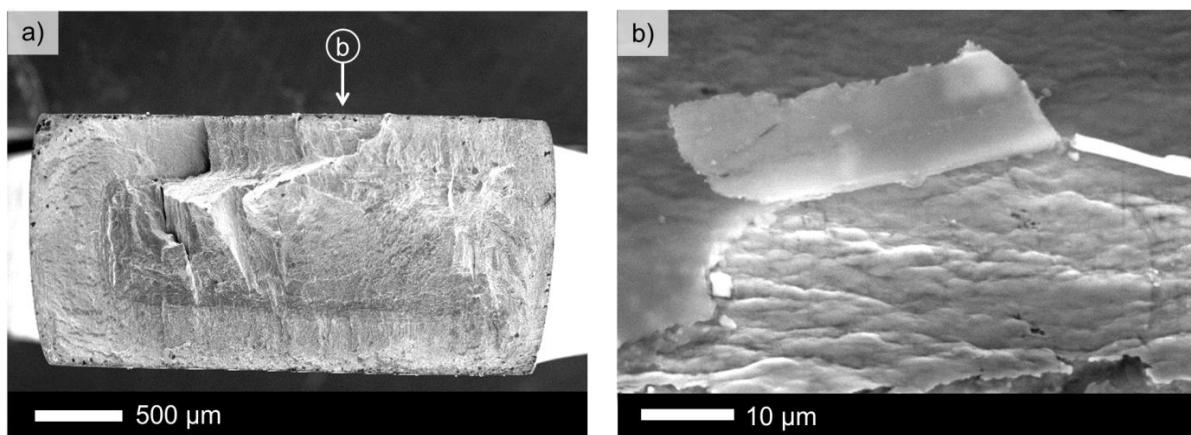


Abbildung 4.54: a) REM-Übersichtsaufnahme der Bruchfläche einer im HCF-Bereich ermüdeten gehärteten und nachbehandelten UFG NbZr 8E Probe, b) Detailaufnahme der Probenflanke mit delaminierter Randschicht

## 5 Relevanz der Ergebnisse für die Eignung von UFG NbZr als Implantatwerkstoff

Zusammenfassend soll eine Diskussion wesentlicher Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vor dem Hintergrund der anvisierten Verwendung von UFG NbZr als Implantatwerkstoff erfolgen, um eine Beurteilung von Potentialen und Einsatzgrenzen dieses Werkstoffs zu ermöglichen. Dazu dient unter anderem ein Vergleich mit derzeit gängigen Implantatwerkstoffen, wobei insbesondere Titanlegierungen [2, 30, 41, 142, 156, 158] aufgrund ihrer Überlegenheit bezüglich wesentlicher mechanischer und korrosiver Eigenschaften gegenüber biomedizinischen austenitischen Stählen [96, 97] und Kobalt-Basislegierungen [98] eine Referenz für das hier untersuchte UFG NbZr darstellen.

Grundvoraussetzung für den Einsatz metallischer Werkstoffe im menschlichen Körper ist eine hohe Biokompatibilität. Wesentliche Kriterien sind dabei die Körperverträglichkeit der verwendeten Legierungselemente sowie eine geringe Freisetzung von Metallionen durch Korrosion in Körperflüssigkeiten [7, 8]. Niob und Zirkonium verfügen ähnlich dem Titan über eine gleichermaßen hohe Verträglichkeit, etwa hinsichtlich der Zellproliferation, Zelllebensfähigkeit und Knochenbildung [13, 32, 212], die vorteilhaft gegenüber den meisten anderen in konventionellen Implantatwerkstoffen verwendeten Legierungselementen (Aluminium, Vanadium, Chrom, Nickel, Kobalt u.a.) ist [6, 35]. Demnach kann ebenfalls eine hohe Verträglichkeit von NbZr Legierungen vorausgesetzt werden. Die Ionenfreisetzung durch Korrosion ist bedingt durch eine effektiv schützende Passivschicht auf einem sehr geringen Niveau, ebenfalls vergleichbar mit der von Titanlegierungen. Auch unter moderater LCF Belastung erfährt die Passivschicht keine Schädigung bzw. eine ausreichend schnelle Repassivierung, so dass kein lokalisierter Korrosionsangriff erfolgt. Die UFG Struktur beeinträchtigt die Korrosionsbeständigkeit von NbZr im Vergleich zum CG Zustand trotz der deutlich höheren Gitterdefektdichte nicht, so dass der Werkstoff insgesamt als weitgehend bioinert zu bezeichnen ist. Ob Titan in seltenen Fällen zu Unverträglichkeitsreaktionen führen kann, wird derzeit kontrovers diskutiert [36, 37, 213]. Eine Beurteilung dieser Frage ist an dieser Stelle nicht möglich. Sollte allerdings tatsächlich Titanunverträglichkeit existieren, so wäre bereits aus diesem Grund ein titanfreies, hoch biokompatibles Legierungskonzept eine wünschenswerte Alternative.

Durch Anwendung des ECAP Verfahrens mit effizienten Prozessrouten (8C', 8E und 16E) ist eine hochfeste NbZr Legierung herstellbar, welche keine potentiell gesundheitsschädlichen Legierungselemente zur Verfestigung benötigt. Mit Dehngrenzen zwischen 600 und 680 MPa wird ein Einsatz für lasttragende Implantate hinsichtlich der monotonen Festigkeit ermöglicht [1], auch wenn UFG NbZr damit hinter höchstfesten Ti-6Al-4V Legierungen zurückbleibt [142]. Je nach Route und Ausgangsmaterial wird durch den ECAP Prozess eine annähernd gleichbleibend hohe oder sogar verbesserte Duktilität mit Bruchdehnungen bis zu 40 % erreicht, was sich zum einen positiv hinsichtlich der Schadenstoleranz auswirkt und daneben weitere Umformprozesse bei der Herstellung von Implantaten begünstigt. Einen Vergleich von UFG NbZr mit verschiedenen gängigen Implantatwerkstoffen bezüglich der erreichbaren Bruchdehnungen bietet Abbildung 5.1.

Mittels ECAP sind homogene Mikrostrukturen mit schwachen Texturen und globularen Körnern einstellbar, die ein annähernd isotropes mechanisches Materialverhalten, etwa unter LCF-Bearbeitung, gewährleisten [20]. Unter bestimmten Belastungsbedingungen, etwa bei der Rissausbreitung und unter schlagartiger Belastung, zeigt sich allerdings richtungsabhängiges Materialverhalten, das durch ECAP induzierte Defektstrukturen [85, 153, 154] bedingt und gegebenenfalls bei der Auslegung zu berücksichtigen ist.

Der geringe E-Modul von NbZr ( $\approx$  85 GPa für UFG Nb-2,3Zr, 69 GPa für Nb-1Zr laut Hersteller [126]) ist für einen Einsatz als Implantatwerkstoff vorteilhaft, da eine zu hohe Steifigkeit von lasttragenden Implantaten zu Stress Shielding Effekten führt, die eine Degeneration des umliegenden Knochen und damit eine Lockerung des Implantats hervorrufen können. Fast alle konventionellen metallischen Implantatwerkstoffe weisen höhere E-Modulen auf als NbZr. Eine Ausnahme bilden dabei  $\beta$  stabilisierte Titanlegierungen, die ähnlich niedrige Werte erreichen. Abbildung 5.2 zeigt eine Einordnung von UFG NbZr gegenüber anderen metallischen Implantatwerkstoffen hinsichtlich des E-Moduls.

Unter LCF Belastung zeigt UFG NbZr selbst unter hohen Dehnungsamplituden keine ausgeprägte Entfestigung, was auf eine hohe Stabilität der UFG Mikrostruktur zurückzuführen ist. Maßgebliche Faktoren dafür sind ein hoher Anteil an HAGB [19, 85], Zirkonium als stabilisierendes Legierungselement sowie ein hoher Schmelzpunkt und eine daraus resultierende geringe homologe Temperatur im Anwendungsfall. Die

dehnungskontrollierte zyklische Verformung bei hohen (plastischen) Dehnungsamplituden stellt dabei bereits einen deutlich kritischeren Lastfall dar, als für ausreichend dimensionierte Implantate anzunehmen ist.

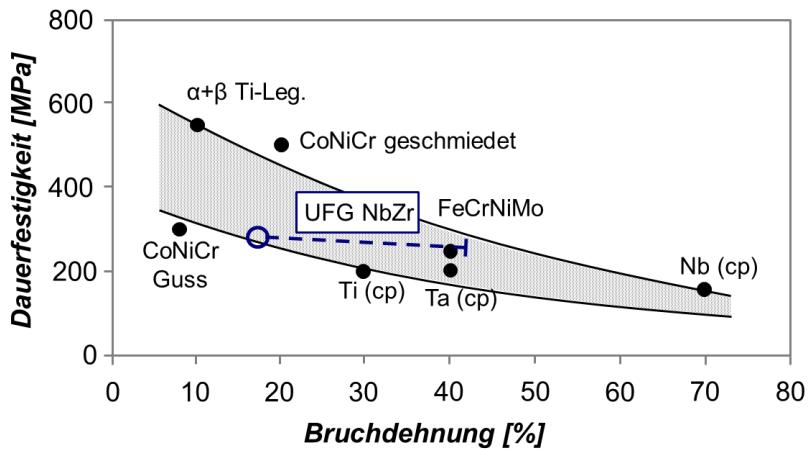


Abbildung 5.1: Vergleich von UFG NbZr mit verschiedenen gängigen Implantatwerkstoffen hinsichtlich der Dauerfestigkeit und der Bruchdehnung nach Niinomi [2]. Ausgehend von der ermittelten Dauerfestigkeit von UFG NbZr 8E wurde eine Abschätzung für die weiteren untersuchten Routen anhand deren Zugfestigkeit vorgenommen (gestrichelter Verlauf).

Lasttragende Implantate sind vielfach einer hohen Gesamtzahl von Belastungszyklen ausgesetzt. Im Fall einer Hüftendoprothese sind dies bei angenommener Implantationsdauer von 40 bis 60 Jahren durchschnittlich etwa  $1 \text{ bis } 2 \times 10^8$  Zyklen [1, 214]. Daher stellt die Dauerfestigkeit des verwendeten Werkstoffs eine wesentliche Kenngröße für die Auslegung dar. Bedingt durch die deutliche Steigerung der monotonen Festigkeit und damit des Rissinitiierungswiderstandes weist UFG NbZr mit einer Dauerfestigkeit von rund 290 MPa (hier bei  $2 \times 10^6$  Zyklen) gegenüber Nb (cp) ( $\approx 150$  MPa [2]) aber auch gegenüber CG Nb-1Zr ( $< 190$  MPa [186]) eine deutliche Steigerung auf, die durch starke konventionelle Kaltverfestigung nur näherungsweise und unter Verlust von Duktilität und Isotropie erreicht wird [157]. Durch eine Randschichthärtung mittels innerer Oxidation ist eine weitere Steigerung auf etwa 400 MPa möglich. Damit rückt UFG NbZr in einen Dauerfestigkeitsbereich, der für lasttragende Implantatwerkstoffe gefordert wird (mindestens 225 – 400 MPa) [1, 157], auch wenn die Dauerfestigkeiten gängiger Titanlegierungen nicht erreicht werden (400 – 800 MPa). Die Einordnung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zur Dauerfestigkeit von UFG NbZr in ein Vergleichsschaubild nach Niinomi [2] bietet Abbildung 5.2.

