

Korrosion biokompatibler Titan-Legierungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der
Universität Dortmund
genehmigte Dissertation
vorgelegt von

Dipl.-Ing. Beate Heisterkamp

aus
Marl (Westf.)

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2007

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Uwe Köster
2. Gutachterin: Prof. Dr. sc. techn. Sannakaisa Virtanen

Dortmund 2007

**„Man suche nur nichts hinter den Phänomenen:
sie selbst sind die Lehre“**

Johann Wolfgang von Goethe, 1749-1832

Kurzzusammenfassung

Für die technischen, biokompatiblen β -Titan-Legierungen Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb (TiadyneTM 3510) wird im Vergleich zu Titan cp2 die Korrosionsbeständigkeit in phosphatgepufferter Kochsalzlösung (PBS) mit und ohne einen physiologischen Wasserstoffperoxid-Zusatz diskutiert.

Testmethoden sind neben Immersionstests potentiodynamische Gleichstrommessungen (DC), Mott-Schottky-Messungen (AC) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mit einer Modellierung und Simulation des Halbleiteroxid-Schichtaufbaus.

Die sehr hohe Korrosionsbeständigkeit der mit Ausnahme der Bioadhäsion des Zirkoniums vollständig biokompatiblen Legierungen entspricht einer reduzierten Zellmembranwechselwirkung im menschlichen Körper. Sie ist auf ein nanostrukturiertes Zweischichtsystem auf dem Substrat zurückzuführen.

Die β -Phase erweist sich im Vergleich zur α -Phase als nicht korrosionsbestimmend. Der Anteil der Legierungselemente führt zur Ausbildung einer unterschiedlich diffusionsdichten Schichtaufbaus, der aus einer inneren, in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften nichtidealen Schicht und einer äußeren, idealen Kondensator-Oxidschicht besteht. Die Beständigkeit wird durch die Ladungstrennung der inneren Schicht bestimmt, die legierungselementabhängig als Sperrschicht wirkt oder durchlässig ist.

Wasserstoffperoxid in physiologischer Konzentration wirkt korrosionsfördernd, da durch die reduzierte Überspannung ein schnellerer Schichtaufbau mit einer Verringerung der negativen Oberflächenladung erfolgt. Dies reduziert die Ladungstrennung im Schichtsystem.

Alle untersuchten Legierungen versagen durch einen Spaltkorrosionsmechanismus. Ti-35Zr-10Nb versagt zusätzlich wegen ihrer Zweiphasigkeit durch interkristalline Korrosion, was anhand der Oberflächenmorphologie diskutiert wird.

Für α -Titan reduziert die kleinere Bandlücke von TiO_2 die Anfälligkeit gegen äußere Potentialverschiebungen im Korrosionssystem im Vergleich zu Nb_2O_5 und ZrO_2 . Trotz höherer Anfälligkeit der beiden β -Titan-Legierungen für erste Potentialverschiebungen zeigt sich für Ti-45Nb erst bei viel höheren (Potential-) Auslenkungen aus dem Gleichgewicht ein Korrosionsschaden, da die Diffusion durch die TiO_2 -Anreicherung in der nichtidealen Schicht bzw. aufgrund der Nb_2O_5 -Anreicherung in der Kondensator-schicht behindert ist. Hierdurch stellt Ti-45Nb die robusteste Legierung gegen Systemveränderungen dar. Der Zirkoniumgehalt in Ti-35Zr-10Nb führt dagegen zur elektronendichteren Schicht mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit. Diese ist jedoch anfällig gegen Systemschwankungen, da die Energie nicht zur Anregung der Elektronen in das Leitungsband genutzt werden kann.

Abstract

In comparison to titanium cp2 corrosion of the technical, biocompatible β -titanium alloys Ti-45Nb and Ti-35Zr-10Nb, TiadyneTM 3510, is observed in phosphate buffered saline solution, PBS, with and without physiological hydrogen peroxide addition.

In the current study immersion tests as well as potentiodynamic DC-polarization, Mott-Schottky-tests (AC) and electrochemical impedance spectroscopy, EIS, with simulation of the semi-conducting oxide-layers are performed.

Except of bioadhesion of zirconium, all alloys are biocompatible. The high corrosion resistance with low interaction with human cell membranes is caused by a nanostructured system of two oxide-layers.

Regarding corrosion susceptibility the β -phase is comparable to α -phase. But the amount of alloying elements leads to different diffusion-dense layer structure, building-up an inner, non-ideal layer (regarding electrical properties) and an outer, ideal capacitor oxide-layer. Resistance is caused by separation of charge in the inner layer working as barrier or which is conducting.

The hydrogen peroxide in physiological concentration increases corrosion because of decreased hydrogen overpotential. Due to decrease of the negative charge at the surface and in the following in the layer system, layer-build-up is fastened.

All alloys show crevice corrosion. Moreover the Ti-35Zr-10Nb fails by intergranular corrosion.

Compared with Nb₂O₅ and ZrO₂ the smaller band gap of the TiO₂ on α -titanium reduces susceptibility against outer potential shifts. In spite of higher sensitivity against first potential shifts for both β -alloys, the Ti-45Nb shows failures only at higher shifts of steady-state. Due to TiO₂-enrichment in the inner layer and Nb₂O₅-enrichment in the outer capacitor layer diffusion is reduced. By this, regarding system shifts, most robust alloy is the Ti-45Nb. Zirconium content in Ti-35Zr-10Nb leads to a more electron-dense layer, while it is more susceptible against system shifts because of the energy which cannot be used for electron activation to the conduction-band.

Inhalt

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract	II
Symbole und Abkürzungen	VI
1 Einleitung	1
2 Biokompatible β -Ti-Korrosionssysteme	3
2.1 β-Titan-Legierungen	4
2.1.1 Gefüge.....	4
2.1.2 Eigenschaften der β -Titan-Legierungen.....	7
2.1.3 Ti-45Nb	8
2.1.3.1 Gefüge.....	9
2.1.3.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften	10
2.1.3.3 Korrosion	10
2.1.4 Ti-35Zr-10Nb.....	13
2.1.4.1 Gefüge.....	13
2.1.4.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften	15
2.1.4.3 Korrosion	16
2.2 Biokompatibilität der β-Titan-Legierungen	19
2.2.1 Anforderungs- und Eigenschaftsprofil	19
2.2.2 Physiologische Elektrolyte	22
2.3 Oberflächen auf Titan-Legierungen	23
2.3.1 Oxide und Halbleiterverhalten der Titan-Legierungen.....	23
2.3.2 Schichtkorrosionsuntersuchungen an Reintitan.....	28
3 Experimentelle Methoden	30
3.1 Werkstoffe	30
3.2 Mikrostrukturelle Untersuchungsmethoden	31
3.3 Elektrolyte	32
3.4 Korrosionsmessmethoden	33

3.5	Mott-Schottky-Messungen	35
3.6	Modellierung und Simulation	36
4	Ergebnisse und Diskussion.....	41
4.1	Reintitan	41
4.1.1	Werkstoffcharakterisierung.....	41
4.1.2	Korrosionsverhalten	43
4.1.2.1	Immersionstests	43
4.1.2.2	Freies Korrosionspotential.....	44
4.1.2.3	Polarisation.....	46
4.1.2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	52
4.1.2.5	Mott-Schottky-Messungen	61
4.1.3	Korrosionsmodell Reintitan	64
4.2	Ti-45Nb.....	65
4.2.1	Werkstoffcharakterisierung.....	65
4.2.2	Korrosionsverhalten	67
4.2.2.1	Immersionstests	67
4.2.2.2	Freies Korrosionspotential.....	68
4.2.2.3	Polarisation.....	69
4.2.2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	73
4.2.2.5	Mott-Schottky-Messungen	80
4.2.3	Korrosionsmodell Ti-45Nb	82
4.3	Ti-35Zr-10Nb	83
4.3.1	Werkstoffcharakterisierung.....	83
4.3.2	Korrosionsverhalten	85
4.3.2.1	Immersionstest.....	85
4.3.2.2	Freies Korrosionspotential.....	86
4.3.2.3	Polarisation.....	86
4.3.2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	88
4.3.2.5	Mott-Schottky-Messungen	95
4.3.3	Korrosionsmodell Ti-35Zr-10Nb	97
4.4	Gefüge- und Legierungselementeinfluss im Vergleich	97
4.4.1	Korrosionsschaden.....	99
4.4.2	Diffusionskontrolle	100
4.4.3	Farbentstehung.....	101
4.4.4	Schichtstärkenvergleich aus Polarisation und EIS-Modellierung	106
4.4.5	Schichtaufladung.....	107

5 Zusammenfassung	110
Literaturverzeichnis	112

Symbole und Abkürzungen

Abkürzungen

AC	Wechselstrom
cb	Leiterband
cp	technisch rein
CPE	Constant-Phase-Element
CSPG	Chondroitinsulfatproteoglycan
DC	Gleichstrom
EDAX	Energiedisperse Röntgenanalyse
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
fb	Flachband
FEM	Finite Elemente Methode
GAG	Glucosaminoglycan
HV	Vickershärte, 200 g
M	Metall
M _s	martensitische Phase
NLLS	Non-linear-least-squares
PBS	Phosphate Buffered Saline solution
R.E.	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rms	Root mean square
RT	Raumtemperatur
s	Standardabweichung der Stichprobe
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VGS	Van Gogh's sky
W.E.	Stromableitung der Arbeitselektrode

Arabische Zeichen

$ Z $	Betrag der Impedanz	[Ω]
ΔE	Amplitude des Elektrodenpotentials	[mV]
$\Delta E_{\text{Kalomel}/(\text{Ag}/\text{AgCl})}$	Potentialdifferenz zwischen Kalomel- und Ag/AgCl-Elektrode	[V]
ΔE_0	Amplitude der Spannung	[V]

ΔE_{fb}	Verschiebung des Flachbandpotentials	[V]
ΔQ	Ladungsänderung	[C]
a	Netzebenenabstand	[nm]
A	Fläche	[m ²]
A	Oberfläche einer Platte	[m ²]
A_o	Oberfläche	[m ²]
c	Konzentration	[mol/l]
C	Kapazität	[F]
C1	spezifische Kapazität der nichtidealen Schicht	[F/cm ²]
C2	spezifische Kapazität der idealen Kondensatorschicht	[F/cm ²]
C_H	Helmholtzkapazität	[V _{SHE}]
C_{sc}	Kapazität der Halbleiterzone	[V _{SHE}]
d	Abstand zwischen zwei Platten	[m]
d	Netzebenenabstand	[m]
d_{t1}	Schichtstärke zum Zeitpunkt t_1	[m]
d_{t2}	Schichtstärke zum Zeitpunkt t_2	[m]
D_α	mittlere lineare Korngröße	[μ m]
E(t)	Spannung in Abhängigkeit von t	[V]
E_0	Standardpotential	[V _{SHE}]
E_{cs}^0	Energie der Leitungsbandkante bei $E_H = 0$	[V _{SHE}]
E_{vs}^0	Energie der Valenzbandkante	[V _{SHE}]
$E_{Ag/AgCl}$	Potential der Silber/Silberchloridelektrode	[V]
E_C	Leitungsbandkante	[eV]
E_{corr}	Korrosionspotential	[V _{SCE}]
E_D	Durchbruchpotential	[V _{SCE}]
E_{D1}	Durchbruchpotential 1. Passivstufe	[V _{SCE}]
E_{D2}	Durchbruchpotential 2. Passivstufe	[V _{SCE}]
E_{DC}	Gleichstrompotential	[V _{SCE}]
E_{DC}	Gleichstrompotential	[V _{SCE}]
E_F	Fermi-Energie	[eV]
E_{fb}	Flachbandpotential	[V _{SCE}]
E_g	Bandlücke	[eV]
E_H	Helmholtzpotential	[V]
$E_{Messung}$	gemessenes Potential	[V]
E_{oc}	Ruhepotential (Open-Circuit-Potential)	[V _{Eref}]
E_{prot}	Schutzpotential	[V _{SCE}]

E_{ref}	Potential gegen Referenzelektrode	[V]
E_{S}	Potential an der Oberfläche	[V _{SHE}]
E_{SCE}	Potential gegen Kalomel-Elektrode	[V]
E_{SHE}	Potential gegen Standardwasserstoffelektrode	[V]
E_{V}	Valenzbandkante	[eV]
f	Frequenz	[Hz]
F	Faradaysche Konstante	[As/mol]
i_{corr}	Korrosionsstromdichte	[A/cm ²]
I_{corr}	Korrosionsstrom	[A]
i_{pRd}	passive Reststromdichte	[A/cm ²]
i_{Rep}	Repassivierungsstromdichte	[A/cm ²]
k	Boltzmannkonstante	[J/K]
k	Reaktionskonstante	[1/s]
KR	Korrosionsrate	[mm/a]
L	Gesamtlänge der Messgeraden	[μm]
L	Induktivität	[H]
L_0	Anfangsschichtdicke	[m]
m	Masse zum Zeitpunkt t	[kg]
M	Molmasse	[g/mol]
M	Molarität	[mol/l]
M	Mikroskopvergrößerung	[-]
m_0	Ausgangsmasse	[kg]
n	Beugungsordnung	[-]
n	Anzahl übergegangener Elektronen	[-]
N_{SC}	Dichte der „Surface States“	[m ⁻³]
$N_{\alpha\alpha}$	Anzahl Schnittpunkte der Korngrenzen mit Messgeraden	[-]
pzc	Nullladungspotential point of zero charge	[V _{SHE}]
q	Elektronenladung	[eV]
Q	Ladung	[C]
R	Widerstand	[Ω]
R	Lösungswiderstand	[Ω]
R	Pearsonscher Korrelationskoeffizient	[-]
R_1	spezifischer Widerstand der nichtidealen Schicht	[$\Omega \text{ cm}^2$]
R_2	spezifischer Widerstand der idealen Kondensatorschicht	[$\Omega \text{ cm}^2$]
R_a	Rauhigkeitsmittelwert	[μm]
R_p	Polarisationswiderstand	[Ω]

R_p	Spez. Polarisationswiderstand	$[\Omega \text{ cm}^2]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
U	Spannung	$[\text{V}]$
x	Ortskoordinate	$[\text{m}]$
Y_0	Parameter des CPE	$[\Omega]$
Z	Impedanz	$[\Omega]$
Z_0	Magnitude der Impedanz	$[\Omega]$

Griechische Zeichen

α	Parameter des CPE	$[-]$
α	dimensionslose Geometrie Kennziffer	$[-]$
β	Konstante zur Berechnung der Permittivitätszahl	$[\text{C}/\text{cm}^3]$
β_a	anodische Tafelkonstante	$[\text{V}/\text{Dekade}]$
β_c	kathodische Tafelkonstante	$[\text{V}/\text{Dekade}]$
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$[\text{As}/(\text{Vm})]$
ϵ_r	Permittivitätszahl	$[-]$
Θ	Einfallswinkel des Elektronenstrahls	$[\text{°}]$
λ	Wellenlänge	$[\text{m}]$
ρ	Dichte	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
ω	Kreisfrequenz	$[\text{1}/\text{s}]$
ϕ	Phasenverschiebung der Impedanz	$[\text{°}]$
μ	Energie zwischen Leitungsbandkante und Fermienergie	$[\text{eV}]$
μ_0	chemisches Potential	$[\text{J}]$
χ	Elektronegativität der Leitungsbandkante	$[-]$

1 Einleitung

Heutige Werkstoffinnovationen im Bereich metallischer Werkstoffe bestehen entweder in der komplexen Entwicklung neuartiger Werkstoffe oder aus der Erforschung bekannter Werkstoffe für neue Anwendungsgebiete. In dieser Arbeit wird eine biokompatible Anwendung als künstliches Hüftgelenk technischer auf dem Markt etablierter und genormter Titan-Legierungen untersucht.

Diese biokompatiblen Titan-Legierungen haben den Vorteil niedriger Preise und vorhandener Fertigungstechnik und stellen einen Markt mit erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung dar. Jedes Jahr werden in Deutschland 160000 Hüftimplantate eingesetzt [Test 2006] (Bild 1).

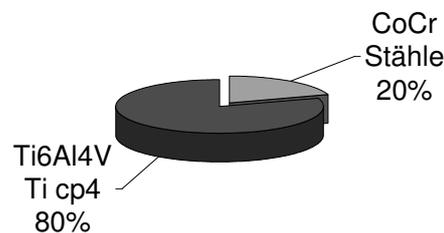


Bild 1: Werkstoffanteile der eingesetzten Permanentimplantate in Deutschland 2004 [Taeger 2004]

Heute verhindert eine mechanische Inkompatibilität einen Hüftimplantateinsatz über 20 Jahre hinaus, da durch eine zu hohe Steifigkeit der Titan-Legierung im Vergleich zum Knochen dieser um das Implantat herum abgebaut wird (Stress-shielding). Der Implantatschaft bekommt im Oberschenkelknochen Spiel.

Im Vergleich zu α -Titan und $(\alpha+\beta)$ -Titan-Legierungen sind β -Titan-Legierungen besonders Erfolg versprechend, da sie auf der einen Seite bedingt durch ihre Mikrostruktur im Vergleich zu Edelstählen ein erheblich verringertes Elastizitätsmodul (mit reduziertem Stress-shielding Potential) bei erhaltener Festigkeit und reduziertem Gewicht aufweisen, auf der anderen Seite durch ihr Passivierungsverhalten korrosionsbeständig sind.