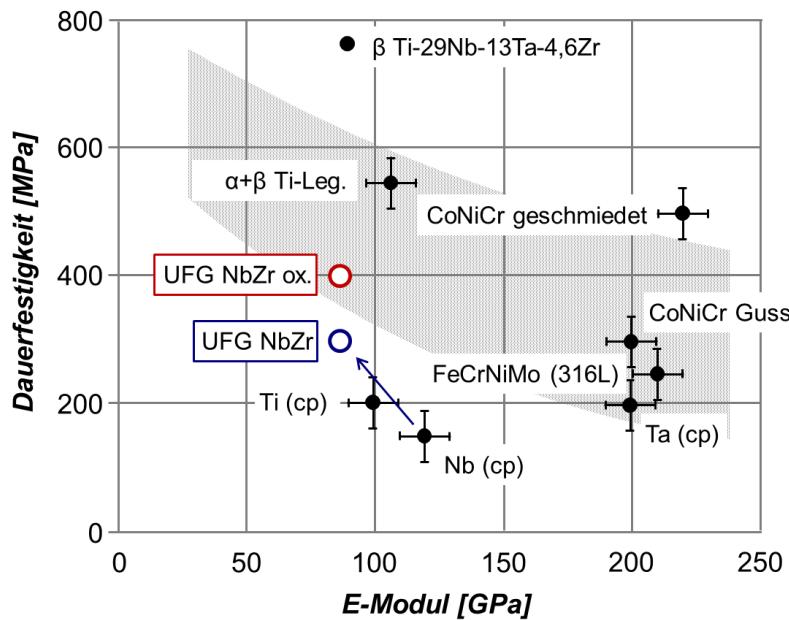


Abbildung 5.2: Vergleich verschiedener gängiger Implantatwerkstoffe hinsichtlich der Dauerfestigkeit und des E-Moduls nach Niinomi [2]

Wesentliche Voraussetzung für den Werkstoffeinsatz im menschlichen Körper ist dabei, dass die Dauerfestigkeit auch unter Einfluss praxisrelevanter Umgebungsmedien gewährleistet ist. HCF Versuche in simulierter Körperflüssigkeit haben im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinen Einfluss des Umgebungsmediums auf die Lebensdauer von UFG NbZr ergeben. Diesbezüglich sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig, um diese Einschätzung statistisch zu belegen und Aussagen für höhere Grenzlastspielzahlen bis  $10^8$  treffen zu können, da entsprechende SwRK Effekte teilweise erst in diesem Bereich auftreten [2].

Auch unter deutlich kritischeren bruchmechanischen Bedingungen zeigte UFG NbZr in simulierter Körperflüssigkeit unter den meisten untersuchten Belastungsparametern keine SwRK Effekte. Erst eine deutliche Reduktion der Belastungsfrequenz führte im Schwellenwertbereich zu einer leichten Beschleunigung des Risswachstums. Wenngleich Anrisse und scharfe Kerben bei Implantaten ohnehin vermieden werden sollten, ist bei dem Einsatz von UFG Werkstoffen eine gegenüber dem CG Zustand erhöhte Kerbempfindlichkeit [85] und ein reduzierter Schwellenwert zu beachten, welcher allerdings bei UFG NbZr aufgrund der hohen Duktilität höher ist als der von konventionellem Ti-6Al-4V.

Hinsichtlich der Verschleißeigenschaften zeigt UFG NbZr gegenüber dem CG Zustand trotz gesteigerter Festigkeit keine Veränderung. Anhand der vorliegenden

Ergebnisse ist kein direkter Vergleich zu Titanlegierungen möglich, allerdings ist bereits aufgrund der krz Gitterstruktur von NbZr diesbezüglich ein Vorteil gegenüber hcp  $\alpha$ - und  $\alpha+\beta$  Titanlegierungen zu erwarten, die aufgrund der schlechten Verformbarkeit bei Raumtemperatur eine erhöhte Verschleißempfindlichkeit aufweisen [215]. Durch eine Oxidationswärmbehandlung bei Temperaturen von etwa 620 °C und Sauerstoffpartialdrücken von 0,2 hPa ist eine Randschichthärtung von UFG NbZr auf maximal 820 HV bei annähernd schädigungsfreier Oberfläche möglich. Die Härtbarkeit erweitert das Einsatzspektrum dahingehend, dass insbesondere für tribologisch beanspruchte Implantate eine Verbesserung erreicht werden kann [124].

Hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften, etwa vor dem Hintergrund der Osseointegration, wird das randschichtgehärtete, wie auch das nicht gehärtete UFG NbZr, noch näher zu untersuchen sein. Im Falle von Titanlegierungen kann durch verschiedene Oberflächenmodifikationen, wie z.B. Nanostukturierung, Anodisierung und Phosphatbeschichtungen deren Bioaktivität erhöht werden [45–48]. Bei UFG Titan wurde allein durch die veränderte Nanotopographie der Oberfläche eine verbesserte Anhaftung und Ausbreitung von Stammzellen gegenüber CG Titan festgestellt [216]. Für UFG NbZr sind weitgehend die gleichen Oberflächenmodifikationen wie für Titanlegierungen denkbar [49, 217]. In wieweit durch diese oder bereits durch die UFG Struktur an sich eine bioaktive Wirkung erzielt werden kann, ist noch zu klären. Ebenso die Frage, in wieweit sich die Adhäsionseigenschaften verschiedener Oberflächenzustände für eine Verbindung, etwa mittels Knochenzement [218], eignen.

Eine Limitierung der möglichen erreichbaren Geometrien mittels ECAP hergestellter UFG Materialien stellt die Größe des Gesenks dar. Während die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten UFG NbZr Billets einen Querschnitt von 25 mm × 25 mm aufwiesen, sind aufgrund der besseren Beherrschung des ECAP Prozesses mittlerweile Gesenke mit dem vierfachen Querschnitt (50 mm × 50 mm) im Einsatz [219]. Das in Abschnitt 2.2 beschriebene ECAP Verfahren ist grundsätzlich diskontinuierlich, was hinsichtlich eines hohen angestrebten Materialdurchsatzes nachteilig ist. Weiterentwicklungen hin zu kontinuierlichen Verfahren, etwa durch eine Kombination mit dem Conform Prozess [70, 220, 221], bieten diesbezüglich eine Perspektive, dass zumindest geringere Querschnitte in einem kontinuierlichen Prozess zu UFG Material umgeformt werden können.

Nachdem der Kostendruck im medizinischen Bereich in den vergangen Jahren immer größer geworden ist, spielen für einen Einsatz von UFG NbZr als Implantatwerkstoff sicherlich die zu erwartenden Herstellkosten eine Rolle. Abschließend soll daher an dieser Stelle zwar keine umfassende wirtschaftliche Betrachtung, aber dennoch eine kurze Einschätzung erfolgen. Die Rohstoffpreise für Niob unterlagen in den letzten Jahren, wie auch die Preise für andere metallische Rohstoffe an den Märkten hohen Schwankungen. Im Zweijahresdurchschnitt (2006 - 2007) kostete ein kg Niob (99,9 %) rund 45 US\$ und lag damit auf einem ähnlichen Niveau wie Titan (55 US\$, Ti-6Al-4V) [222]. Die Herstellkosten für Implantate sind in hohem Maße von der Stückzahl und den verwendeten Fertigungsverfahren abhängig, so dass hier keine Einordnung möglich ist. Das im Vergleich zu konventionellen Umformverfahren aufwendige ECAP-Verfahren bedeutet aus oben genannten Gründen jedoch offensichtlich einen Kostennachteil. Allerdings stellen die Materialkosten gerade bei der Implantation von Endoprothesen lediglich einen kleineren Teil der Gesamtkosten dar. Während sich die durchschnittlichen klinischen Gesamtkosten für eine Hüftendoprothese inklusive Krankenhausaufenthalt in Deutschland auf rund 10.000 € beliefen (Stand 1997) [223], hatten die Kosten für die Endoprothese selbst mit durchschnittlich 1.350 bis 1.750 € je nach Modell daran einen Anteil von nur rund 15 %. Die Wirtschaftlichkeit eines in der Herstellung teureren Implantats hängt letztendlich in hohem Maße davon ab, ob durch dessen Einsatz Folgekosten, etwa durch seltene Revisionsoperationen, verringert werden können.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das mechanische Verhalten von ultrafeinkörnigem (UFG) Niob-Zirkonium (NbZr), einem potentiellen biomedizinischen Implantatwerkstoff, unter verschiedenen Randbedingungen untersucht. Insbesondere die Ermüdungseigenschaften sowie der Einfluss von simulierter Körperflüssigkeit (SBF) auf das Materialverhalten waren dabei von Interesse. Begleitend zu den mechanischen Versuchen, die vorwiegend an servohydraulischen Prüfsystemen erfolgten, wurden verschiedene mikroskopische Techniken, darunter hauptsächlich Rasterelektronenmikroskopie (REM), Electron Backscatter Diffraction (EBSD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genutzt, um mikrostrukturelle Ursachen des Materialverhaltens zu charakterisieren.

Die Herstellung des Materials erfolgte durch den Kooperationspartner, die Arbeitsgruppe von Prof. I. Karaman (Texas A&M University), mittels Equal Channel Angular Processing (ECAP) aus zwei Ausgangsmaterialien (Nb-1Zr und Nb-2,3Zr) konventioneller Korngröße (CG), die unter Verwendung effizienter Prozessrouten zu UFG Material umgeformt worden sind.

In einem ersten Schritt wurde eine mikrostrukturelle Charakterisierung der verschiedenen UFG und CG Ausgangszustände durchgeführt. Daran anschließend wurde das Materialverhalten unter monotoner und schlagartiger mechanischer Beanspruchung untersucht. Die Korrosionseigenschaften von UFG NbZr in simulierter Körperflüssigkeit wurden zunächst für den lastfreien Fall mittels potentiostatischer Polarisation charakterisiert.

Ein Schwerpunkt lag auf der Untersuchung der Ermüdungseigenschaften von UFG NbZr. Dazu wurden Versuche im Low-Cycle Fatigue (LCF) Bereich mit relativ hohen plastischen Dehnungsamplituden, im High-Cycle Fatigue (HCF) Bereich nahe der Dauerfestigkeit (hier:  $2 \times 10^6$  Zyklen) sowie bruchmechanische Versuche zum Rissfortschrittsverhalten unter zyklischer Belastung, zunächst an Raumluft, durchgeführt. Der Einfluss einer SBF wurde unter diesen drei Belastungsarten in einem weiteren Schritt untersucht, da eine Überlagerung von korrosivem Angriff und zyklischer mechanischer Belastung (Korrosionsermüdung, SwRK) als kritische Beanspruchung für metallische (Implantat-) Werkstoffe angesehen werden kann. Zur Beurteilung der Stabilitätsgrenzen der UFG Mikrostruktur wurden LCF Versuche auch bei höheren homologen Temperaturen bis  $T_h = 0,39$  durchgeführt.

In einem weiteren Schritt wurde die Randschichthärtung von UFG NbZr mittels innerer Oxidation untersucht und daraus Prozessparameter abgeleitet, mittels derer eine Randschichthärtung ohne eine Schädigung der Oberfläche ermöglicht wurde, welche eine deutliche Verbesserung der HCF- und Verschleißeigenschaften bewirkte.