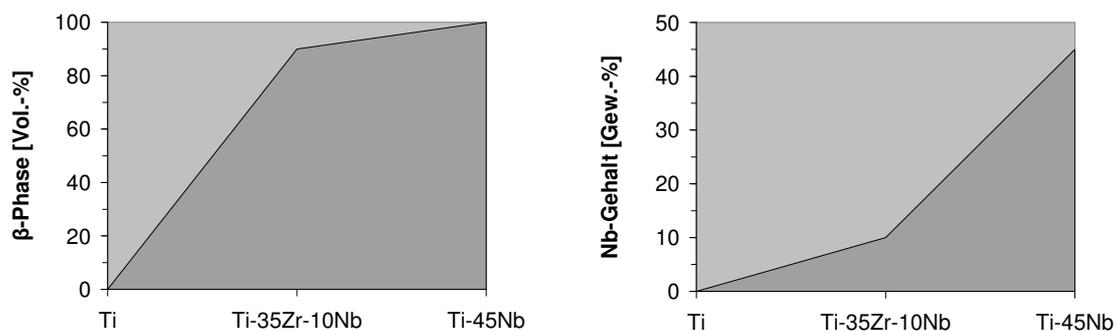


Bild 2: Der β -Phasenanteil und Niobgehalt der untersuchten Titan-Legierungen

Neben dem Einfluss des β -Phasenanteils zeigt diese Dissertation den Einfluss der Legierungselemente Niob und Zirkonium in Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb (Bild 2) auf die Oberflächeneigenschaften in Bezug auf Schichtaufbau, Schadensmechanismen und Halbleitereigenschaften der Oberflächenoxide. Als Vergleichsmaterial dient ein technisches Reintitan vom Grad 2 als bewährte biokompatible reine α -Phase ohne Niobanteil und mit Titandioxid als Halbleiteroxid.

Folgende Aspekte werden für eine Anwendung als Hüftimplantat betrachtet:

- Im Gegensatz zu Anwendungen in der chemischen Industrie, wo höchst aggressive Bedingungen hinsichtlich pH und Temperatur herrschen, beinhalten physiologische Umgebungsbedingungen stets chloridhaltige Elektrolyte, so dass die Beständigkeit gegen die chloridspezifischen Korrosionsmechanismen Loch-, Spalt- und Spannungsrissskorrosion interessiert. Anhand von Immersionstests und DC- und AC-Untersuchungsmethoden wird ein neuer Aspekt im Mechanismus der Spannungsrissskorrosion für Titan-Legierungen unter physiologischen Umgebungsbedingungen vorgestellt, der auf ingenieurtechnischer Prozessanalyse mittels Modellierung und Simulation der elektrochemischen Impedanzspektroskopie beruht.
- Die β -Titan-Legierungen zeigen eine kubisch raumzentrierte (krz) Kristallstruktur, die im Vergleich zur hexagonalen α -Struktur die Festigkeit und Steifigkeit positiv beeinflusst.

Bei der bisher häufig als Hüftgelenkwerkstoff verwendeten $\alpha + (\alpha+\beta)$ -Legierung Ti-6Al-4V hat sich jedoch herausgestellt, dass die Korrosion lokal an der $(\alpha+\beta)$ -Phase beginnt [Lausmaa 1989, Geetha 2004]. Daher wird in dieser Dissertation aufgrund der β -Phasenanteile und des höheren Niobgehalts zur Stabilisierung der β -Phase die Korrosionsbeständigkeit unter dem Aspekt der Phasenanteile und des Niob- und Zirkoniumgehalts betrachtet.

- Titan-Legierungen mit ihren Oxiden an der Oberfläche weisen in Bezug auf die Osseointegration eine einzigartig hohe Biokompatibilität auf [Tengvall 1992]. Die Ursache ist bisher nicht geklärt. Diese Arbeit enthält einen Diskussionsbeitrag über die Halbleitereigenschaften der Oxide unter simulierten Einwachsbedingungen bei physiologischer Wasserstoffperoxidkonzentration anhand von Mott-Schottky-Messungen (Flachbandpotentiale).

2 Biokompatible β -Ti-Korrosionssysteme

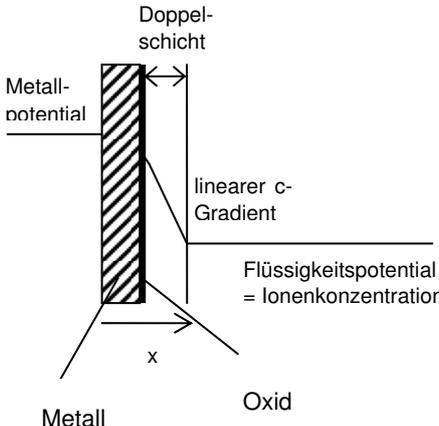
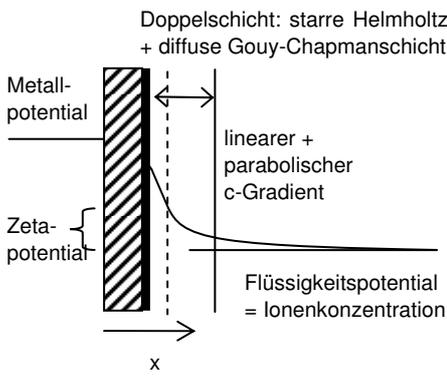
Korrosionsvariable	nicht biokompatibel	biokompatibel
wichtige Schäden	ebenmäßige Korrosion Säurekorrosion Wasserstoffversprödung	chloridinduziert (Lochkorrosion), Spaltkorrosion, Fretting (Reib-) Korrosion, Spannungsrissskorrosion
Potentialbereiche	weiter Bereich	enger Bereich
Temperatur	Tief- bis Hochtemperatur	$37\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$
Werkstoffbestandteile	u.U. toxisch oder von Gewebe eingekapselt [Niinomi 1998a]	inert und mit Zellwechselwirkung
Elektrolyt	stark sauer oder stark basisch	physiologische Lösung (Cl^- haltig) Hüftimplantat pH 7,4 (bei Entzündung pH 5,5 unter H_2O_2 -Generierung, Spalt bis pH -1)
Konvektion	bewegte Systeme (Strömung, Begasung, Rührer) 	ruhende Systeme mit Deckschichtbildung aus Oxiden und Hydroxiden (Diffusionshemmung) 
Passivoxide und Dielektrikum	häufig Isolatorschicht oder Halbleiterschicht mit $\epsilon_r = \text{const} (x \uparrow \rightarrow C \downarrow)$	häufig Halbleiterschicht mit $\epsilon_r = f(x, E, t)$

Tabelle 1: Korrosion biokompatibler Werkstoffe in physiologischen Systemen im Vergleich zu üblichen Korrosionssystemen; Konvektionsschichten nach Piltz [Piltz 1966] und Hamann [Hamann 1985]

Die Korrosion biokompatibler Werkstoffe in physiologischen Systemen nach EN ISO 8044 [EN ISO 8044] weist einige Besonderheiten auf, die in Tabelle 1 zusammenfassend gezeigt

sind. Kritisch sind chloridinduzierte Korrosionsschäden mit Belüftungselementen bei Konstruktionsmängeln, die sich als Spannungsrisskorrosion in der Praxis zeigen [Zitter 1991], Wasserstoffperoxid in physiologischer Konzentration als starkes Oxidationsmittel und die Halbleiteroxidschichten, welche sowohl die Korrosionsbeständigkeit als auch die Wechselwirkung mit Osteoblasten beeinflussen. Im Vergleich zu üblichen Korrosionsuntersuchungen bei saurem pH in bewegten Systemen besteht in ruhenden Systemen bei pH 7,4 eine ausgeprägte Deckschichtbildung mit Oxiden und Hydroxiden, die nicht durch die Strömung abgetragen werden. Dies stellt den bestimmenden Faktor für das Korrosionsverhalten dar.

In biokompatiblen Korrosionssystemen kommen passivierbare Werkstoffe zum Einsatz, die sich auf der einen Seite inert gegenüber der Umgebung erweisen, auf der anderen Seite durch ihre elektrischen, elektrochemischen und chemischen Eigenschaften eine Wechselwirkung mit dem Gewebesystem mit der geladenen Zellmembran der Osteoblasten erlauben. Sie weisen mechanische Biokompatibilität mit niedrigem Elastizitätsmodul bei hoher Festigkeit auf.

2.1 β -Titan-Legierungen

Heute verwendete Titan-Legierungen lassen sich in korrosionsfeste Legierungen und Strukturmaterialien einteilen. Bei den korrosionsfesten Legierungen handelt es sich um α -Titan-Legierungen, die eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Zugegeben werden Elemente wie Sauerstoff, Palladium und Aluminium, die entweder die Mischkristallhärtung ermöglichen oder zur Stabilisierung der α -Phase beitragen. Diese α -Titan-Legierungen weisen im Vergleich zu den Strukturmaterialien eine relativ geringe Festigkeit auf [Cahn 1996].

Zu den Titan-Strukturmaterialien werden die near α -, ($\alpha+\beta$)-, near β -, β -Titan-Legierungen und die Titanaluminide gezählt, die durch diese Phaseneinstellung im Wesentlichen in ihren mechanischen Eigenschaften optimiert sind.

Von den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen zählt die Vergleichslegierung Titan grade 2 als α -Legierung zu den korrosionsfesten Legierungen, die beiden anderen Legierungen Ti-35Zr-10Nb und Ti-45Nb Legierung als reine β -Titan-Legierungen zu den Strukturmaterialien, wobei Ti-35Zr-10Nb durch eine Wärmebehandlung einen Anteil α -Phase aufweist.

2.1.1 Gefüge

Neben der hexagonalen α -Phase ist die zweite bei Titan-Legierungen vorkommende Kristallstruktur die kubisch raumzentrierte β -Phase, die als Hochtemperaturphase oberhalb der β -Transus-Temperatur von 882° C für Reintitan stabil ist. Bild 3 zeigt beide allotropen Kristallstrukturen schematisch.

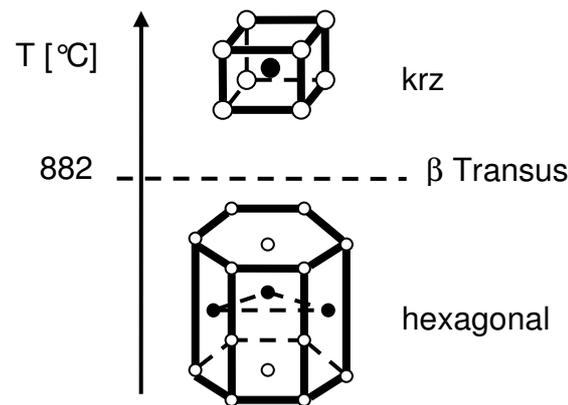


Bild 3: Allotrope Kristallstrukturen von Titan nach Matucha [Cahn 1996]

Durch allotrope Umwandlungen sind vielfältige (intermetallische) Titanbasis-Legierungen herstellbar, die in ihren Eigenschaften eingestellt werden können. Aufgrund der elektronischen Struktur sind Mischkristalle möglich, deren Substituenten bis zu 15 % [Gottstein 2001] von der ursprünglichen Titanatomgröße von 132 pm (metallisch) [Bierwerth 1997] abweichen können. Nach Hume-Rothery sollte zusätzlich der Elektronegativitätsunterschied klein sein und die Valenzelektronenzahl nicht sehr abweichen. Dies ist für Niob und Zirkonium gegeben mit Gruppe IV B bzw. V B im Periodensystem und einer Elektronegativität nach Pauling von 1,5 für Titan, 1,6 für Niob und 1,4 für Zirkonium. Niob weist eine Atomgröße von 134 pm und Zirkonium von 145 pm auf, was einer Abweichung im Vergleich zu Titan von +1,5 % bzw. +9,8 % entspricht. Durch die geringe elastische Verzerrungsenergie wirkt Niob als β -Stabilisator, Zirkonium verhält sich neutral. Für Ti-45Nb liegt ab 480 $^{\circ}\text{C}$ die stabile β -Phase vor (Bild 4).

Durch die geringe elastische Verzerrungsenergie ist für das Substitutionsmischkristallsystem Ti-45Nb ein Auftreten von Überstrukturpeaks im Röntgendiffraktogramm denkbar. Bei der Röntgenbeugung könnten die Auslöschungsregeln nicht mehr streng gültig sein, da die unterschiedlichen Streueigenschaften von Titan und Niob im ansonsten gleichmäßigen Gitter zu einer periodischen Überstruktur führen können. Zur Klärung dieser Frage trägt die Betrachtung des elektrischen Widerstands bei, der bei einer Überstruktur reduziert wäre, da der elektrische Widerstand im Wesentlichen durch Störungen der Periodizität des Gitters bzw. durch Fremdatome im Mischkristall bestimmt wird und die Überstruktur bei gleicher Anzahl Atome beider Atomsorten streng periodisch ist. Messungen von Herzog [Herzog 1981] an kaltdeformiertem Ti-45Nb zeigen einen im Vergleich zu α -Titan nur leicht erhöhten elektrischen Widerstand von $87 \mu\Omega \text{ cm}$ zu $80 \mu\Omega \text{ cm}$, so dass vermutlich keine Überstruktur vorliegt, die bei der Röntgenbeugung berücksichtigt werden müsste.

Bild 5 zeigt eine Übersicht über die binären β -Titan-Legierungen und die sie stabilisierenden Elemente. Elemente, welche die α -Phase stabilisieren, erhöhen die allotrope Umwandlungstemperatur (β -Transustemperatur), β -stabilisierende Elemente erniedrigen sie [Schulze 2004].

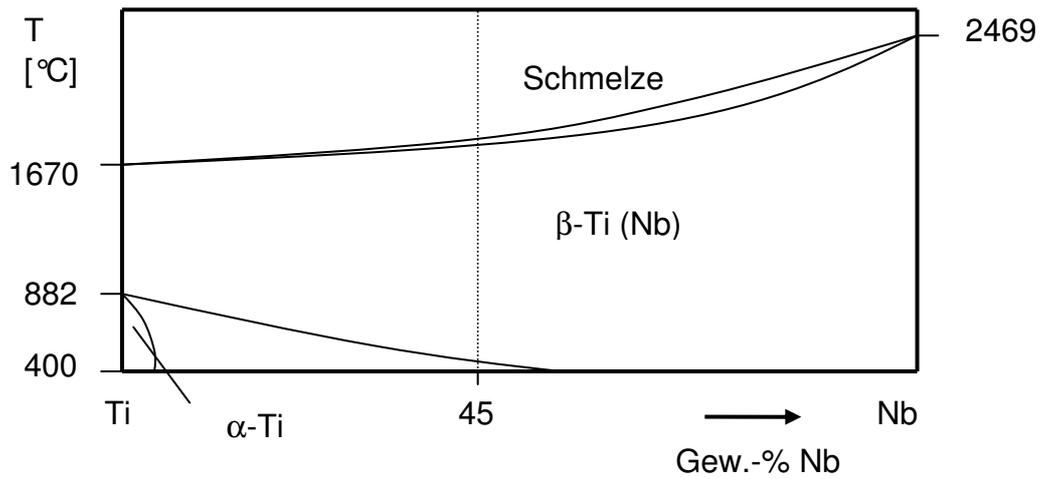


Bild 4: Metastabiles Ti-45Nb im binären Phasendiagramm nach Massalski [Massalski 1986]

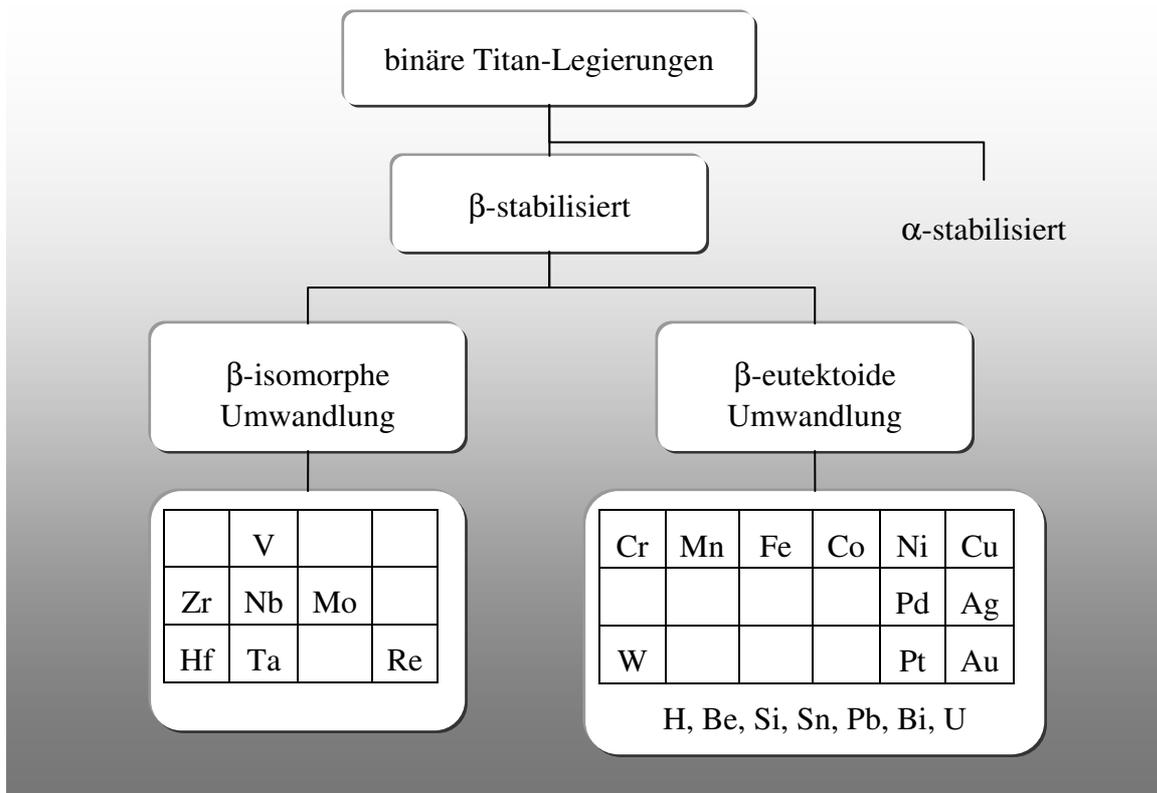


Bild 5: Binäre β -Titan-Legierungen und ihre stabilisierenden und / oder löslichen Elemente [Cahn 1996]

Niob und Zirkonium wirken als β isomorphe Bildner. Niob ist vollständig in der β -Phase löslich, aber in der α -Phase nur gering löslich. Zirkonium nimmt eine Mittelstellung ein, da es sowohl in der β - als auch in der α -Phase löslich ist, wird aber dennoch zu den β -Stabilisatoren gezählt. Silizium, welches der Ti-45Nb-Legierung zugesetzt ist, wirkt im Gleichgewicht bei höheren Konzentrationen als „aktiver Eutektoidbildner“: Im β -eutektoiden System zerfällt die β -Phase durch eine begrenzte Löslichkeit schnell in die α -Phase und die Komponente Ti-Si im Gegensatz zu den „sluggish“ Eutektoidbildnern wie z.B. Ti-Fe.