Durch den ECAP Prozess wurden in den drei untersuchten UFG NbZr Varianten (Nb-1Zr 8C', Nb-1Zr 16E und Nb-2,3Zr 8E) ähnliche Mikrostrukturen mit durchschnittlichen Korngrößen von 450 – 500 nm, relativ hohen Versetzungsdichten und schwach ausgeprägten Texturen eingestellt. Diese führten zu einer deutlichen Steigerung der monotonen Festigkeit ( $R_{p0,2} = 600 \dots 680 \text{ MPa}$ ) gegenüber den jeweiligen CG Ausgangszuständen ( $R_{p0,2} = 240 \dots 410 \text{ MPa}$ ). Abhängig von Prozessroute und Ausgangsmaterial wurden dabei nur geringfügig reduzierte bis hin zu deutlich gesteigerten Bruchdehnungen von bis zu 42 % erreicht. Aus den Zugversuchen wurde ein E-Modul von rund 85 GPa ermittelt, was bezüglich der anvisierten Anwendung von UFG NbZr als Werkstoff für lasttragende Implantate als vorteilhaft zu beurteilen ist. Insbesondere im Vergleich zu konventionellen austenitischen Stählen, Kobaltbasislegierungen und  $\alpha(+\beta)$ -Titanlegierungen bietet ein geringerer E-Modul eine bessere Anpassung an den menschlichen Knochen, wodurch eine Degeneration des umliegenden Knochengewebes aufgrund von Entlastungseffekten (Stress Shielding) reduziert wird.

In Kerbschlagbiegeversuchen bei Temperaturen von - 150 bis + 50 °C wurde ein deutlich unterschiedliches Verformungsverhalten von UFG NbZr 8E für verschiedene Probenentnahmerichtungen festgestellt. Bei einer elektronenmikroskopisch als annähernd isotrop charakterisierten Mikrostruktur ist diese Richtungsabhängigkeit neben teilweise schwach elongierten Kornmorphologien hauptsächlich auf ECAP induzierte Defektstrukturen zurückzuführen. Diese treten bevorzugt entlang der Scherebene (26 ° zur Extrusionsrichtung) auf und bewirken unter bestimmten Bedingungen anstelle von Spalt- oder Verformungsbruch ein durch Delaminationen dominiertes Risswachstum. Im Vergleich zum CG Ausgangszustand, der eine für kubisch raumzentrierte (krz) Materialien typische Hoch- und Tieflage bei hohen bzw. tiefen Temperaturen aufwies, wurde ein solches Verhalten nur bei 90 ° zur Extrusionsrichtung (ED) orientierten Proben beobachtet. Dabei traten eine Verschiebung der Übergangstemperatur von ca. - 40 °C hin zu - 80 °C und eine

Annäherung der Kerbschlagarbeit der Hoch- und Tieflage auf, die gleichermaßen auf den erhöhten Korngrenzenanteil der UFG Struktur zurückzuführen sind.

Unter potentiostatischer Polarisation in SBF und höher konzentrierten Salzlösungen zeigte UFG NbZr eine hohe Korrosionsbeständigkeit, ähnlich der von Titan. Eine dichte spontan aufwachsende Passivoxidschicht schützt den Grundwerkstoff effektiv vor anodischer Auflösung, Transpassivität wurde im untersuchten Bereich bis + 2 V weder in den Salzlösungen, noch in stark saurer Umgebung (HCl, pH = 0) beobachtet. Eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit der UFG Struktur gegenüber dem CG Zustand war trotz des deutlich höheren Anteils durch Korngrenzen gestörter Gitterbereiche nicht zu beobachten, eine leichte Reduzierung der Passivstromdichte lässt eher eine strukturelle Verbesserung der Passivschicht annehmen.

Dehnungsgeregelte LCF Versuche zeigten gleichermaßen ein stabiles Verhalten mit geringfügig unterschiedlichen Spannungsamplituden für die drei UFG NbZr Varianten und eine Überlegenheit gegenüber dem CG Zustand. Auch bei vergleichsweise hohen Dehnungsamplituden von 0,7 % war nur eine leichte Wechselentfestigung zu beobachten, näherungsweises Masing-Verhalten stellte sich ein. Initiale Wechselverfestigung trat ebenfalls nicht auf, was, wie auch die relativ geringe monotone Gleichmaßdehnung, für eine hohe Versetzungsichte bereits nach dem ECAP Prozess spricht. Mikrostrukturelle Veränderungen in Form von Kornvergrößerung durch dynamische Rekristallisation oder makroskopischen Scherbändern, die in der Literatur häufiger bei UFG kubisch flächenzentrierten Werkstoffen beobachtet wurden, blieben bei Raumtemperatur ebenfalls aus. Erst bei einer homologen Temperatur von 0,39 wurde eine global leicht vergrößerte UFG Mikrostruktur beobachtet, Wechselentfestigung setzte etwas früher ein ( $T_h = 0,32$ ). Die ausgeprägte mikrostrukturelle Stabilität ist zum einen auf einen hohen Volumenanteil an Großwinkelkorngrenzen, bedingt durch die Verwendung effizienter ECAP Routen, zurückzuführen, zum anderen verringern Verunreinigungen oder, wie in diesem Fall, als Mischkristall gelöste Legierungselemente die Mobilität der Korngrenzen. Potentiostatische Polarisationsmessungen bei überlagerter LCF Beanspruchung mit relativ geringen plastischen Dehnungsamplituden zeigten keine Erhöhung der relativen anodischen Stromdichten. Die Entstehung von Gleitstufen bewirkte demnach keine nachhaltige Schädigung der Passivschicht, dahingehend dass

gegebenenfalls eine schnelle Repassivierung einen lokalisierten Korrosionsangriff verhinderte.

In HCF Versuchen wurde für UFG NbZr 8E eine Dauerfestigkeit von rund 290 MPa ermittelt (hier:  $2 \times 10^6$  Zyklen). Als Rissinitiierungsmechanismus an den glatten Ermüdungsproben wurde eine Dehnungslokalisierung an lokal durch Kleinwinkel-korngrenzen (LAGB) dominierten Bereichen identifiziert. Diese resultieren aus einer lokal nicht perfekt homogenen Umformung mittels ECAP, so dass an diesen Stellen eine reduzierte Festigkeit zu einer erhöhten Versetzungsbewegung führen kann. Versuche in SBF ergaben im Bereich der Dauerfestigkeit keine Reduktion der Lebensdauer durch SwRK Effekte, Spuren eines Korrosionsangriffs auf den Probenoberflächen wurden ebenfalls nicht nachgewiesen. Bezuglich dieser Ergebnisse sollte im Weiteren eine Überprüfung bei höheren Grenzlastspielzahlen erfolgen.

Bruchmechanische Rissfortschrittsversuche an UFG NbZr 8E an Raumluft zeigten, wie bereits von anderen UFG Werkstoffen bekannt, einen Verringerung des Schwellenwerts gegenüber dem CG Ausgangszustand, die auf das reduzierte Verformungsvermögen in der plastischen Zone und verringerte rauhigkeitsinduzierte Rissenschließeffekte zurückzuführen ist. Die deutlich topografieärmeren Bruchflächen verliefen dabei teilweise abweichend von der unter Mode-I zu erwartenden Richtung senkrecht zur Belastungsrichtung, was wiederum auf einen Einfluss ECAP induzierter Defektstrukturen zurückzuführen ist. Versuche in SBF zeigten keine deutliche Verschiebung der Rissfortschrittskurven gegenüber jenen an Raumluft bei einer Prüffrequenz von 20 Hz. Erst eine deutliche Reduktion der Frequenz auf 2 bzw. 0,2 Hz bewirkte eine leichte Beschleunigung des Risswachstums, die auf den unmittelbaren Schwellenwertbereich beschränkt blieb. Korrosionsspuren auf den entsprechenden Bruchflächen waren dabei nicht nachweisbar.

Mittels Oxidationswärmbehandlung wurde eine deutliche Randschichthärtung von UFG NbZr auf 820 HV gegenüber 210 HV im Ausgangszustand erreicht. Die Bildung von  $ZrO_2$  Dispersoiden sowie die interstitielle Lösung von Sauerstoff sind ursächlich für die Verfestigung, die an Raumluft mit einer Oberflächenschädigung durch äußere Oxidation einhergeht. Durch eine gezielte Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks wurde ein gleichbleibendes Auf- und Einhärtungsvermögen bei annähernd schädigungsfreier Oberfläche erreicht. Durch die Randschichthärtung wurde eine deutliche Verbesserung des Verschleiß- sowie des Ermüdungsverhaltens im HCF

Bereich und im LCF Bereich unterhalb einer kritischen Dehnungsamplitude erzielt. Im Falle einer Überbelastung versagte die Randschicht spröde, was zu einer deutlichen Reduktion der Lebensdauer führte. Um die hohe Sprödigkeit und Kerbempfindlichkeit des randschichtgehärteten UFG NbZr zu reduzieren und ein insgesamt ausgewogeneres Eigenschaftsprofil zu erreichen, wurde ein zweistufiger Wärmebehandlungsprozess entwickelt, bei dem die Randhärte infolge einer Diffusionsbehandlung auf 520 HV deutlich reduziert und ein insgesamt geringerer Härtegradient eingestellt wurde. Erste Ermüdungsversuche zeigten für diesen Werkstoffzustand sehr gute HCF Eigenschaften, wobei eine weitere Reduktion der Sprödigkeit der Randschicht anzustreben ist.

## 7 Kurzzusammenfassung / Summary

Das mechanische Verhalten von biokompatiblem ultrafeinkörnigem (UFG) Niob Zirkonium (NbZr), hergestellt mittels Equal Channel Angular Processing (ECAP) wurde unter verschiedenen Randbedingungen, insbesondere hinsichtlich der Ermüdungs-eigenschaften und des korrosiven Einflusses von simulierter Körperflüssigkeit (SBF), untersucht. Die mechanischen Versuche wurden von Mikrostrukturuntersuchungen begleitet, um die jeweils vorherrschenden Schädigungsmechanismen zu charakterisieren.

UFG NbZr weist gegenüber jenem mit konventioneller Korngröße eine deutlich gesteigerte Festigkeit bei unverminderter Duktilität auf. Verbesserte Ermüdungseigenschaften wurden sowohl im Low-Cycle- (LCF), als auch im High-Cycle Fatigue (HCF) Bereich beobachtet und auf eine hohe Stabilität der Mikrostruktur zurückgeführt. Letztere beruht maßgeblich auf der Verwendung effizienter ECAP Prozessrouten. Mittels Randschichthärtung durch innere Oxidation bei geringem Sauerstoffpartialdruck, lässt sich die Verschleiß- und Ermüdungsbeständigkeit von UFG NbZr im HCF Bereich nochmals erhöhen. Durch seine stabile Passivschicht weist UFG NbZr eine dem Titan vergleichbare hohe Beständigkeit in SBF auf. Unter LCF und HCF Bedingungen wurde kein korrosionsbedingter Einfluss auf das Ermüdungsverhalten festgestellt. Auch unter kritischeren bruchmechanischen Bedingungen wurde eine leichte Beschleunigung des Risswachstums lediglich im Schwellenwertbereich bei erheblicher Reduktion der Versuchsfrequenz beobachtet.