Bild 6 zeigt für die Ti-35Zr-10Nb-Legierung das ternäre Phasendiagramm Titan-Niob-Zirkonium bei 1000° C. Die Legierung ist metastabil mit einem kubisch raumzentrierten Kristallgitter.

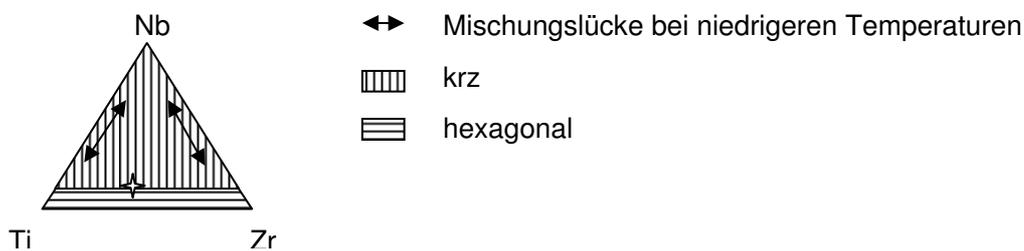


Bild 6: Ti-35Zr-10Nb im ternären Zustandsdiagramm Ti-Nb-Zr nach Kieffer [Kieffer 1963] mit einem Schnitt bei 1000° C

2.1.2 Eigenschaften der β -Titan-Legierungen

Titan-Legierungen zeigen neben der hohen Korrosionsbeständigkeit eine besonders ausgeprägte Biofunktionalität aufgrund der besonders geeigneten mechanischen Eigenschaften mit einem reduzierten Elastizitätsmodul bei erhaltener Festigkeit (gegen Stress-shielding).

Ein Ansatz zur Verbesserung der Biofunktionalität neben FEM-Analyse und Operationsplanung ist die Verwendung neuer β -Titanmaterialien wie Ti-45Nb oder Ti-35Zr-10Nb, deren Elastizitätsmodul bei erhaltener spezifischer Festigkeit reduziert ist. Die β -Titanmaterialien sind viel versprechend, da sie aufgrund ihrer krz Gitterstruktur mit zwölf Gleitsystemen je Elementarzelle im Vergleich zur hexagonalen α -Struktur mit drei Gleitsystemen je Elementarzelle leichter entlang der Gitterstapel verschiebbar und dadurch leichter plastisch und je nach Gefügeeinstellung auch superplastisch verformbar sind [Peters 2002]. Die reduzierte Wärmeleitfähigkeit der krz-Struktur begrenzt die Anwendung auf thermisch wenig belastete Bereiche wie tief im Gewebe liegende Implantate.

Zweiphasige Titan-Legierungen mit Korngrößen kleiner 10 μm können superplastisch umgeformt werden zur Erzielung komplexer Geometrien unter Duktilisierung ohne Verfestigung. Auch für die metastabile β -Legierung Ti-45Nb ist nach einer geeigneten Wärmebehandlung zwischen 480 °C und 600 °C [Schulze 2004] hin zur feinkörnigen ($\alpha + \beta$)-Legierung ein superplastisches Verhalten erzielbar, was im Bereich der Implantat-

formgebung große Vorteile bietet, aber auch wegen der nahezu fehlenden Verfestigung durch Versetzungsbildung vermutlich das Zurückbilden von Knochenmasse an den Hauptlastangriffspunkten am kortikalen Knochen (Stress-shielding) hemmen würde. Superplastisches Verhalten unterliegt einem Verformungsmechanismus, der überwiegend durch Prozesse in der Korngrenze, also Korngrenzengleitung und Korngrenzendiffusion, stattfindet und nicht durch Versetzungsbewegung, so dass keine Verfestigung stattfindet. Deshalb sind möglichst viele Korngrenzen notwendig [Gottstein 2001], in der Praxis Korngrößen kleiner 10 μm (ASTM Korngröße 10), was für Ti-45Nb und für Ti-35Zr-10Nb realisierbar ist. Die aus der Superplastizität resultierenden sehr hohen Bruchdehnungen erfüllen das Kriterium Verformung vor Bruch.

Exakte Informationen zu den Legierungen Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb sind nur selten verfügbar: Für Ti-45Nb sind wenig Informationen erhältlich, da sie im Zuge der Verwendung als Siliziumersatzmaterial in den USA hauptsächlich im Militärbereich verwendet wird. Titan wird im Gegensatz zu Nickel als Rohstoff in der Regel aus politisch sicheren Ländern bezogen. Als ebenfalls korrosionsbeständige Legierung ist Ti-35Zr-10Nb in den 1980er Jahren entwickelt worden und sowohl in der Zusammensetzung und im Einsatzzweck als biokompatibler Werkstoff als auch für die Wärmebehandlung [US 5169597 1992, US 5545227 1996, US 5509933] patentrechtlich geschützt. Patenhalter für Ti-35Zr-10Nb sind Smith & Nephew Richards Inc., Memphis (USA) und Biomet Inc. Die Legierung selbst wird von Wah Chang Inc., Ohio (USA) als TiadyneTM 3510 produziert und vertrieben.

2.1.3 Ti-45Nb

Ti-45Nb von United Titanium Inc., Ohio (USA) ist eine metastabile härtbare β -Titanbasis-Legierung mit erhöhter Bruchzähigkeit mit 45 Gew.-% Niob. Tabelle 2 zeigt das Analyseergebnis für diesen korrosionsbeständigen Werkstoff, der u.a. für Niete in der Luft- und Raumfahrt und für supraleitende Drähte, aber auch im Anlagenbau angewendet wird [United 2003, Breme 1989].

C	O	Fe	Nb	Ti
0,0086	0,07	0,018	44,4	Balance

Tabelle 2: Chemische Analyse Ti-45Nb nach AMS 4982 in Gew.-% [United 2003]

Als technische Legierung hat Ti-45Nb eine UNS-Referenznummer R 58450 bzw. eine Standardisierung nach AMS 4982 [Titanium 2002]. Die besonderen Eigenschaften liegen neben dem superplastischen Umformverhalten sowohl in der Supraleitung als Draht als auch in der erhöhten Zündtemperatur im Vergleich zu cp-Titan.

2.1.3.1 Gefüge

In Ti-45Nb wird Silizium zulegiert, vermutlich ähnlich wie bei der CermeTi-Familie (Dynamet Technology Inc.) nicht als β -Eutektoidbildner, um eine intermetallische Phase zu bilden, sondern als disperse Titankarbidpartikel zum Erhöhen der Härte, Steifigkeit und Hochtemperaturfestigkeit (Metal Matrix Composite MMC) [Cahn 1996].

Ti-45Nb wird im Supra-transus Prozessfenster hergestellt, so dass ein sehr gleichmäßiges nanostrukturiertes Gefüge entsteht. Das Gefüge entsteht nach der plastischen Verformung unter β -Transus durch ein Erwärmen durch die β -Transus Temperatur hindurch zum Supra-transus Fenster [Cahn 1996].

Typisch für Legierungen mit einem hohen Niobanteil wie Ti-45Nb sind gerichtet angeordnete Karbide, sogenannte Östringers, die in stark plastisch kaltverformten Materialien vorkommen, wenn interstitielle Verunreinigungen vorzugsweise an den Korngrenzen aus dem Gießprozess im weiteren Umformprozess entlang der Zugrichtung ausgerichtet werden [Jones 1999, Waha 2006]. Extrudierte Legierungen zeigen als Gussfehler Schlieren, welche als VGS-Kontrast (van Gogh's sky) bezeichnet werden, der auch von extrudierten Aluminiden bekannt ist [Naka 1995].

Eigene Rekristallisationsversuche als Vorversuche am extrudierten Halbzeug über 22 Stunden bei 850 °C (über β -Transus) führen zu einem globularen Korngefüge. Dies bedeutet, dass diese Legierung bei der Herstellung kaltumgeformt worden ist, da zur Verringerung der Verzerrungsenergie aus dem Kaltumformprozess unter β -Transus eine Reduzierung der Oberflächenenergie durch die Ausbildung eines globularen anstatt eines lentikularen Gefüges [Cahn 1996] erfolgt. Wenn es sich um reines Kornwachstum handeln würde, bliebe das lentikulare Gefüge erhalten. TEM-Aufnahmen zeigen eine sehr hohe Versetzungsdichte, die einen gewissen Schutz gegen die Bildung der spröden ω -Phase bilden, da die Versetzungen beim Auslagern zur heterogenen Keimbildung der β -Phase führen [Froes 1985]. Bei lokalen Niobverarmungen ist mit Bildung der orthorhombischen nadeligen α' -Phase zu rechnen [Lee 2002].

Durch eine der wenigen veröffentlichten Untersuchungen von Herzog [Herzog 1981] lassen sich aus der supraleitenden Eigenschaft Rückschlüsse auf die vorliegende Defekt-Mikrostruktur mit der für die Supraleitung entscheidenden Defektstruktur ziehen, welche wichtig für das Verständnis der gemessenen Kapazitäten der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist. Ti-45Nb ist ein harter Supraleiter dritter Art mit einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Inhomogenitäten. Das Widerstandsverhältnis der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zwischen 300 K und 0 K als Maß für den hohen Grad der Verunreinigung und der Art und hohen Anzahl der Kristalldefekte wie Versetzungen beträgt extrem kleine 1,37 (kaltdeformiert) bzw. 1,29 (rekristallisiert bei 1000 °C). Außerordentlich hoch ist der charakteristische elektrische Restwiderstand durch Elektronen-Störstellen-Wechselwirkung mit 60 $\mu\Omega$ cm, was aber typisch für Hochfeldsupraleiter ist, so dass auch die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei sehr kleinen 0,85 nm und damit in der Größenordnung der Atomabstände liegt, was die hohe Defekt- bzw. Stördichte veranschaulicht.

Sehr hohe kritische Ströme weisen auf eine sehr starke Störung der Gitterperiodizität hin (Versetzungen, Korngrenzen, Subkorngrenzen oder Ausscheidungen einer zweiten Phase).

Der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur (300 K) liegt mit $75 \mu\Omega \text{ cm}$ für den rekristallisierten und mit $87 \mu\Omega \text{ cm}$ für den kaltdeformierten Zustand in der Größenordnung von Titan, während reines Niob im kaltdeformierten Zustand bei Raumtemperatur einen niedrigeren elektrischen Widerstand von $20 \mu\Omega \text{ cm}$ zeigt [Herzog 1981]. Die Defekte der hier vorliegenden Ti-45Nb-Legierung sind daher vermutlich im Wesentlichen durch Defekte der Titanstruktur verursacht.

2.1.3.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften

Ti-45Nb muss für Standardanwendungen nicht wärmebehandelt werden. Eine wirtschaftliche Methode der Endbehandlung stellt die Extrusion dar.

Die Festigkeit liegt im mittleren Bereich, während die Steifigkeit im Vergleich zu den meisten Metallen und zu Reintitan um etwa 40 % reduziert ist. Eine Übersicht einiger Kennwerte von Ti-45Nb zeigt Tabelle 3.

Kennwert Ti-45Nb	Einheit	Wert
Dichte	[g/cm ³]	5,7
Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]	10
spezifische Enthalpie	[J/(kgK)]	427
(Haupt-)Wärmeausdehnungskoeffizient (0 °C – 100 °C)	[1/K]	$9,03 \cdot 10^{-6}$
Elastizitätsmodul	[GPa]	62,05
Zugfestigkeit (Minimum bei RT)	[MPa]	546
0,2 % Dehngrenze (typisch bei RT)	[MPa]	480
0,2 % Dehngrenze (typisch bei 37 °C)	[MPa]	460
Bruchdehnung bei RT	[%]	23

Tabelle 3: Kennwerte von Ti-45Nb [Titanium 2002], [Waha 2006]

2.1.3.3 Korrosion

Veröffentlichte Ergebnisse über Ti-45Nb existieren für DC- und AC Untersuchungen in 5 M HCl [Yu 1996, Yu 1997]. Durch eine Überlegung in Bezug auf das Molybdänäquivalent lässt sich auf das Verhalten in physiologischer Laktat-Ringer-Lösung schließen.

Ein Maß für die Korrosionsbeständigkeit der β -Titan-Legierungen ist das Molybdänäquivalent. Für Ti-45Nb beträgt es 12,6 % Mo_{equiv} , für Ti-35Zr-10Nb 2,8 % Mo_{equiv} . Der Niobgewichtsanteil geht mit dem Faktor 0,28 in das Molybdänäquivalent ein. Ab 10 % Mo_{equiv} ist eine vollständige Stabilisierung der β -Phase beim Abschrecken bis zur Raumtemperatur gewährleistet. Steigt das Molybdänäquivalent, sinkt die kritische Strom-

dichte i_{crit} , bis sie für z.B. Reinniob in spontane Passivierung übergeht, bei der kein anodisches aktives Titan vorliegt. Daher muss für Ti-45Nb in Laktat-Ringer-Lösung mit vergleichbarem Chloridgehalt wie in PBS-Lösung spontane Passivierung vorliegen, wie sie für Ti-35Zr-10Nb von Yu [Yu 1997] nachgewiesen worden ist.

Polierte Ti-45Nb Proben sind von Yu [Yu 1996, Yu 1997] unter Stickstoffspülung mit Konvektion im Elektrolyten und Störung des Schichtaufbaus elektrochemisch in 5 M HCl-Lösung untersucht worden. Diese Lösung stellt einen besonders aggressiven Elektrolyten hinsichtlich Loch- und Spaltkorrosion dar.

Statische Immersionstests in 5 M HCl bei 37 °C mit Ruhepotentialen im Bereich der aktiven anodischen Auflösung zeigen als Masseverlust gemessene Korrosionsraten umgerechnet von $0,11 \pm 0,041$ mm/a für Ti-45Nb im Vergleich zu $5,0 \pm 0,315$ mm/a für Reintitan. Dies zeigt die erhebliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch Niob gegen aktive anodische Auflösung.

Im Immersionstest zeigen „Native Oxide“ Schichten in 5 M HCl jeweils nach 12 Stunden Stickstoffspülung und Eintauchzeit im Vergleich zu Reintitan ein positiveres Ruhepotential als Indikator für eine dickere schützende Oxidschicht (bei gleicher Defektdichte), im Vergleich zu Reinniob ein negativeres Ruhepotential (Tabelle 4). Anodisch potentiostatisch aufgebraachte Schichten bei $+3,33 V_{SCE}$ in einer Boratpufferlösung bis zu einer Dicke von 10 nm zeigen nach 60 Stunden ein positiveres und daher stabileres Potential, da die Passivität verstärkt wird. Unklar ist, ob diese Stabilisierung durch die veränderte Dicke der Oxidschicht oder durch die veränderte Schichtstruktur hinsichtlich Kristall- und Defektstruktur verursacht wird.