The mechanical behavior of biocompatible ultrafine-grained (UFG) Niobium Zirconium alloy (NbZr), processed by Equal Channel Angular Processing (ECAP), was investigated under several loading conditions with a focus on fatigue properties and the effect of a simulated body fluid environment. Mechanical tests were accompanied by microstructural investigations in order to characterize the damage mechanisms prevalent.

As compared to conventional grain size material, UFG NbZr exhibits high strength along with unaltered ductility. Fatigue properties were found to be improved in both the low-cycle (LCF) and the high-cycle fatigue (HCF) regime. This was attributed to the pronounced stability of the UFG microstructure, which is promoted by using efficient ECAP routes. The application of an internal oxidation heat treatment at low partial pressures of oxygen leads to significant surface hardening without surface disruption and therefore promotes further improved wear- and HCF properties. Due to its stable dense passive oxide layer UFG NbZr is characterized by a high corrosion resistance in simulated body fluid, which is in the range of titanium alloys. Under LCF and HCF conditions, no alteration of the fatigue properties due to corrosive attack was observed. Even under more critical fatigue crack propagation conditions, a slight acceleration of crack growth was observed only in the near-threshold regime upon a significant reduction of test frequency.

## 8 Literaturverzeichnis

1. Schmidt, R.: Werkstoffverhalten in biologischen Systemen, 2. Auflage Springer, Berlin [u.a.] (1999)
2. Niinomi, M.: Fatigue characteristics of metallic biomaterials. *International Journal of Fatigue* **29**, 992–1000 (2007)
3. Pourzal, R., Theissmann, R., Williams, S., Gleising, B., Fisher, J., Fischer, A.: Subsurface changes of a MoM hip implant below different contact zones. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2**, 186–191 (2009)
4. Ridzwan, M.I.Z., Shuib, S., Hassan, A.Y.: Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: a review. *American Journal of the Medical Sciences* **7**, 460–467 (2007)
5. Hildebrand, H.F., Veron, C., Martin, P.: Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview. *Biomaterials* **10**, 545–548 (1989)
6. Wataha, J.C.: Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *The Journal of Prosthetic Dentistry* **83**, 223–235 (2000)
7. Williams, R.L., Brown, S., Merritt, K.: Electrochemical studies on the influence of proteins on the corrosion of implant alloys. *Biomaterials* **9**, 181–186 (1988)
8. Okazaki, Y., Gotoh, E.: Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants. *Corrosion Science* **50**, 3429–3438 (2008)
9. Assis, S., Wolynec, S., Costa, I.: Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* **51**, 1815–1819 (2006)
10. Lombardi, A.V., Mallory, T.H., Vaughn, B.K., Drouillard, P.: Aseptic loosening in total hip arthroplasty secondary to osteolysis induced by wear debris from titanium-alloy modular femoral heads. *The Journal of Bone & Joint Surgery* **71A**, 1337–1342 (1989)
11. Agins, H.J., Alcock, N.W., Bansal, M., Salvati, E.A., Wilson, P.D., Pellicci, P.M., Bullough, P.G.: Metallic wear in failed titanium-alloy total hip replacements. A histological and quantitative analysis. *The Journal of Bone & Joint Surgery* **70**, 347–356 (1988)
12. Okazaki, Y., Rao, S., Ito, Y., Tateishi, T.: Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials* **19**, 1197–1215 (1998)
13. Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Motohiro U: Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials* **22**, 1253–1262 (2001)
14. Rabenseifner, L.: Tantal und Niob als Implantatwerkstoff. Ferdinand Enke, Stuttgart (1986)

15. Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K., Alexandrov, I.V.: Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science* **45**, 103–189 (2000)
16. Valiev, R.Z., Alexandrov I.V., Zhu Y.T., Lowe T.C: Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. *Journal of Materials Research* **17**, 5–8 (2002)
17. Segal, V.M.: Materials processing by simple shear. *Materials Science and Engineering A* **197**, 157–164 (1995)
18. Valiev, R.Z., Langdon, T.G.: Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science* **51**, 881–981 (2006)
19. May, J.: Mikrostruktur, monotone und zyklische mechanische Eigenschaften ultrafeinkörniger Aluminiumlegierungen. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2008)
20. Niendorf, T.: Ermüdungsverhalten ultrafeinkörniger kubisch raumzentrierter Werkstoffe - Einfluss der Mikrostruktur. Dissertation, Universität Paderborn (2010)
21. Michaluk, C., Huber L.E., Ford R.B: Niobium and niobium 1% zirconium for High Pressure Sodium (HPS) discharge lamps. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001 held in Orlando, pp. 261–268. Niobium 2001 Ltd (2001)
22. Uz, M., Titran, R.H.: Thermal stability of the microstructure of an aged Nb-Zr-C Alloy. NASA Technical Memorandum 103647 (1991)
23. Titran, R.H., Uz, M.: Effects of Thermomechanical Processing on the Microstructure and Mechanical Properties of Nb-1Zr-C Alloys. NASA Technical Memorandum 107207 (1993)
24. Chen, S., Yu, W., Zee, R.H., Chin, B.A.: Creep, thermal-cyclic and tensile properties of Nb-1Zr to stainless steel transition joints. *Journal of Nuclear Materials* **212-215**, 1569–1573 (1994)
25. Hench, L.L., Ethridge, E.: Biomaterials. Academic press, New York (1982)
26. Meißner, M.: Register für Endoprothesen gestartet. *Deutsches Ärzteblatt* **108** (2011)
27. Bergmann, G., Deuretzbacher, G., Heller, M., Graichen, F., Rohlmann, A., Strauss, J., Duda, G.N.: Hip contact forces and gait patterns from routine activities. *Journal of Biomechanics* **34**, 859–871 (2001)
28. Westerhoff, P., Graichen, F., Bender, A., Halder, A., Beier, A., Rohlmann, A., Bergmann, G.: In vivo measurement of shoulder joint loads during activities of daily living. *Journal of Biomechanics* **42**, 1840–1849 (2009)
29. Kramer, K.-H.: Metallische Implantatwerkstoffe im Überblick. *BIOmaterialien* **2**, 187–197 (2001)

30. Biehl, V., Breme, J.: Metallic Biomaterials. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **32**, 137–141 (2001)
31. Lin, O.C.C., Chao, E.Y.: Perspectives on biomaterials. Elsevier, Amsterdam (1986)
32. Eisenbarth, E.: Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* **25**, 5705–5713 (2004)
33. Gradinger, R., Gollwitzer, H.: Ossäre Integration. Springer, Heidelberg (2006)
34. Okazaki, Y., Gotoh, E., Manabe, T., Kobayashi, K.: Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants. *Biomaterials* **25**, 5913–5920 (2004)
35. Geetha, M., Singh, A., Asokamani, R., Gogia, A.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science* **54**, 397–425 (2009)
36. Schuh, A., Thomas, P., Kachler, W., Göske, J., Wagner, L., Holzwarth, U., Forst, R.: Das Allergiepotenzial von Implantatwerkstoffen auf Titanbasis. Allergic potential of titanium implants. *Der Orthopäde* **34**, 327–333 (2005)
37. Bircher, A.J., Stern, W.B.: Allergic contact dermatitis from "titanium" spectacle frames. *Contact Dermatitis* **45**, 244–245 (2001)
38. Thomas, P., Bamstorf, S., Summer, B.: Allergologische Aspekte der Bioverträglichkeit von Titanbasisimplantaten. *BIOmaterialien* **2**, 35–44 (2001)
39. Okazaki, Y., Gotoh, E., Takeshi, M., Kobayashi, K.: Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* **26**, 11–21 (2005)
40. Afonso, C.R.M., Aleixo, G.T., Ramirez, A.J., Caram R.: Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering C* **27**, 908–913 (2007)
41. Geetha, M.: Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **384**, 131–144 (2004)
42. Bindu, S., Sanosh, K.P., Smetana, K., Balakrishnan, A., Kim, T.N.: An in vivo Evaluation of Ultra-fine Grained Titanium Implants. *Journal of Materials Science and Technology* **25**, 556–560 (2009)
43. Valiev, R.Z., Semenova, I.P., Latysh, V.V., Rack, H.J., Lowe, T.C., Petruzelka, J., Dluhos, L., Hrusak, D., Sochova, J.: Nanostructured Titanium for Biomedical Applications. *Advanced Engineering Materials* **10**, B15–B17 (2008)
44. Saitova, L., Höppel, H.W., Göken, M., Semenova, I.P., Raab, G.I., Valiev, R.Z.: Fatigue behavior of ultrafine-grained Ti–6Al–4V ‘ELI’ alloy for medical applications. *Materials Science and Engineering A* **503**, 145–147 (2009)
45. Daugaard, H., Elmengaard, B., Bechtold, J.E., Jensen, T., Soballe, K.: The effect on bone growth enhancement of implant coatings with hydroxyapatite and

- collagen deposited electrochemically and by plasma spray. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **92A**, 913–921 (2010)
- 46. Jun, S.-H., Lee, E.-J., Yook, S.-W., Kim, H.-E., Kim, H.-W., Koh, Y.-H.: A bioactive coating of a silica xerogel/chitosan hybrid on titanium by a room temperature sol–gel process. *Acta Biomaterialia* **6**, 302–307 (2010)
  - 47. Lavos-Valereto, I.C., Costa, I., Wolynec, S.: The electrochemical behavior of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution. *Journal of Biomedical Materials Research* **63**, 664–670 (2002)
  - 48. Jeong, Y.-H., Choe, H.-C., Brantley, W.A.: Nanostructured thin film formation on femtosecond laser-textured Ti–35Nb–xZr alloy for biomedical applications. *Thin Solid Films* **519**, 4668–4675 (2011)
  - 49. Godley, R., Starovetsky, D., Gotman, I.: Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH. *Journal of Materials Science* **15**, 1073–1077 (2004)
  - 50. Niinomi, M.: Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **1**, 30–42 (2008)
  - 51. Arciniegas, M., Aparicio, C., Manero, J., Gil, F.J.: Low elastic modulus metals for joint prosthesis: Tantalum and nickel–titanium foams. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 3391–3398 (2007)
  - 52. Sevilla, P., Aparicio, C., Planell, J.A., Gil, F.J.: Comparison of the mechanical properties between tantalum and nickel–titanium foams implant materials for bone ingrowth applications. *Journal of Alloys and Compounds* **439**, 67–73 (2007)
  - 53. Fukuda, A., Takemoto, M., Saito, T., Fujibayashi, S., Neo, M., Pattanayak, D.K., Matsushita, T., Sasaki, K., Nishida, N., Kokubo, T., Nakamura, T.: Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting. *Acta Biomaterialia* **7**, 2327–2336 (2011)
  - 54. Singh, R., Lee, P., Jones, J., Poologasundarampillai, G., Post, T., Lindley, T., Dashwood, R.: Hierarchically structured titanium foams for tissue scaffold applications. *Acta Biomaterialia* **6**, 4596–4604 (2010)
  - 55. Saada, G.: Hall–Petch revisited. *Materials Science and Engineering A* **400-401**, 146–149 (2005)
  - 56. Sergueeva, A.V., Stolyarov, V.V., Valiev, R.Z., Mukherjee, A.K.: Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure. *Scripta Materialia* **45**, 747–752 (2001)
  - 57. Niendorf, T., Canadinc, D., Maier, H.J., Karaman, I., Sutter, S.G.: On the Fatigue Behavior of Ultrafine-Grained Interstitial-Free Steel. *International Journal of Materials Research* **97**, 1328–1337 (2006)

58. Maier, H.J., Gabor, P., Gupta, N., Karaman, I., Haouaoui, M.: Cyclic stress-strain response of ultrafine grained copper. *International Journal of Fatigue* **28**, 243–250 (2006)
59. May, J., Amberger, D., Dinkel, M., Höppel, H.W., Göken, M.: Monotonic and cyclic deformation behaviour of ultrafine-grained aluminium. *Materials Science and Engineering A* **483-484**, 481–484 (2008)
60. Hall, E.O.: The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proceedings of the Physical Society B* **64**, 747–753 (1951)
61. Petch, N.J.: The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute* **174**, 25 (1953)
62. Meyers, M.A., Mishra, A., Benson, D.J.: Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science* **51**, 427–556 (2006)
63. Niendorf, T., Canadinc, D., Maier, H.J., Karaman, I., Yapici, G.G.: Microstructure–mechanical property relationships in ultrafine-grained NbZr. *Acta Materialia* **55**, 6596–6605 (2007)
64. Blum, W., Li, Y.J., Durst, K.: Stability of ultrafine-grained Cu to subgrain coarsening and recrystallization in annealing and deformation at elevated temperatures. *Acta Materialia* **57**, 5207–5217 (2009)
65. Vinogradov, A., Kaneko, Y., Kitagawa, K., Hashimoto, S., Stolyarov, V.V., Valiev, R.Z.: Cyclic response of ultrafine-grained copper at constant plastic strain amplitude. *Scripta Materialia* **11**, 1345–1351 (1997)
66. Lian, J., Valiev, R.Z., Baudelet, B.: On the enhanced grain growth in ultrafine grained metals. *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 4165–4170 (1995)
67. Valiev, R.Z.: Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals. *Materials Science and Engineering A* **234–236**, 59–66 (1997)
68. Horita, Z., Fujinami, T., Nemoto, M., Langdon, T.G.: Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys: Grain refinement, thermal stability and tensile properties. *Metallurgical and Materials Transactions A* **31**, 691–701 (2000)
69. Sun, P.L., Yu, C.Y., Kao, P.W., Chang, C.P.: Microstructural characteristics of ultrafine-grained aluminum produced by equal channel angular extrusion. *Scripta Materialia* **47**, 377–381 (2002)
70. Raab, G.I., Valiev, R.Z., Gunderov, D.V., Lowe, T.C., Misra, A., Zhu, Y.T.: Long-Length Ultrafine-Grained Titanium Rods Produced by ECAP-Conform. *Materials Science Forum* **584-586**, 80–85 (2008)
71. Purcek, G., Yapici, G.G., Karaman, I., Maier, H.J.: Effect of commercial purity levels on the mechanical properties of ultrafine-grained titanium. *Materials Science and Engineering A* **528**, 2303–2308 (2011)
72. Jiang, L., Pérez-Prado, M.T., Gruber, P.A., Arzt, E., Ruano, O.A., Kassner, M.E.: Texture, microstructure and mechanical properties of equiaxed ultrafine-

- grained Zr fabricated by accumulative roll bonding. *Acta Materialia* **56**, 1228–1242 (2008)
- 73. Pippan, R., Wetscher, F., Hafok, M., Vorhauer, A., Sabirov, I.: The Limits of Refinement by Severe Plastic Deformation. *Advanced Engineering Materials* **8**, 1046–1056 (2006)
  - 74. Vorhauer, A., Pippan, R.: On the homogeneity of deformation by high pressure torsion. *Scripta Materialia* **51**, 921–925 (2004)
  - 75. Kim, H.S., Hong, S.I., Lee, Y.S., Dubravina, A.A., Alexandrov, I.V.: Deformation behavior of copper during a high pressure torsion process. *Journal of Materials Processing Technology* **142**, 334–337 (2003)
  - 76. Saito, Y., Utsunomiya, H., Tsuji, N., Sakai, T.: Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. *Acta Materialia* **47**, 579–583 (1999)
  - 77. Höppel, H.W., May, J., Göken, M.: Enhanced Strength and Ductility in Ultrafine-Grained Aluminium Produced by Accumulative Roll Bonding. *Advanced Engineering Materials* **6**, 219–222 (2004)
  - 78. Pircazi, H., Akbarzadeh, A., Petrov, R., Sidor, J., Kestens, L.: Texture evolution of AA3003 aluminum alloy sheet produced by accumulative roll bonding. *Materials Science and Engineering A* **492**, 110–117 (2008)
  - 79. Králík, G., Lenard, J.G.: An examination of the accumulative roll-bonding process. *Journal of Materials Processing Technology* **152**, 154–161 (2004)
  - 80. Iwahashi, Y., Wang, J., Horita, Z., Nemoto, M., Langdon, T.G.: Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scripta Materialia* **35**, 143–146 (1996)
  - 81. Barber, R., Dudo, T., Yasskin, P., Hartwig, K.T.: Product yield for ECAE processing. *Scripta Materialia* **51**, 373–377 (2004)
  - 82. Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto, M., Langdon, T.G.: An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing. *Acta Materialia* **45**, 4733–4741 (1997)
  - 83. Niendorf, T., Maier, H.J., Karaman, I., Canadinc, D.: On the Microstructural Stability of Ultrafine-Grained Interstitial-Free Steel under Cyclic Loading. *Metallurgical and Materials Transactions A* **38**, 1946–1956 (2007)
  - 84. Ferrasse, S., Segal, V.M., Kalidindi, S.R., Alford, F.: Texture evolution during equal channel angular extrusion Part I. Effect of route, number of passes and initial texture. *Materials Science and Engineering A* **368**, 28–40 (2004)
  - 85. Niendorf, T., Rubitschek, F., Maier, H.J., Canadinc, D., Karaman, I.: On the fatigue crack growth–microstructure relationship in ultrafine-grained interstitial-free steel. *Journal of Materials Science* **45**, 4813–4821 (2010)
  - 86. Toker, S.M., Rubitschek, F., Niendorf, T., Canadinc, D., Maier, H.J.: Anisotropy of ultrafine-grained alloys under impact loading: The case of biomedical niobium–zirconium. *Scripta Materialia* **66**, 435–438 (2012)

87. Mughrabi, H., Höppel H.W., Kautz M., Valiev R.Z.: Annealing treatments to enhance thermal and mechanical stability of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation. *International Journal of Materials Research* **94**, 1079–1083 (2003)
88. Höppel, H.W., Kautz, M., Xu, C., Murashkin, M., Langdon, T.G., Valiev, R.Z., Mughrabi, H.: An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys. *International Journal of Fatigue* **28**, 1001–1010 (2006)
89. Horák, J., Khatibi, G., Weiss, B., Zehetbauer, M.: Role of structural parameters of ultra-fine grained Cu for its fatigue and crack growth behaviour. *Journal of Alloys and Compounds* **509S**, 323–327 (2011)
90. Canadinc, D., Maier, H.J., Gabor, P., May, J.: On the cyclic deformation response of ultrafine-grained Al-Mg alloys at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering A* **496**, 114–120 (2008)
91. Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle, 3. Auflage, Springer, Berlin (1990)
92. Scully, J.C.: The fundamentals of corrosion, 3. Auflage. Pergamon Press, Oxford, New York (1990)
93. Kieffer, R., Braun, H.: Vanadin, Niob, Tantal. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Springer (1963)
94. DIN EN ISO 8044:1999: Korrosion von metallischen Werkstoffen (1999)
95. Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J. (eds.): Corrosion and environmental degradation Vol. I. Wiley-VCH, Weinheim (2000)
96. Xie, J., Alpas, A.T., Northwood, D.O.: A mechanism for the crack initiation of corrosion fatigue of Type 316L stainless steel in Hank's solution. *Materials Characterization* **48**, 271–277 (2002)
97. Amel-Farazad, H., Peivandi, M., Yusof-Sani, S.: In-body corrosion fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant with a rare collection of different damage mechanisms. *Engineering Failure Analysis* **14**, 1205–1217 (2007)
98. Reclaru, L., Lüthy, H., Eschler, P.-Y., Blatter, A., Susz, C.: Corrosion behaviour of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomaterials* **26**, 4358–4365 (2005)
99. Reclaru, L., Lerf, R., Eschler, P.-Y., Blatter, A., Meyer, J.-M.: Pitting, crevice and galvanic corrosion of REX stainless-steel/CoCr orthopedic implant material. *Biomaterials* **23**, 3479–3485 (2002)
100. ASTM F746-04: Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials. American society for testing and materials (2009)
101. Clark, G.C.F., Williams, D.F.: The effects of proteins on metallic corrosion. *Journal of Biomedical Materials Research* **16**, 125–134 (1982)

102. Sousa, S.R., Barbosa, M.A.: Corrosion Resistance of Titanium CP in Saline Physiological Solutions with Calcium Phosphate and Proteins. *Clinical Materials* **14**, 287–294 (1993)
103. Cheng, X., Roscoe, S.G.: Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. *Biomaterials* **26**, 7350–7356 (2005)
104. Christ, H.: Wechselverformung von Metallen: zyklisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Mikrostruktur. *Werkstoff-Forschung und -Technik*. Springer (1991)
105. Suresh, S.: Fatigue of Materials, 2. Auflage. Cambridge University Press, Cambridge (2001)
106. Christ, H.: Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe. Wiley-VCH (2009)
107. Schijve, J.: Fatigue of structures and materials. Kluwer Academic, Dordrecht; Boston, MA (2001)
108. Dixon, W.J., Mood, A.M.: A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data. *Journal of the American Statistical Association* **43**, 109–126 (1948)
109. Hück, M.: Ein verbessertes Verfahren für die Auswertung von Treppenstufenversuchen". *Zeitschrift für Werkstofftechnik* **14**, 406–417 (1983)
110. Richard, H., Sander, M.: Ermüdungsrisse: Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden. Vieweg Praxiswissen. Vieweg + Teubner, Wiesbaden (2008)
111. Paris, P., Erdogan, F.: A critical analysis of crack propagation laws. *Journal of Basic Engineering*, 528–534 (1963)
112. Rice, J.: A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. *Journal of Applied Mechanics* **35**, 379–386 (1968)
113. Logan, H.: Film-Rupture Mechanism of Stress Corrosion. *J. Res. Natl. Bur. Stan.*, 48 (1952), p. 99 **48**, 99 (1952)
114. Kim, S., Choe, S., Shin, K.: Quantitative models on corrosion fatigue crack growth rates in metals: Part I. Overview of quantitative crack growth models. *Metals and Materials International* **4**, 1–13 (1998)
115. Bürgel, R., Maier, H.-J., Niendorf, T.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, 4. überarb. Vieweg + Teubner, Wiesbaden (2011)
116. Pilling, N., Bedworth, R.: The Oxidation of Metals at high Temperatures. *Journal of the Institute of Metals* **29**, 529–591 (1923)
117. Undisz, A., Zeigmeister, U., Rettenmayr, M., Oechsle, M.: On the mechanism of internal oxidation in platinum–zirconium alloys A TEM study. *Journal of Alloys and Compounds* **438**, 178–183 (2007)
118. Schimmel, G., Rettenmayr, M., Kempf, B., Fischer-Buehner, J.: Study on the Microstructure of Internally Oxidized Ag–Sn–In Alloys. *Oxidation of Metals* **70**, 25–38 (2008)