Immersionstest / Werkstoff	Ti-45Nb	Ti	Nb
	$E_{OC} [V_{SCE}]$	$E_{OC} [V_{SCE}]$	$E_{OC} [V_{SCE}]$
12 h Eintauchen eines 6 nm „Native Oxide“	-0,40	-0,62	-0,32
60 h Eintauchen eines 10 nm anodischen Oxids ($+3,33 V_{SCE}$ / Boratpufferlsg.)	-0,30	-0,50	

Tabelle 4: Ruhepotentiale von Ti-45Nb im Immersionstest mit verschiedenen Oxiden und Schichtstärken in 5 M HCl [Yu 1996] (37 °C, polierte Proben, N₂-Spülung)

Durch die 12-stündige Stickstoffspülung vor dem Eintauchen der Proben in den Elektrolyten zeigen sich ausgeprägte Eintaucheffekte: Die Potentiale der „Native Oxide“-Schichten auf Reintitan und Ti-45Nb werden negativer bei einer Immersionszeit bis zu 2000 Sekunden und steigen danach bis zu 12 Stunden auf einen konstanten Wert (± 50 mV), der negativer liegt als das Eintauchpotential. Für die anodisch aufgebraachten Schichten zeigt sich sowohl für Reintitan als auch für Ti-45Nb ein zweistufiger Abfall des Ruhepotentials zu negativeren Werten. Die erste Stufe für beide Werkstoffe wird nach etwa zwei Stunden erreicht, das Minimum für Reintitan nach etwa vier Stunden, für Ti-45Nb nach etwa 20 Stunden. Daraufhin wird für Reintitan nach 24 Stunden ein konstanter Wert erreicht, während für Ti-45Nb bei Versuchende nach 60 Stunden ein weiterer Anstieg des Ruhepotentials Richtung positiver Potentiale zu verzeichnen ist.

Für das anodisierte Ti-45Nb wird das negativere Potentialminimum im Vergleich zum positiveren Eintauchwert auf einen Umbau der elektronendichten anodischen Oxidschicht zu einer adsorbierten Monolayer-TiO₂-Schicht gedeutet. Der weitere Anstieg zu positiveren Potentialen erzeugt eine aktive Titanschicht mit einer zunehmenden Niobanreicherung, die entweder eine geringere Auflösungsrate im Vergleich zu Reintitan besitzt oder durch Niobpentoxid passiviert.

Es sind bei einer Scanrate von 0,1 mV/s in 5 M HCl sowohl für Ti-45Nb als auch für Reintitan und Reinniob potentiodynamische Polarisationsversuche durchgeführt worden [Yu 1996]. Nur in 5 M HCl hat sich für Reintitan und Ti-45Nb ein ausgeprägter Aktiv-/Passivübergang gezeigt, während für Niob in 5 M HCl und für alle drei Werkstoffe in Laktat-Ringer-Lösung spontane Passivierung vorgelegen hat (Werte nicht veröffentlicht). Der Niobzusatz in Ti-45Nb hat im Vergleich zu Reintitan entweder eine verringerte anodische Auflösungsrate im aktiven Titan oder eine spontane Passivierung durch eine Niobanreicherung an der Oberfläche verursacht. Eine Übersicht über die Korrosionskennwerte zeigt Tabelle 10.

Die passiven Reststromdichten als Maß für die Elektronendichtheit der Passivschicht werden durch den Niobzusatz in Ti-45Nb im Vergleich zu Reintitan leicht verringert, was auf eine elektronendichtere Schicht hinweist.

Das elektrochemische Impedanzspektrum (EIS) zwischen 50000 Hz und 0,001 Hz bei einer Amplitude von 10 mV am Ruhepotential zeigt in 5 M HCl über eine Immersionszeit von 60 Stunden, dass die Kapazität der 10 nm dicken und bei +3,33 V_{SCE} in Boratpufferlösung aufgetragenen anodischen Schicht sowohl für Reintitan als auch für Ti-45Nb im Zweizeitkonstantenmodell bis 26 Stunden ansteigt und der Schichtwiderstand abfällt, während danach bis 60 Stunden Eintauchzeit im Gegensatz zum Verhalten des Reintitans die Kapazität fällt und der Widerstand steigt. Eine Übersicht über die Modellparameter zeigt Tabelle 5.

Immersionzeit t [h]	Ti-45Nb		Ti	
	1/C [cm ² /F]	R [Ω cm ²]	1/C [cm ² /F]	R [Ω cm ²]
1	3,0·10 ⁵	5,0·10 ⁷	1,0·10 ⁵	5,0·10 ⁷
19	1,0·10 ⁵	6,0·10 ⁶	1,8·10 ³	1,2·10 ²
26	5,5·10 ³	6,0·10 ³	1,5·10 ³	7,0·10 ¹
45	5,5·10 ³	1,3·10 ⁴	6,0·10 ²	3,5·10 ¹

Tabelle 5: Modellparameter der EIS von Ti-45Nb in 5 M HCl im Vergleich zu Reintitan (2-Zeitkonstantenmodell, 50000 Hz - 0,001 Hz, $\Delta E = 10$ mV bei E_{OC}, 37 °C)

Gedeutet wird das Verhalten bis 26 Stunden Immersionszeit wie bei der Betrachtung der Ruhepotentiale der anodischen Schicht als Umbau des „Native Oxide“ mit einer geschätzten Schichtdicke von 0,2 nm bis 0,3 nm (Hinweis: Atomdurchmesser Ti (metallisch) = 0,132 nm) hin zu einer adsorbierten Monolage. Ab 26 Stunden wird der Anstieg des Widerstands und der Abfall der Kapazität in Ti-45Nb als Anreicherung von

Niob auf der aktiven, kleinen, anodischen Titanoberfläche interpretiert, so dass entweder die Auflöserate des aktiven Titans sinkt oder Niob die Oberfläche als Niobpentoxid passiviert und daher die Auflöserate senkt.

Neben der sehr dünnen „Native Oxide“ - Schichtstärke von 0,3 nm berücksichtigt Yu bei seiner Interpretation nicht, dass der Hauptbeitrag für das Impedanzspektrum im Mittelfrequenzbereich aus der 10 nm dicken anodisch aufgetragenen Schicht stammt.

XPS Messungen an den Korrosionsproben in 5 M HCl ergaben für Ti-45Nb keinen Unterschied in der Zusammensetzung für das „Native Oxide“ an Laborluft im Vergleich zum Gefüge. Das Verhältnis Titan zu Niob betrug im Gefüge 2,3 und im „Native Oxide“ 2,4, so dass nicht von selektiver Oxidation ausgegangen wird. In der Oberflächenschicht der potentiodynamisch polarisierten Proben hat das Atomverhältnis 1,9 betragen, was bedeutet, dass durch die Polarisation Niob an der Oberfläche selektiv angereichert wird. Auch andere Versuche in der Nähe des Ruhepotentials haben gezeigt, dass sich in 5 M HCl Niob an der Oberfläche anreichert. Dies gilt für den besonderen Fall der 5 M HCl-Lösung, bei der aktives anodisches Titan vorliegt, was an dem ausgeprägten Aktiv-/Passiv-Übergang ersichtlich ist. Dies liegt in physiologischer Lösung nicht vor, sondern spontane Passivierung.

2.1.4 Ti-35Zr-10Nb

Ti-35Zr-10Nb von Wah Chang Inc. ist eine β -Legierung mit nominell 55 Gew.-% Titan, 35 Gew.-% Zirkonium und 10 Gew.-% Niob, die ursprünglich zur Erhöhung der Kriechfestigkeit im Nuklearbehälterbau (Brennelemente) entwickelt worden ist.

Wird die Oberfläche durch eine geeignete Wärmehandlung partiell gehärtet, weist sie eine besonders hohe Abriebfestigkeit aus, was sie für eine Anwendung als Schaftmaterial eines künstlichen Hüftgelenks geeignet machen könnte. Tabelle 6 zeigt ein typisches Analyseergebnis für diesen korrosionsbeständigen Werkstoff.

C	O	H	N	Nb	Zr	Ti
$\leq 0,0120$	0,07–0,13	$\leq 0,0025$	$\leq 0,0100$	10,7–11,7	34,0–36,0	Balance

Tabelle 6: Typische Analysenwerte Ti-35Zr-10Nb in Gew.-% [Wahb 2006]

2.1.4.1 Gefüge

Neben der β -Phase befindet sich in Ti-35Zr-10Nb an den Korngrenzen etwa 10 Vol.-% α -Phase, die durch eine schnelle Abkühlung ausgeschieden wird. Das kontinuierliche ZTU-Diagramm einer Titan-Legierung mit einem hohen Gehalt an β -stabilisierenden Elementen, wie sie Ti-35Zr-10Nb darstellt, zeigt Bild 7.

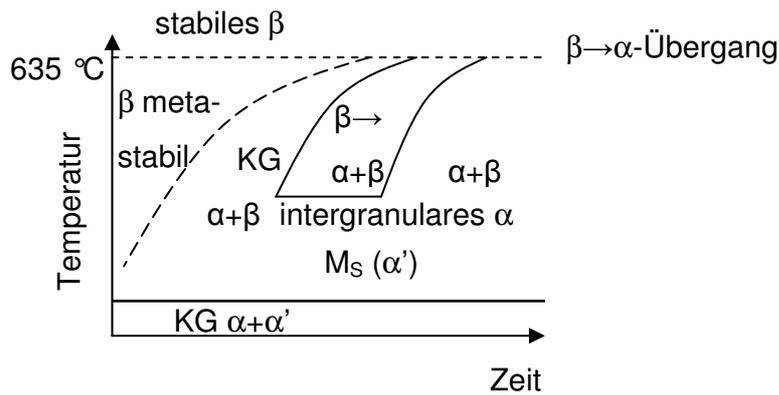


Bild 7: Kontinuierliches ZTU-Schaubild für Ti-35Zr-10Nb mit einem hohen Gehalt β -stabilisierender Elemente nach Schulze [Schulze 2004]

Ti-35Zr-10Nb wird nach dem β -Prozess hergestellt, d.h. der Prozess wird über β -Transus beendet oder alternativ unter β -Transus, aber noch bei genügend hoher Temperatur. Stets ist noch α -Phase vorhanden [Froes 1985], was sich im Schlifffbild an der primären lentikularen α -Morphologie zeigt [Kear 1986].

Zunächst wird im β -Prozess durch Lösungsbehandlung die β -Phase über β -Transus (635 °C) eingestellt. Beim Auslagern entsteht eine fein verteilte lentikulare α -Phase als zweite Phase. Im Vergleich zu globularem α ist die Festigkeit verringert und die Kriechbeständigkeit erhöht, weil die plastische Reserve im lentikularen Gefüge durch die erhöhte Oberflächenenergie verringert ist. Im Vergleich zu einer near- β -Legierung mit $(\alpha + \beta)$ -Phase ist die Kriechbeständigkeit geringer und die Festigkeit erhöht. Die für eine biokompatible Anwendung wichtige Bruchzähigkeit K_{Ic} der ausgelagerten Legierung ist im Vergleich zur globularen α -Phase und auch im Vergleich zu einer $\alpha + \beta$ -Legierung erhöht. Wenn jedoch ein Riss entstanden ist, wird die Ermüdungsrisss-Ausbreitungsgeschwindigkeit in einer Legierung mit lentikularer α -Phase nachteilig erhöht [Donarchie 1988], so dass es für eine Anwendungsform als künstliches Gelenk vorteilhafter wäre, nach plastischer Kaltverformung zum Einbringen von Versetzungen eine Rekristallisation unter β -Transus durchzuführen, um eine globulare α -Phase zu erzeugen, welches die Ermüdungsrisss-Ausbreitungsgeschwindigkeit verringern würde. Grund hierfür ist, dass die Passivierung in chloridhaltigen physiologischen Lösungen durch eine schnelle Rissausbreitung behindert wird und daher zum frühzeitigen Versagen des Bauteils führen könnte. Besser wäre eine generelle Vermeidung der α -Phase, d.h. Auslagern über β -Transus und die α -Ausscheidung für eine biokompatible Anwendung in β -Phase umwandeln, da die lentikulare α -Phase zwar die Kriechbeständigkeit für hohe homologe Temperaturen erhöht, aber die ansonsten gute Bruchzähigkeit K_{Ic} und die Ermüdungsrisss-Ausbreitungsgeschwindigkeit etwas verringert.

2.1.4.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften

Ti-35Zr-10Nb ist gießbar, schweißbar, kalt- und warmumformbar und lässt sich durch das superplastische Verhalten ab 732 °C [Wahb 2006] durch die Zweiphasigkeit und bei Korngrößen kleiner 10 μm in komplizierte Geometrien formen. Beim Gießen entstehen sehr wenige Ausscheidungen, was für eine geringe Fehleranfälligkeit im Bereich der kritischen medizintechnischen Anwendung wichtig ist. Eine Übersicht über verschiedene Kennwerte von Ti-35Zr-10Nb zeigt Tabelle 7.

Durch Auslagern zwischen 425 °C und 550 °C steigen die Zugfestigkeit und die Dehngrenze durch Ausscheidung einer zweiten Phase signifikant. Im Vergleich zu den meisten anderen Metallen ist der Elastizitätsmodul mit 71,7 GPa niedrig. Die Kerbschlagbiegeenergie ist durch das martensitische Gefüge longitudinal im abgeschreckten Gefüge richtungsabhängig am höchsten. Das Gefüge kann die Energie durch Umklappen der Atomstruktur aufnehmen, bis es zum duktilen Bruch kommt (unter 196 °C). Sprödbrüche treten bei für biokompatible Anwendungen irrelevanten niedrigen Temperaturen unter -50 °C auf.

Kennwert Ti-35Zr-10Nb	Einheit	Wert
Dichte	[g/cm ³]	5,25
Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]	7,58
spezifische Wärmekapazität (23 °C)	[J/(kg K)]	423
(Haupt-)Wärmeausdehnungskoeffizient (23 °C - 100 °C)	[1/K]	7,6·10 ⁻⁶
Vickershärte	[HV0,2]	250
Zugfestigkeit vollständig gehärtet (typisch bei RT)	[MPa]	1103
Zugfestigkeit β -abgeschreckt (typisch bei RT)	[MPa]	827
0,2 % Dehngrenze vollständig gehärtet (typisch bei RT)	[MPa]	1034
0,2 % Dehngrenze β -abgeschreckt (typisch bei RT)	[MPa]	345
Elastizitätsmodul vollständig gehärtet (typisch bei RT)	[GPa]	71,7
Elastizitätsmodul β -abgeschreckt (typisch bei RT)	[GPa]	62,1
Bruchdehnung vollständig gehärtet (typisch bei RT)	[%]	12
Bruchdehnung β -abgeschreckt (typisch bei RT)	[%]	23
Kerbschlagenergie abgeschreckt longitudinal (Scharpy, RT)	[kJ]	17,6
Kerbschlagenergie abgeschreckt transversal (Scharpy, RT)	[kJ]	10,2
Kerbschlagenergie gealtert longitudinal (Scharpy, RT)	[kJ]	7,1
Kerbschlagenergie gealtert transversal (Scharpy, RT)	[kJ]	3,1

Tabelle 7: Kennwerte von Ti-35Zr-10Nb [Wahb 2006, Tosdale 1999]

2.1.4.3 Korrosion

Ti-35Zr-10Nb hat eine vom Anlagenbau bekannte ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Hier wird eine Legierung als korrosionsbeständig bezeichnet, wenn die Korrosionsrate im potentiostatischen Halteversuch kleiner 0,1 mm/a ist [Baden 2004]. Veröffentlichungen von Herstellerseite über die potentiostatischen Korrosionsraten von Ti-35Zr-10Nb existieren für nicht-biokompatible Korrosionssysteme (Tabelle 8) [Tosdale 1999].

Elektrolyt	Temperatur [°C]	Korrosionsrate [mm/a]
Seewasser	Umgebung	< 0,00254
20 %ige HCl (5,5 M)	106	0,127
20 %ige HCl + 200 ppm Fe ³⁺	106	< 0,0127
100 %ige Essigsäure	118	< 0,00254
70 %ige HNO ₃	116	< 0,00254
65 %ige H ₂ SO ₄	150	0,381

Tabelle 8: Korrosionsbeständigkeit von Ti-35Zr-10Nb in nicht-biokompatiblen Korrosionssystemen [Tosdale 1999]

Bei Inhomogenitäten im Gefüge, die für Ti-35Zr-10Nb gering ausgeprägt sind, sind die Korrosionsraten galvanostatisch gekoppelt gemessen worden, um die Tendenz zur Lokalelementbildung zu untersuchen (Tabelle 9).

Galv. Kopplung	Elektrolyt	T [°C]	Korrosionsrate [mm/a]
Ti-35Zr-10Nb / Zr702	20 %ige HCl	106	0,039116
Ti-35Zr-10Nb / Zr702	60 %ige H ₂ SO ₄	145	> 0,508
Ti-35Zr-10Nb / Zr702	100 %ige CH ₃ COOH	118	0
Ti-35Zr-10Nb / Zr702	100 %ige CH ₃ COOH	220	< 0,00508
Ti-35Zr-10Nb / Zr702	70 %ige HNO ₃	116	0,002794
Ti cp2 / Zr702	70 %ige HNO ₃	116	0,0127

Tabelle 9: Galvanische Korrosionsraten von Ti-35Zr-10Nb gegen Zr702 [Tosdale 1999]

Die größte Spannungsdifferenz zeigt sich zwischen Titan und Niob mit 0,53 V, was der kritische Fall wäre ($E_{0Ti} = -1,63 V_{SHE}$, $E_{0Nb} = -1,1 V_{SHE}$, $E_{0Zr} = -1,53 V_{SHE}$ [Bierwerth 1997,

Cahn 1996]). Gemessen worden ist gegen eine Zirkoniumbasis-Legierung Zr702, eine nichtnukleare Zr-1Hf-Verbindung [Cahn 1996].