119. Gegner, J.: Komplexe Diffusionsprozesse in Metallen. Expert, Renningen (2006)
120. Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Springer, Berlin (1998)
121. Tyumentsev, A.N., Korotaev, A.D., Pinzhin, Y.P., Ovchinnikov, S.V., Ditenberg, I.A., Shikov, A.K., Potapenko, M.M., Chernov, V.M.: Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of vanadium alloys. *Journal of Nuclear Materials* **367–370**, 853–857 (2007)
122. Kloss, B., Wenderoth, M., Glatzel, U., Völkl, R.: Fast Internal Oxidation of Ni–Zr–Y Alloys at Low Oxygen Pressure. *Oxidation of Metals* **61**, 239–251 (2004)
123. Niendorf, T., Canadinc, D., Maier, H.J., Karaman, I., Yapici, G.G.: Improvement of the fatigue performance of an ultrafine-grained Nb–Zr alloy by nano-sized precipitates formed by internal oxidation. *Scripta Materialia* **58**, 571–574 (2008)
124. Purcek, G., Saray, O., Rubitschek, F., Niendorf, T., Maier, H.J., Karaman, I.: Effect of internal oxidation on wear behavior of ultrafine-grained Nb–Zr. *Acta Materialia* **59**, 7683–7694 (2011)
125. Okamoto, H.: Nb-Zr (niobium-zirconium). *Journal of Phase Equilibria* **13**, 577–577 (1992)
126. Wah Chang: Niobium Data Sheet (2003)
127. Brandes, E.A., Brook, G.B., Smithells, C.J.: Smithells metals reference book, 7. Auflage. Butterworth-Heinemann, Oxford, Angleterre (1992)
128. Segal, V.M., Goforth, R.R., Hartwig K. T.: Apparatus and method for deformation processing of metals, ceramics, plastics and other materials (US Patent Nr. 5,400,633)
129. ASTM E647-08: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates. American society for testing and materials (2008)
130. DIN EN ISO 6892-1:2009: Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur (2009)
131. DIN EN ISO 14556:2006: Stahl – Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy (V-Kerb) – Instrumentiertes Prüfverfahren (2006)
132. Johnson, H.H.: Calibrating the electrical potential technique for studying slow crack growth. *Mater Res Standards* **5**, 442–445 (1965)
133. Risbet, M., Feissel, P., Roland, T., Brancherie, D., Roelandt, J.-M.: Digital Image Correlation technique: Application to early fatigue damage detection in stainless steel. *Fatigue 2010. Procedia Engineering* **2**, 2219–2227 (2010)
134. Vanlanduit, S., Vanherzele, J., Longo, R., Guillaume, P.: A digital image correlation method for fatigue test experiments. *Optical Measurements. Optics and Lasers in Engineering* **47**, 371–378 (2009)

135. popLA - preferred orientation package - Los Alamos. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/popla/orgs/mst/cms/poplalapp.html>
136. ASTM G99-05: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. American society for testing and materials (2010)
137. Rubitschek, F., Niendorf, T., Karaman, I., Maier, H.J.: Corrosion Fatigue Behavior of a Biocompatible Ultrafine-grained Niobium Alloy in Simulated Body Fluid. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **5**, 181–192 (2012)
138. Kunz, L., Lukas, P., Svoboda, M.: Fatigue strength, microstructural stability and strain localization in ultrafine-grained copper. *Materials Science and Engineering A* **424**, 97–104 (2006)
139. Rubitschek, F., Niendorf, T., Maier, H.J., Karaman, I., Haouaoui, M.: Fatigue Behavior of Ultrafine-Grained Niobium Zirconium. In: Proceedings of the 6th international conference on low-cycle fatigue, pp. 313–318. DVM, Berlin (2008)
140. Semenova, I., Valiev, R., Yakushina, E., Salimgareeva, G., Lowe, T.: Strength and fatigue properties enhancement in ultrafine-grained Ti produced by severe plastic deformation. *Journal of Materials Science* **43**, 7354–7359 (2008)
141. Lapovok, R., Dalla Torre, F.H., Sandlin, J., Davies, C.H.J., Pereloma, E.V., Thomson, P.F., Estrin, Y.: Gradient plasticity constitutive model reflecting the ultrafine micro-structure scale: the case of severely deformed copper. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **53**, 729–747 (2005)
142. Niinomi, M.: Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A* **243**, 231–236 (1998)
143. Kannus, P., Parkkari, J., Poutala, J.: Comparison of force attenuation properties of four different hip protectors under simulated falling conditions in the elderly: an in vitro biomechanical study. *Bone* **25**, 229–235 (1999)
144. Fukuda, Y., Takai, S., Yoshino, N., Murase, K., Tsutsumi, S., Ikeuchi, K., Hirasawa, Y.: Impact load transmission of the knee joint-influence of leg alignment and the role of meniscus and articular cartilage. *Clinical Biomechanics* **15**, 516–521 (2000)
145. Verteramo, A., Seedhom, B.B.: Effect of a single impact loading on the structure and mechanical properties of articular cartilage. *Journal of Biomechanics* **40**, 3580–3589 (2007)
146. ASTM E23-98: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. American society for testing and materials (1998)
147. Shan, A., Moon, I.-G., Ko, H.-S., Park, J.-W.: Direct observation of shear deformation during equal channel angular pressing of pure aluminum. *Scripta Materialia* **41**, 353–357 (1999)
148. Song, R., Ponge, D., Raabe, D.: Mechanical properties of an ultrafine grained C-Mn steel processed by warm deformation and annealing. *Acta Materialia* **53**, 4881–4892 (2005)

149. Nagai, K.: Ultrafine-grained ferrite steel with dispersed cementite particles. Containing keynote papers presented at the proceedings of THERMEC'2000, the International conference on Processing and manufacturing of Advanced Materials. *Journal of Materials Processing Technology* **117**, 329–332 (2001)
150. Ritchie, R.O., Knott, J.F., Rice, J.R.: On the relationship between critical tensile stress and fracture toughness in mild steel. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **21**, 395–410 (1973)
151. Brozzo, P., Buzzichelli, G., Mascanzoni, A., Mirabile, M.: Microstructure and Cleavage Resistance of Low-Carbon Bainitic Steels. *Met Sci* **11**, 123–129 (1977)
152. Kimura, Y., Inoue, T., Yin, F., Tsuzaki, K.: Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grain-structure steel. *Science* **320**, 1057–1060 (2008)
153. Lapovok, R., Tomus, D., Mang, J., Estrin, Y., Lowe, T.C.: Evolution of nanoscale porosity during equal-channel angular pressing of titanium. *Acta Materialia* **57**, 2909–2918 (2009)
154. Hohenwarter, A., Pippan, R.: Fracture toughness evaluation of ultrafine-grained nickel. *Scripta Materialia* **64**, 982–985 (2011)
155. McMahon, R.E., Ma, J., Verkhoturov, S.V., Munoz-Pinto, D., Karaman, I., Rubitschek, F., Maier, H.J., Hahn, M.S.: A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. *Acta Biomaterialia* (2012, in press)
156. Fleck, C., Eifler, D.: Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys. *International Journal of Fatigue* **32**, 929–935 (2010)
157. Papakyriacou, M., Mayer, H., Pypen, C., Plenk, J.H., Stanzl-Tschegg, S.: Effects of surface treatments on high cycle corrosion fatigue of metallic implant materials. *International Journal of Fatigue* **22**, 873–886 (2000)
158. Nakayama, Y., Yamamuro, T., Kotoura, Y., Oka, M.: In vivo measurement of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of in vivo and in vitro experiments. *Biomaterials* **10**, 420–424 (1989)
159. Hurlen, T., Bentzen, H., Hornkjol, S.: Passive behaviour of niobium. *Electrochimica Acta* **32**, 1613–1617 (1987)
160. Asselin, E., Ahmed, T.M., Alfantazi, A.: Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C. *Corrosion Science* **49**, 694–710 (2007)
161. Vinogradov, A., Mimaki, T., Hashimoto, S., Valiev, R.Z.: On the corrosion behaviour of ultra-fine grain copper. *Scripta Materialia* **41**, 319–326 (1999)
162. Miyamoto, H., Harada, K., Mimaki, T., Vinogradov, A., Hashimoto, S.: Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing. *Corrosion Science* **50**, 1215–1220 (2008)

163. Hockauf, M., Meyer, L.W., Nickel, D., Alisch, G., Lampke, T., Wielage, B., Krüger, L.: Mechanical properties and corrosion behaviour of ultrafine-grained AA6082 produced by equal-channel angular pressing. *Journal of Materials Science* **43**, 7409–7417 (2008)
164. Hadzima, B., Janecek, M., Estrin, Y., Kim, H.S.: Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel. *Materials Science and Engineering A* **462**, 243–247 (2007)
165. Balakrishnan, A., Lee, B.C., Kim, T.N., Panigrahi, B.B.: Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* **22**, 58–64 (2008)
166. Balyanov, A., Kutnyakova, J., Amirkhanova, N.A., Stolyarov, V.V., Valiev, R.Z., Liao, X.Z., Zhao, Y.H., Jiang, Y.B., Xu, H.F., Lowe, T.C., Zhu, Y.T.: Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti. *Scripta Materialia* **51**, 225–229 (2004)
167. Hoseini, M., Shahryari, A., Omanovic, S., Szpunar, J.A.: Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing. *Corrosion Science* **51**, 3064–3067 (2009)
168. Alves, V., Reis, R., Santos, I., Souza, D., F. Gonçalves, T. de, Pereira-da-Silva, M., Rossi, A., da Silva, L.: In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C. *Corrosion Science* **51**, 2473–2482 (2009)
169. Pan, J., Thierry, D., Leygraf, C.: Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta* **41**, 1143–1153 (1996)
170. Khan, M.A., Williams, R.L., Williams, D.F.: The corrosion behaviour of Ti—6Al—4V, Ti—6Al—7Nb and Ti—13Nb—13Zr in protein solutions. *Biomaterials* **20**, 631–637 (1999)
171. Simmons, G., Wang, H.: Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties, 2. Auflage. M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts (1971)
172. Kunz, L., Lukas, P., Pantalejev, L., Man, O.: Stability of ultrafine-grained structure of copper under fatigue loading. *Procedia Engineering* **10**, 201–206 (2011)
173. Mughrabi, H., Höppel, H.W., Kautz, M.: Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation. *Scripta Materialia* **51**, 807–812 (2004)
174. Rubitschek, F., Niendorf, T., Karaman, I., Maier, H.J.: Microstructural stability of ultrafine-grained niobium–zirconium alloy at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds* **517**, 61–68 (2012)
175. Wu, S.: The formation of PSB-like shear bands in cyclically deformed ultrafine grained copper processed by ECAP. *Scripta Materialia* **48**, 1605–1609 (2003)