Generell verbessert der Zusatz von Zirkonium und Niob in Ti-35Zr-10Nb die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Reintitan. Nennenswerte Korrosionsraten treten alleine unter stark reduzierenden Bedingungen in konzentrierter Schwefelsäure auf, unter denen das Korrosionspotential in den Aktivbereich verschoben ist, wie es ebenfalls von Reintitan bekannt ist. Unter weniger reduzierenden Bedingungen bis hin zu oxidierenden Bedingungen tritt Passivierung ein. In der galvanischen Kopplung in 70 %iger HNO_3 bei 116 °C ist die galvanische Korrosionsrate im Vergleich zu Reintitan um den Faktor Fünf reduziert, aber dennoch in der gleichen Größenordnung, so dass eine nennenswerte galvanische Kopplung in Ti-35Zr-10Nb zwischen Titan und Niob ebenfalls nicht zu erwarten ist. Daher besteht sogar unter diesen nicht-biokompatiblen Bedingungen in 5 M HCl keine Gefahr einer Lokalelementbildung.

XPS-Messungen zeigen sowohl für Niob als auch für Zirkonium eine Anreicherung in der Oxidschicht, was auf selektive Korrosion schließen lässt. Dies gilt für das Korrosionssystem Titan-Legierung in 5 M HCl, in welchem ein ausgeprägter Aktiv-/Passiv-Übergang vorliegt, was in biokompatiblen Systemen nicht der Fall ist.

Für Ti-35Zr-10Nb sind potentiodynamische Polarisationsversuche zur Prüfung auf Spaltkorrosion in physiologischer Laktat-Ringer-Lösung und in 5 M HCl durchgeführt worden [Yu 1996, Yu 1997]. Die berechneten Korrosionsraten aus einer potentiodynamischen Polarisationsmessung sind nur bedingt mit den potentiostatisch gemessenen vergleichbar, da die Werte höher oder niedriger liegen können. Dies hängt von der Kinetik der Korrosionsreaktionen ab, die in der Evans-Darstellung der potentiodynamischen Polarisationskurve zum Ausdruck kommt. Für Titan-Legierungen in biokompatiblen Korrosionssystemen liegt im Evans-Diagramm eine kathodische Kontrolle der Korrosionsreaktion vor, so dass die potentiodynamisch gemessenen Korrosionsraten in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit höher sind als die potentiostatisch gemessenen. Geht die Scanrate gegen Null, geht auch die potentiodynamisch gemessene Korrosionsrate gegen die potentiostatisch gemessene Korrosionsrate. Daher lässt sich für Titan-Legierungen in biokompatiblen Korrosionssystemen die Korrosionsrate auch potentiodynamisch abschätzen. Für Grenzfälle ist der aufwendigere potentiostatische Halteversuch notwendig.

Ti-35Zr-10Nb ist in 5 M HCl von Yu unter gleichen Bedingungen gemessen worden wie für Ti-45Nb beschrieben. Die Korrosionskennwerte (Tabelle 10) der potentiodynamischen Polarisation von Ti-35Zr-10Nb in 5 M HCl zeigen im Vergleich zu Reintitan ähnliche passive Reststromdichten als Maß für die Elektronendichtheit der Oxidschicht. Im Vergleich zu cp-Niob und cp-Zirkonium ergeben sich erhöhte Reststromdichten, was auf eine weniger elektronendichte Schicht hinweist.

Im Vergleich zu Ti-45Nb ist die passive Reststromdichte für Ti-35Zr-10Nb durch den Zusatz von Zirkonium erhöht, was die Elektronendichtheit der Schicht reduziert und im Gegensatz zur sehr kleinen passiven Reststromdichte des cp-Zirkoniums steht. Cp-Zirkonium weist allerdings eine hdp-Kristallstruktur auf, so dass die Unterschiede vermutlich analog zur korrosionsfesten hdp Struktur von Reintitan auf die Struktur zurückzuführen sind.

Kennwert	Einheit	Ti-35Zr-10Nb	Ti	Nb	Zr	Ti-45Nb
E_{corr}	[V _{SCE}]	-0,58	-0,42	-0,32		-0,64
i_{corr}	[A/cm ²]	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$		$1,1 \cdot 10^{-4}$
E_{crit}	[V _{SCE}]	-0,40	-0,32	-0,16		-0,42
i_{crit}	[A/cm ²]	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$		$4,0 \cdot 10^{-4}$
E_{pas}	[V _{SCE}]	-0,20	-0,16	+0,20		-0,16
i_{pRd}	[A/cm ²]	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$\leq 1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
E_{Ende}	[V _{SCE}]	+2,5	+2,5	+2,5	+0,05	+2,5
E_{D}	[V _{SCE}]				+0,04	
i_{D}	[A/cm ²]				$1,5 \cdot 10^{-7}$	

Tabelle 10: Korrosionskennwerte von Ti-35Zr-10Nb und Ti-45Nb in 5 M HCl im Vergleich zu den Reinelementen (potentiodynamische Polarisierung, Scanrate 0,1 mV/s, 37 °C, polierte Proben) [Yu 1996]

Auffallend für cp-Zirkonium ist das im Vergleich zu den anderen Legierungen sehr negative Durchbruchpotential. Das Durchbruchpotential liegt bei +40 mV_{SCE} in 5 M HCl. Im natürlichen physiologischen System stellen sich positivere Potentiale ein, so dass in Ti-35Zr-10Nb der Zirkoniumgehalt als kritische Legierungskomponente in Bezug auf die biokompatiblen Korrosionsarten Lochkorrosion, Spalt- und Spannungsrissskorrosion anzusehen ist. Bei unzureichender Passivierung erfolgt eine Aktivierung der Legierungsoberfläche.

Der Vergleich des Korrosionspotentials E_{corr} aus der potentiodynamischen Polarisationsmessung in 5 M HCl zeigt eine leichtere Passivierung in der Reihenfolge cp-Niob > Ti-45Nb > Ti-35Zr-10Nb > cp-Titan > cp-Zirkonium, was als Reihenfolge auch für biokompatible Korrosionssysteme gilt, da das Korrosionspotential unabhängig vom Aktiv-/Passiv-Übergang oder von spontaner Passivierung ist.

Ti-35Zr-10Nb zeigt in Laktat-Ringer-Lösung spontane Passivierung in der potentiodynamischen Polarisierung bei einem Sprung bzw. einer Instabilität in der aktiven Anodisierungskurve und einer zweistufigen Passivierung. Eine Aufstellung der Korrosionskennwerte in Laktat-Ringer-Lösung im Vergleich zu Reintitan zeigt Tabelle 11.

Die Korrosionspotentiale E_{corr} zeigen im Vergleich zu Reintitan eine stabilisierte Ti-35Zr-10Nb-Legierung. Die Korrosionsstromdichte zeigt einen extrem geringen Wert in der Größenordnung 10^{-9} A/cm², was auf die polierte Oberfläche zurückzuführen ist. Die zweite Passivierungsstufe in Ti-35Zr-10Nb ab +1,6 V_{SCE} wird von Yu [Yu 1997] auf einen Phasenwechsel im Titandioxid zurückgeführt [Shibata 1995].

Im Immersionstest in 5 M HCl liegt das Ruhepotential des „Native Oxide“ auf dem Ti-35Zr-10Nb-Substrat in 5 M HCl im Immersionstest mit -0,38 V_{SCE} im Vergleich zu Reintitan um signifikante +240 mV zu positiven stabileren Potentialen verschoben vor, so dass durch Zirkonium in 5 M HCl eine Stabilisierung der Passivschicht erfolgt.

XPS-Messungen an einer in 5 M HCl korrodierten Ti-50Zr Probe zeigen eine Anreicherung von Zirkonium in der Oxidschicht, was auf selektive Korrosion schließen lässt. Ob der Niobzusatz in Ti-35Zr-10Nb dies verhindern würde, ist nicht erwähnt [Yu 1996].

Kennwert	Einheit	Ti-35Zr-10Nb	cp-Ti
E_{corr}	[V _{SCE}]	-0,3	-0,4
i_{corr}	[A/cm ²]	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$
$E_{\text{Instabilität}}$	[V _{SCE}]	-0,2	
$I_{\text{Instabilität}}$	[A/cm ²]	$2,5 \cdot 10^{-8}$	
$E_{\text{pas 1. Stufe}}$	[V _{SCE}]	+0,04	-0,1
$i_{\text{pRd 1. Stufe}}$	[A/cm ²]	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
$E_{\text{pas 2. Stufe}}$	[V _{SCE}]	+1,6	
$i_{\text{pRd 2. Stufe}}$	[A/cm ²]	$8,0 \cdot 10^{-7}$	
E_{Ende}	[V _{SCE}]	+2,5	+2,5

Tabelle 11: Korrosionskennwerte Ti-35Zr-10Nb in Laktat-Ringer-Lösung im Vergleich zu Reintitan (potentiodynamische Polarisation, Scanrate 0,1 mV/s, 37 °C, pH 6,8, polierte Proben) [Yu 1997]

2.2 Biokompatibilität der β -Titan-Legierungen

Nach der am weitesten verbreiteten Definition der Biomaterialien [Brunette 2001] muss sich ein biokompatibler Werkstoff auf der einen Seite inert gegenüber der Umgebung verhalten, auf der anderen Seite eine Wechselwirkung mit Gewebe zulassen.

2.2.1 Anforderungs- und Eigenschaftsprofil

Nach Tengvall [Tengvall 1992] ergibt sich im Einzelnen folgendes Anforderungsprofil:

- Biokompatibilität, d.h. keine intrinsische Toxizität, niedrige Reaktivität mit Makromolekülen, keine Langzeitaktivierung der Entzündungsmarker, keine Sensibilisierung
- Strukturkompatibilität, d.h. die Oberflächenmorphologie erlaubt die Zelladhäsion ohne Zulassen einer Relativbewegung zum Implantat.
- Biofunktionalität, d.h. geeignete mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet

- Korrosionsbeständigkeit, d.h. eine Gewährleistung der mechanischen Stabilität, aber auch ein Vermeiden des Übergangs von Ionen in Gewebe oder zu den Ausscheidungsorganen
- Bioadhäsion über eine chemische, elektrostatische, mechanische oder kombinierte Bindung zwischen Implantat und umliegendem Gewebe zur Vermeidung einer fibrösen Einkapselung des Implantats
- Antibakterielle Eigenschaften
- Niedriger Preis und geeignete Fertigungstechnik

Die für diese Arbeit betrachteten Titan-Legierungen Ti-cp2, Ti-35Zr-10Nb und Ti-45Nb weisen demgegenüber folgendes Eigenschaftsprofil auf:

- Biokompatibilität: Die Elemente Titan, Zirkonium und Niob sind intrinsisch nicht toxisch [Niinomi 1998a, Schwerdtle 2005] und nicht sensibilisierend [Genium 1999]. Bei der Langzeitaktivierung ist der Einfluss der Oberflächenrauigkeit für chronische Entzündungsreaktion wesentlich größer als der Einfluss der Zusammensetzung der Legierungen [Bogdanski 2005]. Daher erleichtert jede Inhomogenität wie z.B. kaltverfestigte Bereiche durch mechanische Bearbeitung der Proben oder fehlerhafte Gefügeeinstellung den tribologischen Partikelabrieb, so dass auch Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb chronische Entzündungen im Körper verursachen könnten.
- Strukturkompatibilität ist bei einer Oberflächenrauigkeit von $R_a = 6 \mu\text{m}$ in Bezug auf Osteoblasten gegeben [Kirbs 2003], die sich bei den neuen β -Titan-Legierungen mit 2400er SiC Schleifpapier oder kommerziell durch Korund (Al_2O_3)-Sandstrahlen realisieren lässt [König 2005].
- Biofunktionalität: Bezüglich Stress-shielding, dem mechanischen Hauptversagensmechanismus von Titan-Legierungen als Schaftmaterial eines künstlichen Hüftgelenks, ist im Vergleich zu bisher angewendeten Titan-Legierungen eine Verringerung des Elastizitätsmoduls bei erhaltener spezifischer Festigkeit gegeben [Nackenhorst 2005] (Bild 8).

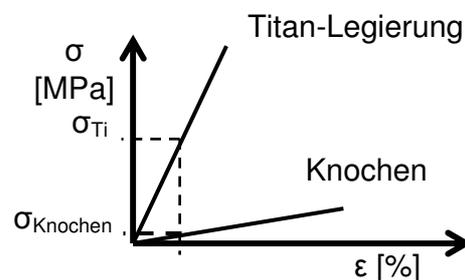


Bild 8: Spannungs-Dehnungs-Diagramm: Die höhere Steifigkeit der Legierung im Vergleich zum Knochen verursacht ein Lockern der Prothese als kritischer Versagensmechanismus.

Tabelle 12 zeigt die Festigkeit und Steifigkeit einiger Legierungen im Vergleich.

Material	Phase	R_m [MPa]	E [GPa]	Literatur
Ti-cp4	α	552 (M)	104	[Titanium 2002]
Ti-cp2	α	345 (M)	103	[Titanium 2002]
Ti-45Nb	β	546 (M)	62	[Titanium 2002]
Ti-35Zr-10Nb	β	827 (t)	62	[Wahb 2006]
Ti-6Al-4V	$\alpha + (\alpha+\beta)$	897 (M)	114	[Titanium 2002]
Ti-6Al-7Nb	$\alpha + \beta$	1000 (t)	105	[Titanium 2002]
Ti-13Zr-10Nb	β	860 (t)	62 – 77	[Brunette 2001], [Niinomi 1998b]
		973 -1037	-	[US 5,545,227 1996]
Kortikalis		120 (m)	20 (m)	[Fleck 1995], [Breme 1995]
Spongiosa		-	2 (m)	[Hartmann 1974]
Kompressionsfestigkeit Spongiosa = 6 MPa (m)				[Hartmann 1974]

Tabelle 12: Zugfestigkeit und Steifigkeit von Titan-Legierungen im Vergleich zum Knochen (M: Minimum; t: typisch; m: Mittelwert; -: nicht verfügbar)

Im Vergleich zu α -Ti-cp2 ist durch den reduzierten Elastizitätsmodul von β -Ti-45Nb eine 1,66 fache Kraft auf den Knochen zulässig, ohne das physiologische Gleichgewicht zwischen Knochenaufbau und -abbau zu stören.

- Korrosionsbeständigkeit: Aufgrund der guten Passivierbarkeit von Titan, Niob und Zirkonium ist im Allgemeinen mit einem mechanischen Bauteilversagen durch Korrosion nicht zu rechnen, da der Passivbereich der Reinelementoxide einen weiten Potentialbereich abdeckt. Die Elemente verhalten sich robust gegenüber Potentialschwankungen, insbesondere beim Belüftungselement. Dennoch ist von der weit verbreiteten $\alpha + (\alpha+\beta)$ -Legierung Ti-6Al-4V bekannt, dass die Korrosion an der β -Phase beginnt [Ask 1990]. Auf der reinen α -Phase zeigt sich ein reines Titandioxid, während über den $\alpha + \beta$ -Bereichen ein Mischoxid aus Titan und Vanadium gefunden worden ist, welches korrosionskritisch ist. Dabei stellt sich die Frage, ob die Phasengrenzfläche oder das Mischoxid selbst die Ursache für die Metallauflösung ist. Die β -Phase von Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb könnte korrosionsanfällig sein, was durch die Untersuchungen dieser Arbeit geprüft werden soll, um ein Bauteilversagen durch Spannungsrisskorrosion, der kritischen Korrosionsart biokompatibler Titan-Legierungen, auszuschließen. Die Untersuchungen über passive Reststromdichten geben über das Maß der übergehenden Ionen in physiologischer Lösung Aufschluss, was einen Hinweis auf die vermutliche Gewebelastung im menschlichen Körper gibt.
- Die Bioadhäsion an Titanbasis-Legierungen ist im Vergleich zu anderen Basis-Legierungen einzigartig gut. Über die Modellierung der Oberflächenschichten bietet diese Arbeit hierzu einen Diskussionsbeitrag unter Berücksichtigung der

Halbleitereigenschaften der Oxide. Zirkoniumoxide verringern die Bioadhäsion im Tierversuch, was in-vivo Untersuchungen an Stentoberflächen von Aleksyeyeva [Aleksyeyeva 2004] gezeigt haben. Niobpentoxid weist eine günstige Bioadhäsion [Wilke 1994] in einer humanen Knochenmarkkultur auf.

- Antibakterielle Eigenschaften: Weder Titan noch Niob oder Zirkonium fördern das Wachstum pathogener Keime. Antibakterielle Beschichtungen sind möglich.
- Niedriger Preis und verfügbare Fertigungstechnik: Titan-Legierungen gelten als teuer im Vergleich zu Edelstählen oder Kobalt-Chrom-Legierungen. Bei Betrachtung der hohen spezifischen Festigkeit lässt sich die Geometrie bei erhaltener Festigkeit konstruktiv dünner auslegen. Die für eine biokompatible Anwendung neuen Legierungen Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb sind auf dem Markt erhältliche technische Legierungen und können mit üblichen Fertigungsverfahren für Titan-Legierungen unter Beachtung der schlechteren spanenden Fertigung der β -Phase bearbeitet werden. Die Patentsituation für Ti-35Zr-10Nb erschwert eine weitere Verbreitung.