176. Vinogradov, A., Nagasaki, S., Patlan, V., Kitagawa, K., Kawazoe, M.: Fatigue properties of 5056 Al-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing. *Nanostructured Materials* **11**, 925–934 (1999)
177. Wong, M., Kao, W., Lui, J., Chang, C., Kao, P.: Cyclic deformation of ultrafine-grained aluminum. *Acta Materialia* **55**, 715–725 (2007)
178. Mughrabi, H., Höppel, H.W.: Cyclic deformation and fatigue properties of very fine-grained metals and alloys. *International Journal of Fatigue* **32**, 1413–1427 (2010)
179. Niendorf, T., Canadinc, D., Maier, H.J., Karaman, I.: The role of heat treatment on the cyclic stress-strain response of ultrafine-grained interstitial-free steel. *International Journal of Fatigue* **30**, 426–436 (2008)
180. Sabirov, I., Estrin, Y., Barnett, M.R., Timokhina, I., Hodgson, P.D.: Tensile deformation of an ultrafine-grained aluminium alloy: Micro shear banding and grain boundary sliding. *Acta Materialia* **56**, 2223–2230 (2008)
181. Dengel, D., Harig, H.: Estimation of the Fatigue Limit by Progressively-Increasing Load Tests. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* **3**, 113-128 (1980)
182. Starke, P., Walther, F., Eifler, D.: PHYBAL—A new method for lifetime prediction based on strain, temperature and electrical measurements. *International Journal of Fatigue* **28**, 1028–1036 (2006)
183. Walther, F., Eifler, D.: Fatigue Life Calculation of Metallic Materials. *Key Engineering Materials* **345-346**, 1337–1340 (2007)
184. Chung, D.D.L.: Structural health monitoring by electrical resistance measurement. *Smart Materials and Structures* **10**, 624–636 (2001)
185. Niendorf, T., Dadda, J., Canadinc, D., Maier, H.J., Karaman, I.: Monitoring the fatigue-induced damage evolution in ultrafine-grained interstitial-free steel utilizing digital image correlation. *Materials Science and Engineering A* **517**, 225–234 (2009)
186. Dickerson, S.L., Gibeling, J.C.: Low cycle fatigue of niobium-zirconium and niobium-zirconium-carbon alloys. *Materials Science and Engineering A* **278**, 121–134 (2000)
187. Lin, C.-K., Yang, S.-T.: Corrosion fatigue behavior of 7050 aluminum alloys in different tempers. *Engineering Fracture Mechanics* **59**, 779–795 (1998)
188. Bhuiyan, M.S., Mutoh, Y.M.T., Iwakami, S.: Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ61 under three different corrosive environments. *International Journal of Fatigue* **30**, 1756–1765 (2008)
189. Cahoon, J.R., Holte, R.N.: Corrosion fatigue of surgical stainless steel in synthetic physiological solution. *Journal of Biomedical Materials Research* **15**, 137–145 (1981)
190. Taira, M., Lautenschlager, E.P.: In vitro corrosion fatigue of 316L cold worked stainless steel. *Journal of Biomedical Materials Research* **26**, 1131–1139 (1992)

191. Niendorf, T., Marten, T., Maier, H., Karaman, I.: The effect of texture on the fatigue properties of ultrafine-grained interstitial-free steel. *Materials Science Forum* **584-586 Part 2**, 864–869 (2008)
192. Hasegawa, H., Komura, S., Utsunomiya, A., Horita, Z., Furukawa, M., Nemoto, M., Langdon, T.G.: Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions. *Materials Science and Engineering A* **265**, 188–196 (1999)
193. Niendorf, T., Maier, H.J., D. Canadinc, Karaman, I.: Cyclic stability of ultrafine-grained interstitial-free steel at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering A* **503**, 160–162 (2009)
194. Vinogradov, A.: Fatigue limit and crack growth in ultra-fine grain metals produced by severe plastic deformation. *Journal of Materials Science* **42**, 1797–1808 (2007)
195. Meyer, L.W., Sommer, K., Halle, T., Hockauf, M.: Crack growth in ultrafine-grained AA6063 produced by equal-channel angular pressing. *Journal of Materials Science* **43**, 7426–7431 (2008)
196. Hübner, P., Kiessling, R., Biermann, H., Vinogradov, A.: Fracture behaviour of ultrafine-grained materials under static and cyclic loading. *International Journal of Materials Research* **97**, 1566–1570 (2006)
197. Ma, J., Karaman, I., Kockar, B., Maier, H.J., Chumlyakov, Y.I.: Severe plastic deformation of Ti74Nb26 shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A* **528**, 7628–7635 (2011)
198. Menan, F., Henaff, G.: Influence of frequency and exposure to a saline solution on the corrosion fatigue crack growth behavior of the aluminum alloy 2024. *International Journal of Fatigue* **31**, 1684–1695 (2009)
199. Yoder, G.R., Cooley, L.A., Crooker, T.W.: Effects of microstructure and frequency on corrosion-fatigue crack growth in Ti-8Al-1Mo-1V and Ti-6Al-4V. In: Croker, T.W., Leis, B.N. (eds.) *Corrosion Fatigue. Mechanics, metallurgy, electrochemistry and engineering*. ASTM Special Publication 801, pp. 159–174. ASTM, Philadelphia (1983)
200. Rozali, S., Mutoh, Y., Nagata, K.: Effect of frequency on fatigue crack growth behavior of magnesium alloy AZ61 under immersed 3.5mass% NaCl environment. *Materials Science and Engineering A* **528**, 2509–2516 (2011)
201. Tietz, T.E., Wilson J. W.: *Behavior and Properties of Refractory Metals*. Stanford University Press (1965)
202. Rubitschek, F., Niendorf, T., Karaman, I., Maier, H.J.: Surface hardening of biocompatible Niobium Zirconium Alloy by two-stage oxidation treatment. *Journal of Materials Science, zur Veröffentlichung eingereichtes Manuskript* (2012)
203. DiStefano, J.R., Chitwood, L.D.: Oxidation and its effects on the mechanical properties of Nb-Zr. *Journal of Nuclear Materials* **295**, 42–48 (2001)

204. DiStefano, J.R., Pint, B.A., DeVan, J.H.: Oxidation of refractory metals in air and low pressure oxygen gas. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **18**, 237–243 (2000)
205. Patil, R.V., Kale, G.B., Garg, S.P.: Chemical diffusion in Zr-Nb system. *Journal of Nuclear Materials* **223**, 169–173 (1995)
206. Divinski, S.V., Reqlitz, G., Rösner, H., Estrin, Y., Wilde, G.: Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing. *Acta Materialia* **59**, 1974–1985 (2011)
207. Nazarov, A.A., Romanov, A.E., Valiev, R.Z.: On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries. *Acta Metallurgica et Materialia* **41**, 1033–1040 (1993)
208. Xia, J., Li, C.X., Dong, H.: Thermal oxidation treatment of B2 iron aluminide for improved wear resistance. *Wear* **258**, 1804–1812 (2005)
209. Pawar, V., Weaver, C., Jani, S.: Physical characterization of a new composition of oxidized zirconium–2.5 wt% niobium produced using a two step process for biomedical applications. *Applied Surface Science* **257**, 6118–6124 (2011)
210. Purcek, G., Saray, O., Kul, O., Karaman, I., Yapici, G.G., Haouaoui, M., Maier, H.J.: Mechanical and wear properties of ultrafine-grained pure Ti produced by multi-pass equal-channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* **517**, 97–104 (2009)
211. Tokaji, K., Kohyama, K., Akita, M.: Fatigue behaviour and fracture mechanism of a 316 stainless steel hardened by carburizing. *International Journal of Fatigue* **26**, 543–551 (2004)
212. Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P., Wen, C.: Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements. *Journal of Dental Research* **89**, 493–497 (2010)
213. Granitza, E.: So gefährlich können Titan-Implantate sein. *Die Welt Online* (2010)
214. Davis, J.R.: *Handbook of materials for medical devices*. ASM International, Materials Park, OH (2003)
215. Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K.-i., Morinaga, M., Kato Yoshihisa, Yashiro, T., Suzuki, A.: Corrosion wear fracture of new b type biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A* **263**, 193–199 (1999)
216. Estrin, Y., Ivanova, E.P., Michalska, A., Truong, V.K., Lapovok, R., Boyd, R.: Accelerated stem cell attachment to ultrafine grained titanium. *Acta Biomaterialia* **7**, 900–906 (2011)
217. Olsson, C.O.A., Landolt, D.: Anodisation of a NbZr alloy. *Electrochimica Acta* **48**, 3999–4011 (2003)
218. Crowninshield, R.: Femoral hip implant fixation within bone cement. *Operative Techniques in Orthopaedics* **11**, 296–299 (2001)

219. Frint, P., Halle, T., Wagner, M.F.-X., Hockauf, M., Lampke, T.: Erfassung von Effekten beim Skalieren von ECAP am Beispiel einer 6000er Aluminiumlegierung. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech. (Materialwissenschaft und Werkstofftechnik)* **41**, 814–821 (2010)
220. Raab, G.I., Valiev, R.Z., Lowe, T.C., Zhu, Y.T.: Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform. *Materials Science and Engineering A* **382**, 30–34 (2004)
221. Xu, C., Schroeder, S., Berbon, P.B., Langdon, T.G.: Principles of ECAP-Conform as a continuous process for achieving grain refinement: Application to an aluminum alloy. *Acta Materialia* **58**, 1379–1386 (2010)
222. metalprices.com (Abruf am 02.05.2012)
223. Könning, H., Ackermann, B., Seifert, T., Wirth, C.J.: Perioperative Kostenanalyse zementierter versus nicht-zementierter Hüfttotalendoprothesen zum klinischen und ökonomischen Management. *Zeitschrift für Orthopädie und Ihre Grenzgebiete* **135**, 479–485 (1997)

## 9 Anhang

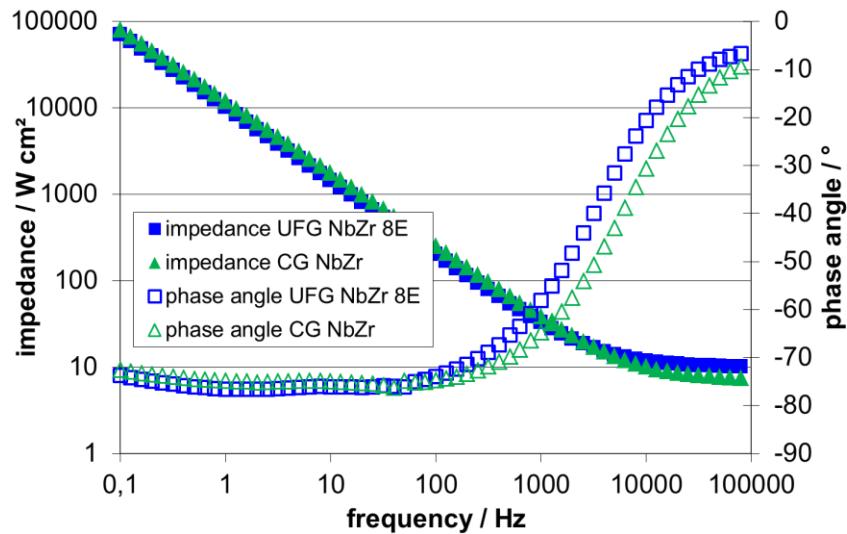


Abbildung 9.1: Bode-Diagramm mittels EIS an UFG und CG NbZr in Hanks Lösung bei 10 mV nach 5 min Einwirkdauer