Ein Vergleich zwischen Anforderungs- und Eigenschaftsprofil für Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb als biokompatible Titan-Legierungen aufgrund der diskutierten Aspekte und Annahmen zeigt Übereinstimmung bei sämtlichen Kriterien mit Ausnahme der Bioadhäsion des Zirkoniums.

2.2.2 Physiologische Elektrolyte

In physiologischer Umgebung kommt die interstitielle Flüssigkeit in Kontakt mit einem künstlichen Hüftgelenk. Die Zusammensetzung der interstitiellen Flüssigkeit zeigt Tabelle 13. Sie enthält im Wesentlichen eine korrosionswirksame 0,123 M Chloridlösung.

Kationen	[mval/l]	Anionen	[mval/l]	nicht ionisiert	[mg/100ml]
Na ⁺	144	Cl ⁻	123	Harnstoff	25
K ⁺	4,0	HCO ₃ ⁻	25	Glukose	90
Ca ²⁺	3,0	HPO ₄ ²⁻	2		
Mg ²⁺	1,0	SO ₄ ²⁻	1		
	pH 7,3	org. Säuren	1		
		Proteine	< 1		

Tabelle 13: Elektrolytkonzentration der interstitiellen Flüssigkeit [Bühlmann 1981]

Unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten und der korrosionswirksamen Ionen wird als Versuchselektrolyt eine PBS-Lösung (phosphate buffered saline solution) ausgewählt, die mit einem Phosphatpuffer auf pH 7,4 eingestellt ist und Natrium-, Kalium-

und Chloridionen etwa in der Konzentration der interstitiellen Flüssigkeit bei einem zehnfach erhöhten Hydrogenphosphatgehalt aufweist.

Nach ASTM Standard [ASTM F 2129, 2001] und nach Japanischem Industriestandard [JIS T 0304] wird für Korrosionsuntersuchungen an Implantaten eine phosphatgepufferte physiologische Kochsalzlösung verwendet. Der Phosphatpuffer hat folgenden Einfluss auf die Korrosion: Hydrogenphosphationen in der Konzentration der PBS-Lösung (0,01 M) wirken bei Titan-Legierungen als Korrosionsinhibitor [Kader 1981], so dass das Schichtdickenwachstum auf Titanoberflächen im bewegten System um etwa 50 % pro Zeitdekade erhöht ist, wobei ein dekadisch logarithmisches Wachstumsgesetz vorliegt.

Ein Zusatz von Wasserstoffperoxid in einer physiologischen Konzentration zwischen 0,01 M und 0,1 M [Toepfer 1991, Jörres 2002] zu PBS simuliert die Umgebungsbedingungen beim Einsetzen des Implantats in den Körper und bei Entzündungen ohne nennenswerten Zelltod. Wasserstoffperoxid wirkt auf einen Titanimplantatwerkstoff als Oxidationsmittel und beeinflusst die elektrischen Eigenschaften an der Oberfläche, so dass diese Situation im Labor durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid in 0,1 M Konzentration zur PBS-Lösung simuliert wird. Die 0,1 M Lösung zersetzt sich an einer Reintitanoberfläche innerhalb etwa einer Woche bis auf etwa 30 % [Pan 1996a], was dem Abklingen einer Entzündung im Körper entspricht.

2.3 Oberflächen auf Titan-Legierungen

Korrosion, die u.a. abhängig vom Gefüge ist, läuft an der Werkstoffoberfläche ab. Die entsprechenden Oberflächenoxide zeigen teilweise Halbleitereigenschaften.

2.3.1 Oxide und Halbleiterverhalten der Titan-Legierungen

Tabelle 14 zeigt einige chemische Potentiale, Standardpotentiale und Farben der Oxide der Reinelemente in Wasser bei pH 7,4 und 25 °C.

Im elektrochemischen Gleichgewicht bei Potentialen $> -0,8 V_{SCE}$ bei pH 7,4 und 37 °C in Wasser ist für Titan das $Ti(OH)_3$, TiO_2 , $TiO_2 \cdot H_2O$, $TiO_3 \cdot H_2O$ und $TiO_3 \cdot 2 H_2O$ stabil, für Niob NbO_2 und Nb_2O_5 und für Zirkonium das $ZrO_2 \cdot 2 H_2O$. Trocken an Luft im Gleichgewicht sind TiO_2 , Nb_2O_5 und ZrO_2 die stabilen Oxide. TiO_2 kommt in den Modifikationen Rutil, Brookit und Anatas vor. Rutil ist die stabile Modifikation bei Raumtemperatur und natürlich auftretenden Potentialen, wie sie in dieser Arbeit über biokompatible Systeme betrachtet werden. Anatas wird bei Potentialen von etwa 100 V galvanostatisch anodisch erzeugt [Beutner 2005], je nach Verfahren und Autor auch schon ab 20 V. Brookit wird nur am Phasenübergang von Rutil nach Anatas nachgewiesen [Arsov 1991].

Neben Dotierungen können Mischoxide (Bild 9) auftreten. Als Gleichgewichtsmischoxide bei Raumtemperatur können vorkommen [Jongejahn 1969, Brown 1954, Tsirlin 1976]: $5 Nb_2O_5 \cdot 2 TiO_2$ (2 Strukturen: orthorhombisch und monoklin), $Nb_2O_5 \cdot TiO_2$, $12 Nb_2O_5 \cdot TiO_2$, $ZrTiO_4$ (orthorhombisch), $Nb_2O_5 \cdot 6 ZrO_2$ (orthorhombisch),

$\text{ZrO}_2 \cdot 5 \text{Nb}_2\text{O}_5$ (tetragonal), $\text{ZrO}_2 \cdot 7 \text{Nb}_2\text{O}_5$ (monoklin), $\text{M}_{25}\text{O}_{62}$ (M: Metall; monoklin), $\text{ZrO}_2 \cdot 12 \text{Nb}_2\text{O}_5$ (monoklin), TiNb_2O_7 (2 Strukturen: orthorhombisch und monoklin), $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (2 Strukturen: orthorhombisch und monoklin), $\text{M}_{12}\text{O}_{29}$ (orthorhombisch), $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, M_3O_7 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{TiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZrO}_2$, $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$, $\text{Zr}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, ZrNb_2O_7 , M_3O_6 , M_3O_8 .

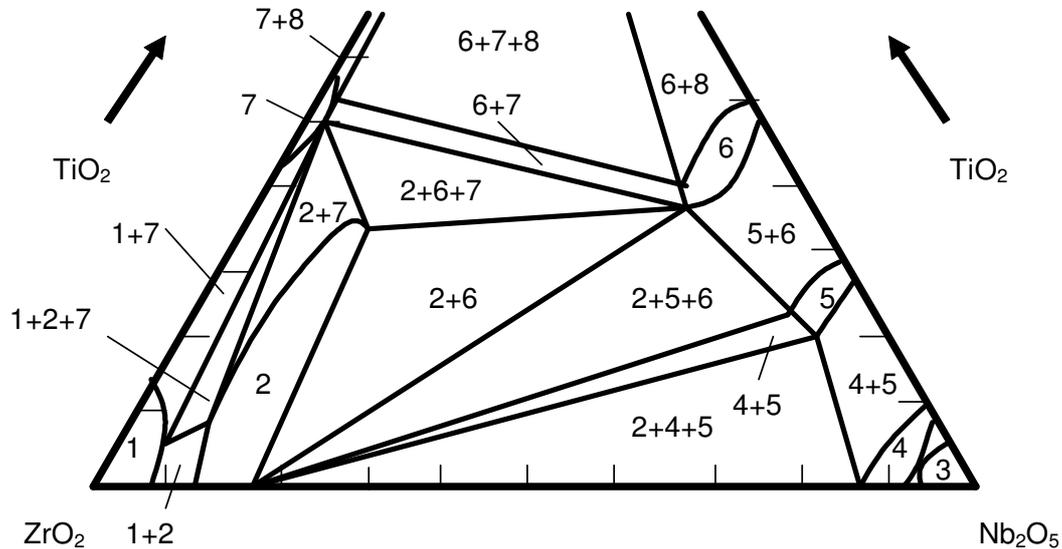


Bild 9: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des quasiternären Gleichgewichtssystems $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ mit einem isothermen Schnitt bei 1250 °C in Anlehnung an Tsirlin [Tsirlin 1976]: 1) ZrO_2 ; 2-6) $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$; 3) $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$; 4) $(\text{Ti},\text{Zr})\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$; 5) $(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$; 6) $(\text{Ti},\text{Zr})\text{Nb}_2\text{O}_7$; 7) TiZrO_4 ; 8) TiO_2 (Rutil)

Das TiO_2 -Gitter verstärkt die Lichtabsorption gefärbter Ionen wie bei silikatischen Gläsern mit hohem Titangehalt [Colbert 1946]. Rutil als perfekter Kristall hat ein scharfes Absorptionsband im UV-Bereich, so dass eine bathochrome Aufweitung des Absorptionsbandes zu längeren Wellenlängen durch eine Gitterverzerrung durch Ionen mit Valenzen kleiner IV (z.B. Erdalkalimetalle wie Na^+) bis zu Absorption von Violett und dann Blau führt, was einer gelben Komplementärprobenfarbe entspricht [Holleman 1985]. Ti^{3+} -Ionen als Dotierung im TiO_2 -Gitter führen zum violett-blauen Schimmern der Proben aufgrund der violetten Farbe der Ti^{3+} -Ionen. Ti^{3+} kann durch partielle Reduktion von Ti^{4+} entstehen unter Bildung von Sauerstoffleerstellen mit verringerter Leitfähigkeit bzw. Permittivitätszahl oder als Ladungsausgleich der TiO_2 -Schichtdotierung mit Kationen mit Valenzen größer IV (z.B. Nb^{5+}) [Johnson 1949], die im Tetraeder von Rutil ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsbandes führen.

Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie lassen sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Oxidschichten über die Schichtaufladung als Dielektrikum unter Verwendung von Permittivitätszahlen näherungsweise Schichtdicken berechnen. Die Permittivitätszahlen der relevanten Oxide zeigt Tabelle 15. Je nach Zusammensetzung, Oxidationsstufe bzw. Wassergehalt verändert sich die Permittivitätszahl der Gesamtschicht.

Oxid / Halbreaktion	E_0 [V _{SHE}]	μ^0 [kJ] (Produkt)	Farbe (Produkt) / Struktur
Ti		0	Silbergrau, hexagonal
Ti \rightarrow TiO	-1,743	-490	Schwarz
Ti(OH) ₂			Schwarz
TiO \rightarrow Ti(OH) ₃	-1,331	-1389	Violett-schwarz
TiO \rightarrow Ti ₂ O ₃	-1,560	-1433	Violett, rhombisch
Ti ₂ O ₃ \rightarrow Ti ₃ O ₅	-0,927	-2316	Blau
Ti(OH) ₃ \rightarrow Ti ₃ O ₅	-1,615	-2316	Blau
Ti ₂ O ₃ \rightarrow TiO ₂	-0,993	-889	Blau, Rutil, rhombisch
Ti ₂ O ₃ \rightarrow TiO ₂ · H ₂ O	-0,542	-1059	Weiß
Ti(OH) ₃ \rightarrow TiO ₂	-1,223	-889	Blau
Ti(OH) ₃ \rightarrow TiO ₂ · H ₂ O	-0,528	-1059	Weiß
Ti ₃ O ₅ \rightarrow TiO ₂	-1,026	-889	Blau
Ti ₃ O ₅ \rightarrow TiO ₂ · H ₂ O	-0,890	-1059	Weiß
TiO ₃ · 2 H ₂ O			Gelb
Ti ²⁺		-314	Grünlich-braun
Ti ³⁺		-350	Violett
TiO ²⁺		-578	Farblos
TiO ₂ ²⁺		-468	Orange
Nb		0	Stahlgrau, rhombisch
Nb \rightarrow NbO	-1,170	-379	Grau-schwarz, kubisch
NbO \rightarrow NbO ₂	-1,062	-737	Grau-schwarz, tetragonal
NbO ₂ \rightarrow Nb ₂ O ₅	-0,726	-1767	Weiß
Nb ₂ O ₇ · H ₂ O			Gelb-grün
Zr		0	Grau-weiß, kubisch
Zr \rightarrow ZrO ₂	-1,893	-1037	Weiß, monoklin
Zr \rightarrow ZrO ₂ · 2 H ₂ O	-1,970	-1074	Weiß, amorph
Zr \rightarrow ZrO ₂ · H ₂ O	-1,970	-1067	
Zr ⁴⁺		-595	Farblos
ZrO ²⁺		-844	Farblos
HZrO ³⁻		-1205	Farblos

Tabelle 14: Chemisches Potential, Standardpotential und Oxidfarbe der Elemente in Wasser (pH 7,4; 25 °C), berechnet nach Pourbaix [Pourbaix 1974]

Werkstoff	ϵ_r [-]
TiO ₂	110 (Rutil); 86 – 170 vektorabhängig
Ti ₂ O ₃	30
Nb ₂ O ₅	280
ZrO ₂	12,4
H ₂ O	80
Ti-45Nb bei gleichmäßiger Korrosion	119 (eigene Berechnung nach Mol %)
Ti-35Zr-10Nb bei gleichmäßiger Korrosion	89 (eigene Berechnung nach Mol %)

Tabelle 15: Permittivitätszahlen [Bartels 1959, Lide 2000]

Es existiert eine lineare Korrelation zwischen dem Standardpotential der Paarung Metall / Metalloxid und der Bandlücke der Halbleiteroxide (Tabelle 16).

TiO₂ und Nb₂O₅ wirken als n-Halbleiter, ZrO₂ als Elektronenisolator und Sauerstoffionenleiter. Der Elektronentransport durch die Halbleiteroxidschichten erfolgt durch einen Tunneleffekt in Abhängigkeit von der Energie der erlaubten Bänder und daher abhängig von der Defektstruktur der Oxidschicht. Im perfekten Kristall gibt es eine materialspezifische (Energie-) Bandlücke zwischen oberer Valenzbandkante und unterer angeregter Leitungsbandkante, in der sich kein Elektron aufhalten kann. Durch Defekte im Kristall, wie sie je nach qualitativer und quantitativer Zusammensetzung der korrodierten Schichten z.B. durch eine Dotierung der TiO₂ Schicht mit Niob verursacht wird, werden die Energien der Bänder verbogen, was einen veränderten Elektronentransport hervorruft, den man elektrochemisch mit der komplexen Wechselstrommessmethode nach Mott-Schottky nachweisen kann, indem das Flachbandpotential als Nullladungspotential an der Grenzfläche Oxidschicht / Elektrolyt bestimmt wird. Bild 10 zeigt ein Modell der Grenzfläche zwischen Halbleitermaterial und Elektrolyt mit einem für das Verständnis ausreichenden Bändermodell. Eine anodische Polarisation verschiebt in Bild 10b die Leitungs- (E_C) und Valenzbankante (E_V) nach unten.

Die veränderten elektrischen Oberflächenzustände wirken auf die geladene Zellmembran der Osteoblasten, wodurch der Stoffwechsel im Zellinneren beeinflusst wird. Daher können die durchgeführten Mott-Schottky-Messungen einen Beitrag zum Verständnis des immer noch ungeklärten außerordentlich guten Einwachsverhaltens der Titan-Legierungen in den Knochen leisten.

Von Reintitan in basischen Lösungen ist im Gegensatz zu sauren Lösungen bekannt, dass ein Zusatz von Wasserstoffperoxid eine Verschiebung des Flachbandpotentials als Maß für die elektrolytseitige Verbiegung der Bandlückenkanten bewirkt [Ferrer 1986]. Tritt in neutralen Elektrolyten wie in PBS ein ähnliches Verhalten auf, bedeutet dies, auf Knochenzellmembranen bezogen, eine Veränderung der Potentialdifferenz zwischen Implantatoberfläche und Knochenzelle, die Einfluss auf den Einwachsprozess im Entzündungsfall unter physiologischer Wasserstoffperoxidkonzentration haben könnte.

Metall / Metalloxid	E_0 [V _{SHE}]	E_g [eV]	E_{fb} [V _{SCE}]	pzc [V _{SHE}]	E_{vs}^0 [V _{SHE}]	E_{cs}^0 [V _{SHE}]	χ [-]
Ti / n-TiO ₂	0,9	3,2 Rutil (2,9 Anatas)	-0,36 (pH 13) -0,70 (pH 11,3) -0,22 (pH 3,4) 0,19 (pH 2,1) -0,41 (pH 7,4)	5,8	2,7	-0,3	4,33
Nb / n-Nb ₂ O ₅	0,7	5,3	-0,51 (pH 13)				
Zr / n-ZrO ₂	1,5	8,0	-1,56 (pH 13)	6,7	2,5	-1,4	3,4

Tabelle 16: Standardpotential E_0 der Paarung Metall / Metalloxid, Bandlücke der Halbleiteroxide E_g , Flachbandpotentiale E_{fb} , Nullladungspotential pzc (Galvani-Spannung über der Doppelschicht ohne Überschussladungen aus Helmholtz-Doppelschicht (=Lippmannpotential)), Energie der Valenzbandkante E_{vs}^0 , Energie der Leitungsbandkante E_{cs}^0 , Elektronegativität der Leitungsbandkante χ [Diggle 1973, Morrison 1980, Kerchove 1979, Harris 1978, Mavroides 1975, Butler 1978, Clechet 1976, Nozik 1978, Butler 1977, Kung 1977, Forker 1989, Pan 1994, Ferrer 1986]

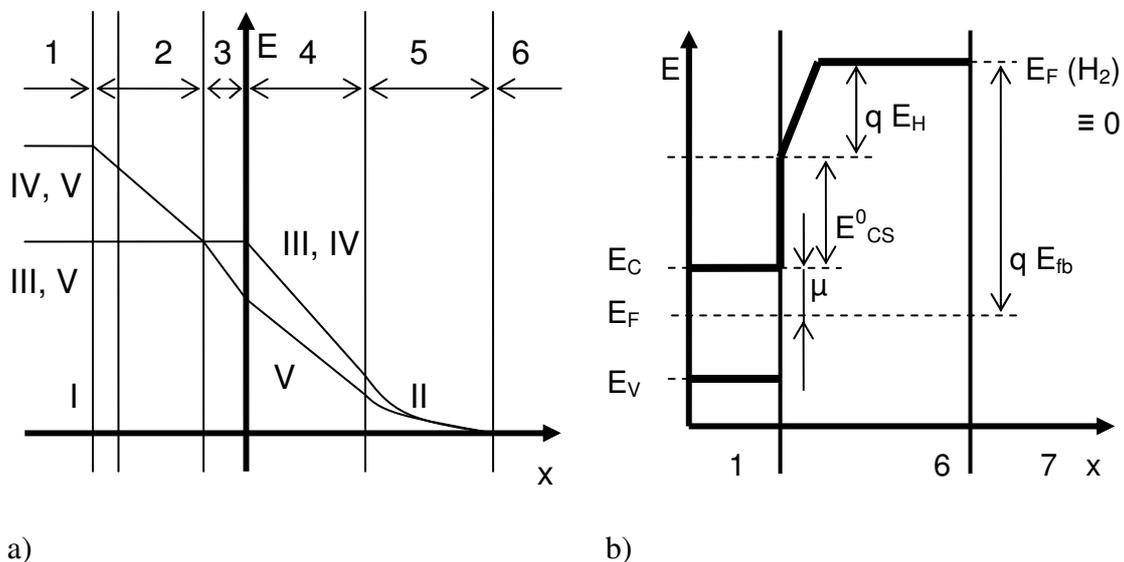
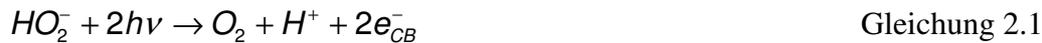
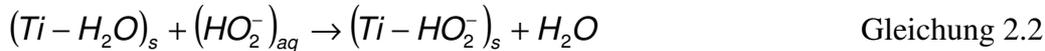


Bild 10: a) Grenzfläche zwischen Halbleiterbulkmaterial und Elektrolyt nach Diggle [Diggle 1973] und b) Bandmodell nach Morrison [Morrison 1980] (1 Halbleiter-Bulk, 2 Raumladungszone, 3 Surface - State Zone, 4 Helmholtz-Schicht, 5 Diffusionsschicht, 6 Elektrolytbulk, 7 Referenzelektrode H/H₂, I Nullladungspotential, II negativ geladenes Metall bei niedriger Elektrolytkonzentration, III Halbleiter am Flachbandpotential, IV n-Halbleiterraumladung durch negative Polarisierung ohne „Surface States“, V wie IV, aber mit „Surface States“, E_F (H₂) Fermienergie der Normalwasserstoffelektrode als Referenzelektrode)

Der Mechanismus der Flachbandpotentialverschiebung erfolgt über die Bildung des Wasserstoffperoxidions als Donor, der unter Energieaufnahme Elektronen an das Leitungsband des Titandioxids abgeben kann (Gleichung 2.1).



Die Konzentration an adsorbiertem HO_2^- errechnet sich entsprechend einer Verstärkung der negativen Ladung an der Titandioxidoberfläche (Gleichung 2.2).



Da dieser Vorgang im Bereich der Adsorptionsschicht abläuft, wird näherungsweise die Helmholtzkapazität von $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ für die Berechnung der Aufladung ($\Delta Q = C \cdot \Delta E_{fb}$) benutzt.

In Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit kann die Abgabe von Elektronen an das Leitungsband korrosionsinhibierend wirken: Ist das Leitungsband vollständig gefüllt, ist keine Elektronenbewegung und daher keine Korrosion möglich. Wasserstoffperoxid kann in bestimmter Konzentration an Halbleiteroberflächen die Korrosion hemmen. Je negativer das Flachbandpotential und je größer die Kapazität der adsorbierten Ladungsschicht an Titanoberflächen ist, desto größer ist der Korrosionsschutz in basischen Lösungen.

Eine Niobdotierung des Titandioxids kann als Donor wirken, was die Permittivitätszahl erhöht. Für biokompatible Systeme hat dies insofern eine Bedeutung, dass ein Parallelmechanismus zum Phosphor vorliegen könnte, der für das Einwachsen von Knochenzellen eine nachgewiesene Bedeutung hat [Brunette 2001]. Im fünfwertigen Niob im Vergleich zum vierwertigen Titan besteht eine unbesetzte Valenzbindung, so dass sich das entsprechende Elektron im angeregten Zustand im Leitungsband befindet, aber eine Energie in der Bandlücke des Titandioxids einnehmen kann.

Eine Zirkoniumdotierung dagegen ändert das spezifische Halbleiterverhalten nicht, da es wie Titan vierwertig ist und ohne größeren Energieeintrag seine Wertigkeit nicht ändert, so dass Zirkonium häufig zum Einstellen von definierter Halbleitung eingesetzt wird [Johnson 1949].

2.3.2 Schichtkorrosionsuntersuchungen an Reintitan

Neben dem etablierten Phosphatmodell [Brunette 2001] zum Einwachsen von Implantaten in den Knochen existieren zwei neue Modellansätze, die auf der einen Seite die elektrochemische Impedanzspektroskopie als neue Untersuchungsmethode aus Korrosionssicht [Pan 1996a] und auf der anderen Seite die Entwicklung der monoklonalen Antikörper aus biochemischer Sicht [Klinger 1998] zur Modellentwicklung nutzen. Grundlage für beide Modelle ist die Reaktion von Reintitan in neutraler Kochsalzlösung mit einem Wasserstoffperoxidzusatz.

Mit der Impedanzspektroskopie ist von Pan aus Korrosionssicht ein Modell für die Deckschichtbildung auf Reintitan entwickelt worden: Auf dem Basismaterial bildet sich eine dünne, dichte Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm [Pan 1997, Pan 1994, Pan 1996b, Pan 1998, Fonseca 2001]. Darüber bildet sich eine weitere, wesentlich dickere, poröse Oxidschicht mit Dicken von 20 nm bis 40 nm. Die Poren sind mit Reaktionsprodukten

gefüllt. Bild 11 zeigt den Schichtaufbau bei Anwendung des dargestellten Modells der Impedanzspektroskopie.

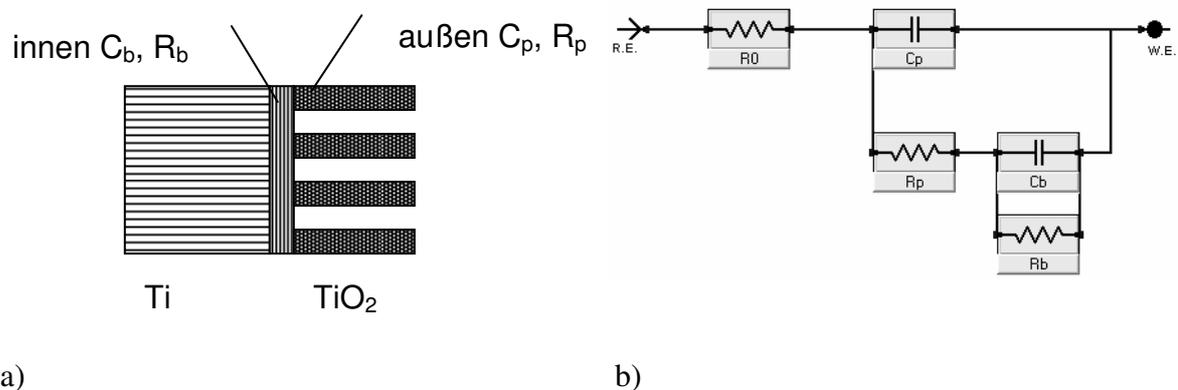


Bild 11: Oberflächenmodell von Reintitan nach Pan [Pan 1997] a) Schichtaufbau und b) Modell aus der EIS (R_b , C_b : Widerstand und Kapazität der inneren Schicht; R_p , C_p : Widerstand und Kapazität der äußeren Schicht; R_0 : Elektrolytwiderstand)

Durch die Wasserstoffperoxidzugabe wird eine radikalische Reaktion hervorgerufen, die für cp-Titan zu einem charakteristischen gelben Gel führt, das aus radikalischen Ti(IV)-H₂O₂-Komplexen besteht. Der Reaktionsmechanismus der Wasserstoffperoxidchemie ist bei Tengvall [Tengvall 1989a, Tengvall 1992] beschrieben.

Das Modell nach Klinger aus biochemischer Sicht ist durch die erst seit kurzem bestehende breite Verfügbarkeit der monoklonalen Antikörper entwickelt worden, welches die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Implantat und Gewebe beschreibt. Zuvor war es nicht möglich, die Biomoleküle zu identifizieren, welche Einfluss auf das Schichtwachstum haben [Klinger 1998].

Über der auf dem Gefüge liegenden Titandioxidschicht bildet sich eine radikalische Titanperoxid-Gelschicht. Zwischen dieser Schicht und den Osteoblasten liegt in der ersten Phase der Wundheilung eine Hyaluronsäureschicht mit Chondroitinsulfatproteoglycanen. Die Hyaluronsäure verhindert eine feste Verbindung zwischen Implantat und Knochen und muss daher vor dem Einwachsen depolymerisiert werden. Voraussetzung für die Auflösung der Hyaluronsäureschicht sind Radikale, die in der äußeren Titanperoxid-Gelschicht gebildet werden, nicht aber auf Zirkonium, Eisen, Kupfer, Chrom, Nickel, Gold und Aluminium. Ohne Radikale dauert das Einwachsen bis zu vier Wochen, mit Radikalen aus dem Titanperoxid-Gel nur etwa eine Woche.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Werkstoffe

Die Reintitan-Legierung cp grade 2 (commercial pure vom Reinheitsgrad 2) der Firma United Titanium, Inc. (USA) liegt als geglühter Stab mit 24“ Länge und 1/2“ Durchmesser ($\approx 12,83$ mm) vor, die Ti-45Nb-Legierung (ebenfalls United Titanium) als extrudierter Stab mit 24“ Länge und 5/8“ Durchmesser. Die Ti-35Zr-10Nb-Legierung von Wah Chang Inc. (USA) ist ein plattenförmiges Stück mit den Abmessungen 0,625“ Dicke x 2,75“ x 9,5“. Der Reinheitsgrad cp2 des Reintitans entspricht ISO Norm [ISO 5832-2 2000]. Für Ti-45Nb liegt ein Analysenergebnis vor (Tabelle 17). Ti-35Zr-10Nb stellt ein Prototypenstück mit einer nicht genormten Zusammensetzung dar.

Element	Ti cp2 nach ISO Norm [Gew.- %]	Ti-45Nb [Gew.- %]
C	< 0,1	0,0086
Fe	< 0,3	0,018
N ₂	< 0,03	
O ₂	< 0,25	0,07
H ₂ (Stange)	< 0,0125	
Ti	Balance	Balance
Nb		44,4

Tabelle 17: Zusammensetzung von Titan cp2 nach ISO Norm [ISO 5832-2 2000] und Analysenergebnis Ti-45Nb [United 2003]

Bei der Herstellung sind die Proben mit einer Funkenerosionssäge bei 20 V in NaCl-Lösung thermisch drahterodiert (Cu) worden, um undefinierte mechanische Verformungen beim Trennprozess zu vermeiden. Anlauf- und Korrosionsschichten sind vor der weiteren Verwendung bis zum Gefüge durch definiertes Schleifen mit 1200er SiC-Schleifpapier entfernt worden. Für die Präparation der TEM-Proben ist eine langsam laufende Diamantsäge benutzt worden.

Die Probengeometrien haben sich nach dem Halbzeug gerichtet, so dass aus den Stäben aus Reintitan und Ti-45Nb 3 mm dicke halbkreisförmige Plättchen gesägt worden sind, aus Ti-35Zr-10Nb 3 mm dicke quadratische (\square 10 mm) Plättchen, die parallel zur Oberfläche in Walz-/Gussrichtung aufgrund der Textur immer in der gleichen Richtung der Platte entnommen worden sind.

Alle Proben sind mit einem Warmeinbettverfahren in einem Thermoplasten Transoptik von Buehler unter Druck bei 2 bar und 150 °C eingebettet worden. Die eingebetteten Proben sind mit SiC-Schleifpapier der Serie 500, 800, 1000 und 1200 unter Wasser manuell auf

einer rotierenden Schleifscheibe geschliffen worden. Die 1200er-Körnung beinhaltet einen durchschnittlichen Korndurchmesser von $15\ \mu\text{m}$, was für die Abschätzung der wahren Oberfläche der Proben für die Schichtdickenberechnung aus der EIS benutzt worden ist: Nach Umrechnung der Halbkreisgeometrie in eine quadratische geometrische Ersatzoberfläche lässt sich die Zylinderhalbmantelfläche der Schleifriefen mit der theoretischen Anzahl der Schleifriefen multiplizieren. Die Aufwerfungen aus dem Schleifprozess sind mit dem Faktor Zwei berücksichtigt worden.

Für die Schliffherstellung sind die Proben nach dem Schleifen bis zum 1200er SiC-Papier mit einem 2400er SiC-Schleifpapier und $1\ \mu\text{m}$ Diamantspray oder alternativ siliziumfrei mit einer 800er und $20\ \mu\text{m}$ Diamantscheibe und $3\text{-}6\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ Tonerde (Al_2O_3) oder Diamantspray mit $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ poliert worden. Die Proben sind mit Flußsäure-Lösung aus zwei Teilen HF, einem Teil HNO_3 und 17 Teilen bi-destilliertem Wasser wischgeätzt worden.

Die Rekristallisation von Ti-45Nb hat in einem Ofen stattgefunden, zunächst eine Stunde lang bei $800\ ^\circ\text{C}$, dann an der gleichen Probe 22 Stunden lang bei $850\ ^\circ\text{C}$ an Laborluft. Abgekühlt worden ist an Luft.

Für die Korrosionsproben sind die Titanproben für den elektrischen Kontakt mit Silberleitlack auf einen Kupferzylinder mit $10\ \text{mm}$ Höhe geklebt worden. Probe und Kupferzylinder sind zusammen eingebettet worden. Die Verbindung zum Potentiostaten erfolgt durch ein mit einem Glasrohr elektrisch abgeschirmten Kupfer-Draht, der mit Silberleitlack auf die freigeschliffene Cu-Zylinderrückseite geklebt und mit gegen Wasserstoffperoxid ausreichend beständigem Zweikomponentenkleber befestigt worden ist. Die Korrosionsversuche sind immer an einer von Hand mit 1200er SiC-Papier geschliffenen Oberfläche erfolgt, nachdem sie im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt worden sind. Direkt vor dem Eintauchen in den Elektrolyten sind die Proben nochmals mit 1200er SiC-Papier von Hand unter bi-destilliertem Wasser geschliffen worden.

3.2 Mikrostrukturelle Untersuchungsmethoden

Für die Lichtmikroskopiebilder des Ausgangsgefüges ist ein Orthoplan Auflichtmikroskop mit Interferenzphasenkontrast der Firma Leica, Wetzlar, mit $0,5\ \mu\text{m}$ lateraler Auflösung verwendet worden. Korngrößen sind durch eine mittlere lineare Korngröße $D_\alpha = L/(N_{\alpha}M)$ [Hunger 1983] nach Norm bestimmt worden.