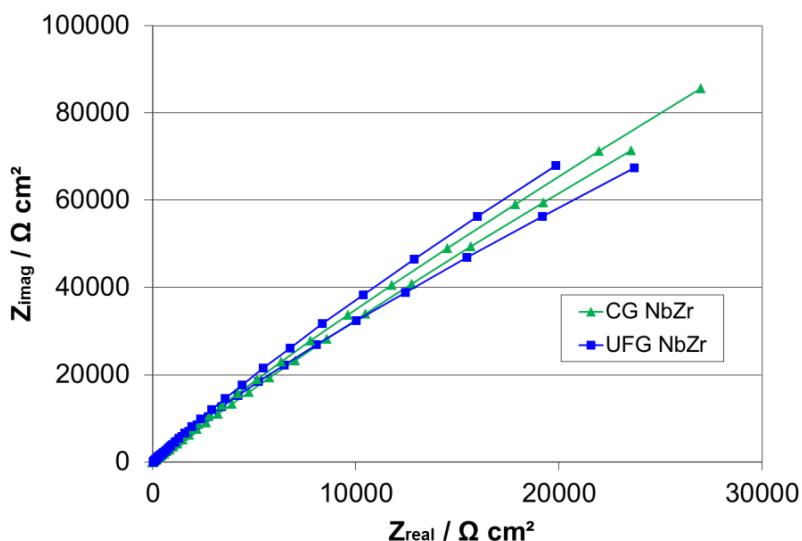


Abbildung 9.2: Nyquist-Diagramm mittels EIS an UFG und CG NbZr in Hanks Lösung bei 10 mV nach 5 min Einwirkdauer

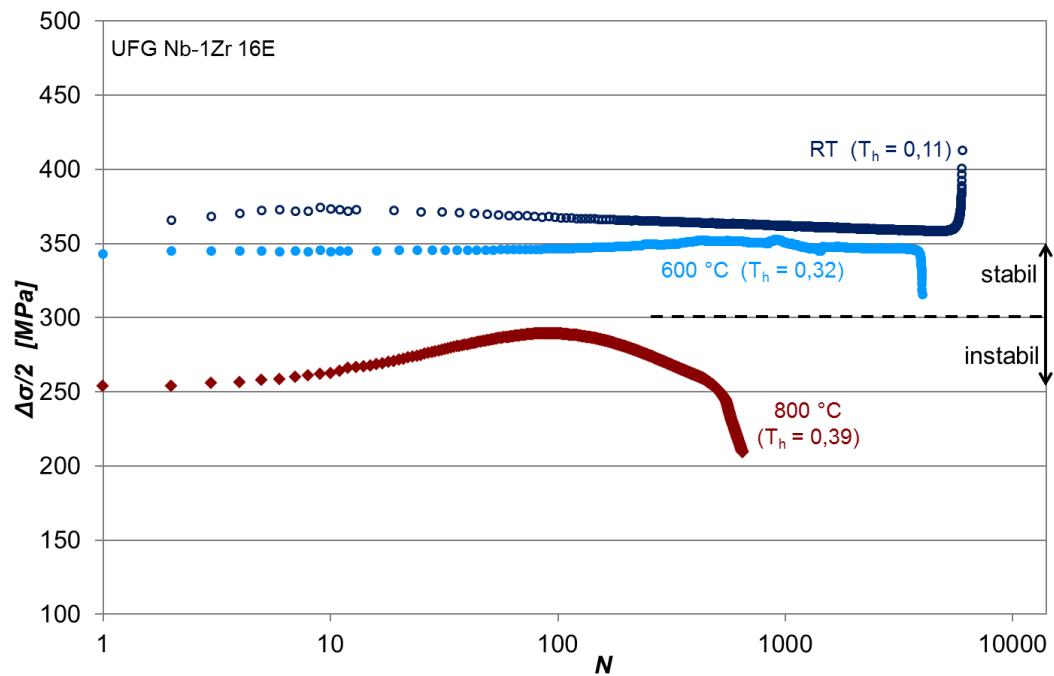


Abbildung 9.3: Wechselverformungskurven von UFG Nb-1Zr 16E auf verschiedenen Temperaturniveaus bei konstanter Dehnungsamplitude von  $\Delta\epsilon/2 = 0,5 \%$  [174]

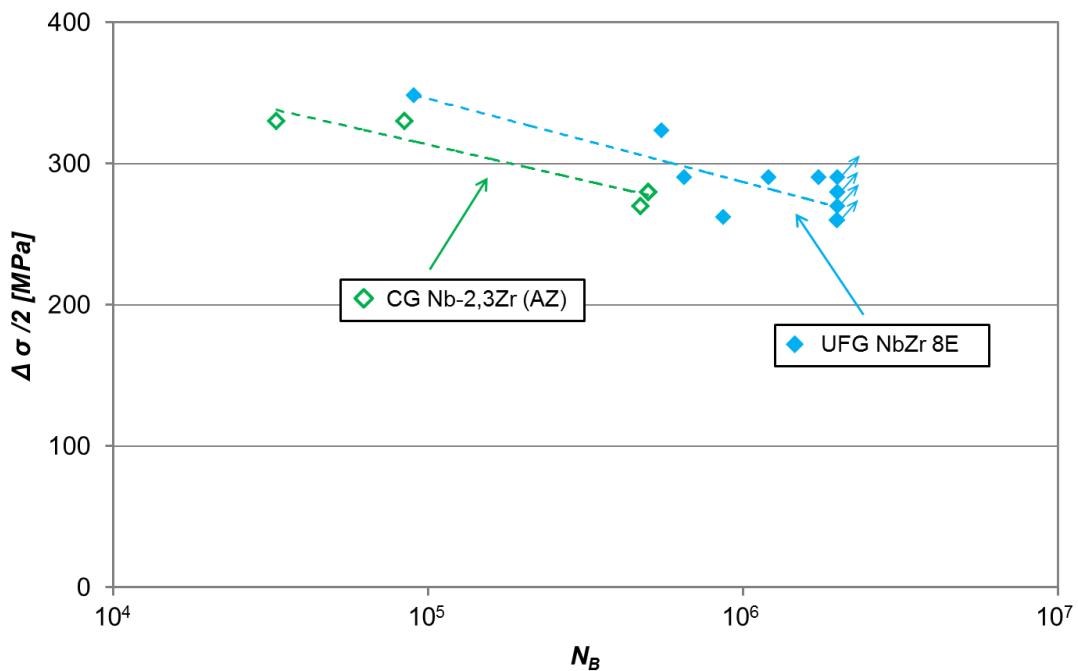


Abbildung 9.4: Wöhler-Diagramm für CG Nb-2,3Zr (Ausgangszustand) im Vergleich zu UFG NbZr 8E, beide ermüdet an Raumluft. Durchläufer sind mittels Pfeil gekennzeichnet. Teilweise aus [137]

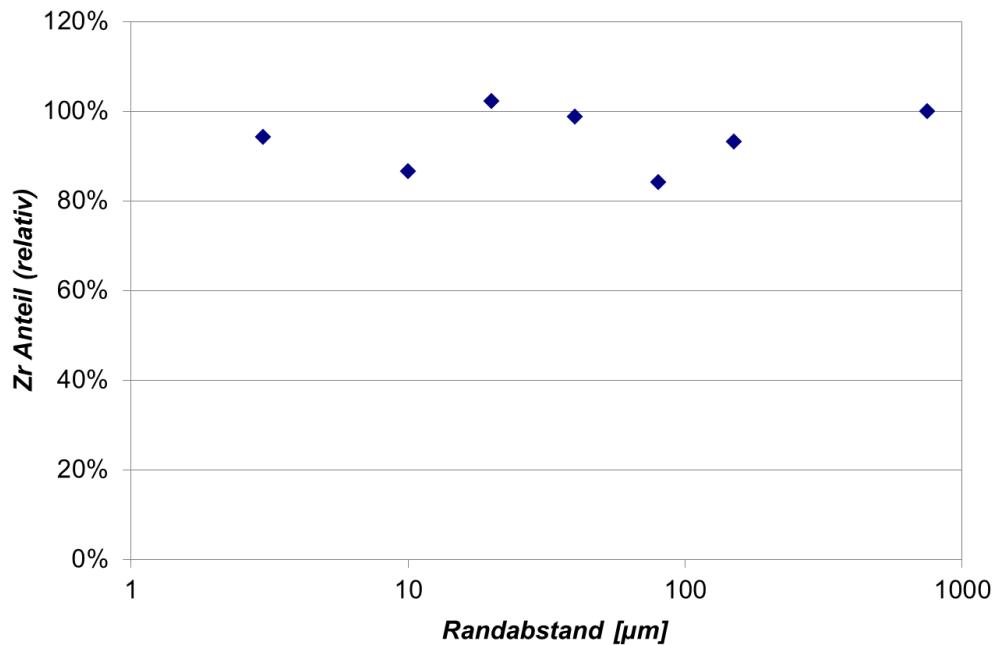


Abbildung 9.5: Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie ermittelter Zirkoniumanteil in der Randschicht einer zweistufig bei 1.)  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ hPa}$  für 6 h und 2.)  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $p_{\text{O}_2} \approx 2 \times 10^{-6}\text{ hPa}$  für 6 h innenoxidierten UFG NbZr Probe

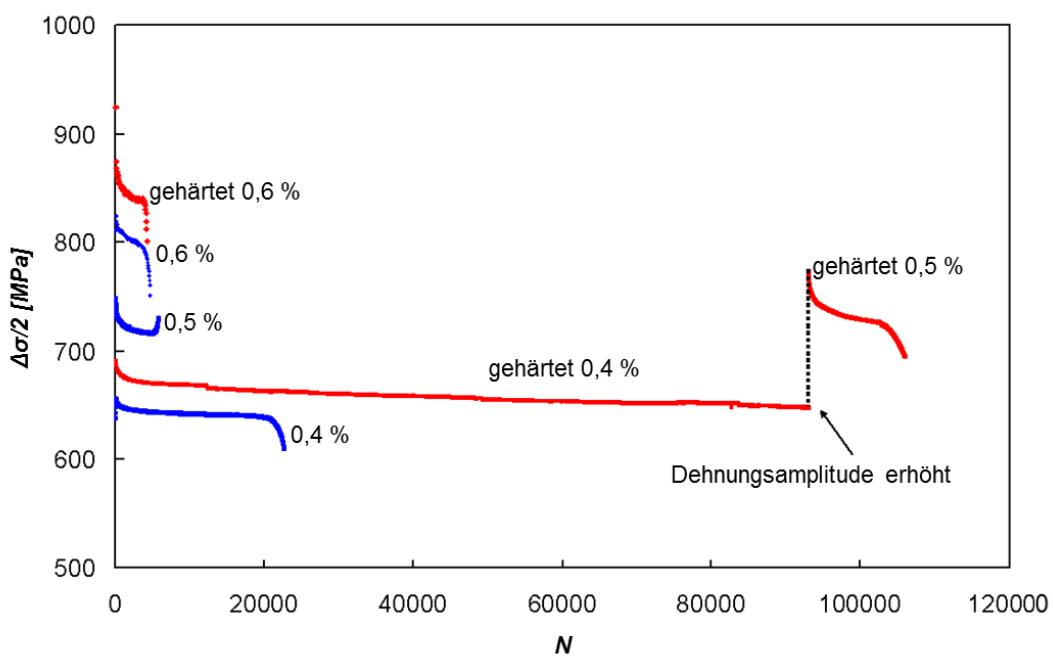


Abbildung 9.6: Wechselverformungskurven von UFG NbZr 16E im randschichtgehärteten Zustand ( $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 6 h bei  $p_{\text{O}_2} = 200\text{ hPa}$ ) und im nicht gehärteten Zustand bei unterschiedlichen Gesamtdehnungsamplituden, größtenteils aus [123]