Mit dem Röntgendiffraktometer PW 3710 von Philips mit einer CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154050\ \text{nm}$ und $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 0,154434\ \text{nm}$ und einem Nickelfilter ist zwischen $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ ein Röntgenspektrum mit einer Winkelgeschwindigkeit von $0,6^\circ\ 2\theta/\text{min}$ aufgezeichnet worden, bei besonderen Fragestellungen auch langsamer und mehrfach. Die Identifikation der Phasen erfolgt mit der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 3.1) und einem Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände mit den bekannten Phasen aus der ASTM-Kartei bei einer Mittelung der Intensitäten von $\text{K}_{\alpha 1}$ zu $\text{K}_{\alpha 2}$ im Verhältnis 2:1 ($\text{K}_{\alpha 1}$ - $\text{K}_{\alpha 2}$ - Korrektur). Das Ausgangsgefüge ist jeweils in zwei Richtungen geröntgt worden, die Korrosionsproben aufgrund der Textur jeweils in gleicher Richtung.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Gleichung 3.1

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Hitachi S-4500 mit einer Feldemissionskathode und einer lateralen Auflösung von 3 nm ist die Topographie- und Massenkontrastuntersuchungen im Sekundärelektronenbild bei einer Anregungsspannung von 10 kV untersucht worden. Bei der Prüfung der sehr dünnen Oberflächenoxidschichten, die gering leitend sind, ist teilweise 1 kV als sehr niedrige Anregungsspannung gewählt worden, um die Anregungszone in den Bereich der nanoskaligen Oxidschicht zu verlagern. Für Titan-Legierungen ist der vom Elektronenstrahl wenig erfasste Hals der birnenförmigen Anregungszone bei 20 kV etwa 100 nm lang, so dass EDAX-Analysen vertikal nanoskaliger Oxidschichten nicht möglich gewesen sind, da die Intensität der Rückstreuielektronen der Oxidschicht im Vergleich zum Substrat nicht hoch genug gewesen ist.

Die EDAX-Analysen (Energy Dispersive Analysis of X-Rays) sind bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV zur Anregung der charakteristischen K_{α} -Linien erfolgt. Die EDAX-Analyse der chemischen Zusammensetzung an einer definierten Stelle erstreckt sich auf einen Durchmesser von etwa 2 μm an der „Oberfläche“ der Probe innerhalb der Anregungsbirne des Elektronenstrahls. Die Genauigkeit der EDAX-Analyse ohne Standard liegt bei etwa 0,5 Gew.-%.

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Philips CM 200 mit 200 kV Beschleunigungsspannung und einer lateralen Auflösung von 0,3 nm ist das Gefüge von Ti-45Nb untersucht worden. Für die Probenpräparation [Wehner 1998] ist die in einen Messingzylinder eingebettete Probe nach dem Schleifen auf etwa 100 μm Dicke und Dimpeln auf etwa 20 μm in einem Ionendünngerät unter Argonbeschuss bei 4 kV Spannung in einem Elektrolyten aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure und zwei Teilen Methanol bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ gedünnt worden, bis ein Loch entstanden ist. Das Dünnen bis zum Loch ist bei einem Winkel von 17° erfolgt, das Entfernen des veränderten Gefüges bei 12° Einfallswinkel.

3.3 Elektrolyte

Die Zusammensetzung der Elektrolyte zeigt Tabelle 18. Verwendet worden sind Chemikalien von Merck, Darmstadt, in der Reinheit „Zur Analyse“ oder höher. Wasserstoffperoxid ist direkt vor dem Befüllen der Korrosionszelle zu PBS dazugegeben worden.

Elektrolyt	Zusammensetzung
PBS	8 g NaCl, 0,2 g KCl, 0,6804 g Na_2HPO_4 , 0,1280 g K_2HPO_4 auf 1 l bi-distilliertes Wasser; evtl. pH-Ausgleich mit H_3PO_4
PBS + H_2O_2 (0,1 M)	PBS mit 10,215 ml 30 %iger H_2O_2 -Lösung

Tabelle 18: Elektrolytzusammensetzungen pro Liter

Die Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration ist nach Pipettieren von 1 ml Elektrolyt zu verschiedenen Zeitpunkten der Korrosionsmessungen titrimetrisch mit

Kaliumpermanganatlösung erfolgt. Das Maß der Anpassung der Reaktionskonstante wird als Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten R ausgedrückt.

3.4 Korrosionsmessmethoden

Sämtliche Korrosionsmessungen sind an mit 1200er SiC-Papier geschliffenen Proben durchgeführt worden.

Immersionstests sind zur Ermittlung des Langzeit-Masseverlusts, der Ruhepotentiale über eine Woche und zur Untersuchung auf Farbänderungen durchgeführt worden. Zur Ermittlung des Masseverlusts sind die Probenplättchen aus der Funkenerosionssäge von allen Seiten geschliffen und an einem Nylonfaden, der durch ein gebohrtes Loch mit einem Durchmesser von 1 mm gezogen wird, in ein dicht abgeschlossenes Becherglas mit 200 ml Elektrolyt gehängt worden, der bei einer Temperierung von 37 °C mit einer Heizplatte wöchentlich gewechselt worden ist. Beim Elektrolytwechsel sind die Proben mit bidestilliertem Wasser abgespült und nach dem Trocknen in einer Mikrowaage Mettler Toledo MT 5 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,9 \mu\text{g}$ jeweils fünfmal gewogen worden, woraus ein Mittelwert bestimmt worden ist und wodurch eine Kontrolle über eventuell noch verdunstendes Wasser gewährleistet gewesen ist.

Der Verlauf des freien Korrosionspotentials ist über etwa 14 Tage in der Dreielektrodenzelle bei 37 °C nach 60 Minuten Argonspülung der Reinheit 4.8 aufgenommen worden. Aufgrund der Gasblasenbildung im Elektrolyten ist es notwendig gewesen, die Messung zwischenzeitlich zu unterbrechen, so dass in der Ruhepotentialkurve nur repräsentative Messwerte nach dem Einschwingen des freien Potentials ausgewählt worden sind. Die Messwertschwankungen im eingeschwungenen Zustand haben etwa $\pm 0,5 \text{ mV}$ betragen.

Als Immersionstest auf Farbveränderungen ist für Reintitan zum Vergleich mit dem Modell von Pan [Pan 1996a] ein Immersionstest als Dunkelkammerversuch durchgeführt worden. Reintitanproben sind in PBS-Lösung und in PBS-Lösung mit einem 0,1 M Zusatz an Wasserstoffperoxid unter Lichtausschluss eingetaucht und in unterschiedlichen Zeitabständen auf Farbveränderungen geprüft worden.

Der Korrosionsmessstand für DC-Methoden und AC-Methoden setzt sich aus drei Teilen zusammen: der Korrosionszelle, dem Potentiostaten und der PC-Regelung mit Messwert-erfassung. Die Korrosionszelle besteht aus einem temperierbaren Doppelmantel-Glasbehälter mit Deckel, in welchen Öffnungen für die drei Elektroden und die Gasversorgung eingelassen sind. Den Aufbau der Korrosionszelle zeigt schematisch Bild 12.

Als Referenzelektrode ist eine Silber/Silberchloridelektrode verwendet worden, deren Potential vor dem Versuch gegen eine Kalomelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) gemessen worden ist, so dass die Messunsicherheit der Referenzelektrode auf $\pm 0,7 \text{ mV}$ [De Rossi 1967] durch die Auswahl der Bezugslektrode reduziert worden ist. Die Counterelektrode („Hilfselektrode“, „Gegenelektrode“) besteht aus einem Platindraht als inerte Leiter.

Der Potentiostat FAS1 Femtostat von Gamry Instruments, PA (USA) wird über eine Reglerkarte an den PC angeschlossen. Durch einen Faradayschen Käfig um die Korrosionszelle und den Potentiostaten herum mit einer Erdung im Gebäudefundament

wird der elektromagnetische Einfluss aus dem Labor reduziert, beeinflusst aber dennoch aufgrund der sehr sensitiven Messmethode die Modellierung der Impedanzspektroskopie. Die Fehler der Potentiostatschaltung sind dagegen vernachlässigbar klein.

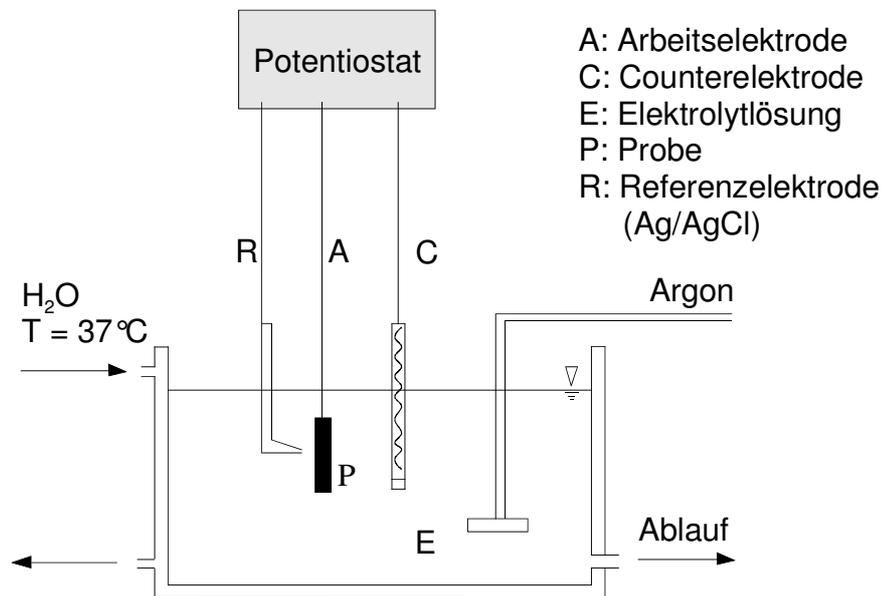


Bild 12: Drei-Elektroden-Korrosionszelle

In der auf 37 °C temperierten Korrosionszelle wird bei der potentiodynamischen Polarisation mit Repassivierung ein Dreieckpotential unter IR-Kompensation angelegt: Mit einer Scangeschwindigkeit von 1 mV/s ist die Probe von einem Potential von $-0,8 V_{\text{Eref}}$ zur Aktivierung der Probe, aber ohne Hydridbildung, bis in den Transpassivbereich linear polarisiert worden. Durch Vorzeichenumkehr der Scangeschwindigkeit erfolgt eine umgekehrte Polarisation zur Repassivierung bis zu einem Potential von $-1,5 V_{\text{Eref}}$. Vor dem Eintauchen der Probe ist der Elektrolyt 30 Minuten lang mit Argon 4.8 gespült worden, worauf eine Aufzeichnung des Ruhepotentials bis zum eingeschwungenen Zustand mit $\pm 5 \text{ mV/min}$ oder maximal 30 Minuten lang erfolgt ist. An den verschiedenen Potentialstufen sind an jeweils neuen Proben ein Impedanzspektrum am Ruhepotential und am Polarisationspotential bei einer Amplitude von 7 mV rms aufgenommen worden. Zwischen Ende der Polarisation und Impedanzspektrum ist eine Pause von 60 Minuten eingehalten worden, um eine Entladung der Oxidschicht zu gewährleisten. Durch das Aufladungsverhalten des Potentiostatsystems und des Schichtsystems der Proben ist der Frequenzbereich der EIS in Richtung niedriger Frequenzen begrenzt, so dass Schichtdicken an potentiodynamisch anodisierten Proben in der Regel im Einschichtmodell ausgewertet worden sind. Die Proben sind nach Entnahme aus dem Elektrolyten mit bi-distilliertem Wasser abgespült und an Laborluft getrocknet worden, bevor sie mikrostrukturell untersucht worden sind.

Die Berechnung der Korrosionsraten aus der Stromdichte-Potentialkurve im Aktivbereich erfolgt näherungsweise für eine durchtrittskontrollierte Reaktion über die Butler-Volmer-Gleichung: Aus dem Schnittpunkt der Tafelgeraden wird das Korrosionspotential E_{corr} und

die Korrosionsstromdichte i_{corr} bestimmt, mit denen die Korrosionsrate über das Faraday Gesetz und der Polarisationswiderstand R_p über die Stern-Geary-Gleichung berechnet werden [Kaesche 1990].

Liegt das Schutzpotential der Repassivierung als Schnittpunkt der I-U-Kurve aus Hin- und Rückweg bei negativeren Potentialen als das Durchbruchpotential, kann diese Legierung theoretisch anfällig gegen Lochkorrosion sein [Recum 1999], da sich bei der Repassivierung im Potentialbereich zwischen Durchbruchs- und Schutzpotential Löcher erweitern, aber nicht neu bilden können.

Bei der potentiostatischen Impedanzspektroskopie (EIS) über eine Woche Immersionszeit einer mit 1200er SiC-Körnung geschliffenen Probe bei 37° C unter Anwendung von Frequenzen zwischen 100000 Hz und 0,001 Hz mit einer Amplitude von 7 mV rms (root mean square) (Faktor $2\cdot\sqrt{2}$; entspricht etwa 20 mV) am Ruhepotential ist jeweils nach 1, 16, 26, 45, 72 und 168 Stunden ein Impedanzspektrum aufgenommen worden. Blasenbildung oder sehr lange Messzeiten haben im Niederfrequenzbereich teilweise zum Kontaktverlust geführt, so dass diese Werte nicht für die Modellierung herangezogen worden sind. Da die Messung selbst zum Auftragen einer Schicht führen kann, sind parallel Proben als Immersionstest angesetzt worden, die nach 168 Stunden Eintauchzeit mit der EIS vermessen worden sind.

Die Stromdichte-Potential-Beziehung der Titanbasis-Legierungen zeigt ein nichtlineares Verhalten, so dass die eigentliche Messvoraussetzung der Impedanzspektroskopie, ein lineares System, nicht vorliegt. Daher ist es notwendig, in einem quasilinearen Bereich zu arbeiten, in dem die Amplitude des aufgeprägten Sinussignals so klein gewählt wird, dass die Antwort in diesem Bereich ebenfalls sinusförmig ist. Andernfalls schwingt das System auf, was bei der Messung polarisierter Proben durch Aufladungen vorgekommen ist.

Durch die geforderte Zeitinvarianz darf die Untersuchungsdauer nicht zu lange gewählt werden. Die erforderliche Messdauer ermöglicht im günstigen Fall eine Quasi-Konstanz des Verhaltens. Die fehlende Zeitinvarianz macht sich in der Praxis durch die Potentialabweichung vom Ruhepotential während des Messvorgangs bemerkbar und ist bei der Analyse der Systemantwort insbesondere im Niederfrequenzbereich am Ende des Spektrums zu berücksichtigen.

Eine nicht definierbare Fehlerquelle bei den Korrosionsversuchen liegt in der nicht exakt reproduzierbaren Oberfläche. Selbst bei immer gleichen Schleifbedingungen resultiert für Titan-Legierungen durch den niedrigen Elastizitätsmodul eine leichte, allerdings nicht abschätzbare Verformung der Schleifschicht, die werkstoffabhängig ist. Daher wird für die verschiedenen Legierungen eine unterschiedlich große Oberfläche erzeugt, die direkt Einfluss auf die Korrosionsversuche hat. Daraus folgt, dass eine statistische Auswertung der Korrosionsversuche mit Fehlerfortpflanzung eine Genauigkeit vorgeben würde, die bei der gegebenen Anzahl der durchgeführten Versuche nicht gegeben ist.

3.5 Mott-Schottky-Messungen

Mott-Schottky-Messungen sind bei 37 °C an 1200er SiC geschliffenen Proben bei 100 Hz, der höchstmöglichen Frequenz ohne Aufschwingen des nichtlinearen Systems durch

Fermi-pinning, zwischen $-0,8 V_{\text{Eref}}$ bis $+5 V_{\text{Eref}}$ mit $0,1 V$ Schritten durchgeführt worden. Ausgewertet worden ist der lineare Bereich in der Mott-Schottky-Auftragung $1/C^2$ über E . Die Vorbehandlung der Proben hat entweder im Eintauchen in den Elektrolyten über 168 Stunden oder alternativ in einer potentiodynamischen Polarisation mit 1 mV/s von $-0,8 V_{\text{SCE}}$ bis $+4 V_{\text{SCE}}$ bestanden, wodurch jeweils unterschiedliche Schichten aufgebracht worden sind. Die Dreielektrodenzelle ist während der Messung abgedunkelt gewesen, aber nicht lichtdicht.

3.6 Modellierung und Simulation

Die Auswertung der Impedanzspektroskopie erfolgt durch die Nachbildung des physikalischen Systems mit einem Ersatzschaltbild aus elektrischen Bauteilen. Dabei werden Widerstände, Kondensatoren und Spulen seriell oder parallel verschaltet, so dass mit einer Simulation der Übertragungsfunktionen der elektrischen Bauteile eine übereinstimmende Kurve im Nyquist-Diagramm und im Bode-Diagramm mit den experimentellen Messwerten angepasst wird. Die Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens erfolgt durch die Hinzunahme eines Constant-Phase-Elements (CPE). Tabelle 19 zeigt die einstellbaren Parameter der verschiedenen Bauteile. Die Nomenklatur für die Modelle erfolgt über Bindestriche für eine serielle Schaltung und Klammern für eine Parallelschaltung.

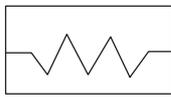
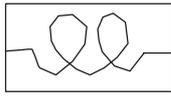
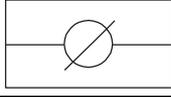
Elektrisches Bauteil	Impedanz	Parameter	Symbol
Widerstand	$Z = R$	R	
Induktivität (Spule)	$Z = j\omega L$	L	
Kapazität (Kondensator)	$Z = 1/j\omega C$	C	
CPE	$Z = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-\alpha}$	$Y_0; \alpha$	

Tabelle 19: Übertragungsfunktionen der Elemente des elektrischen Ersatzschaltbilds

Die Berechnung der Ersatzschaltbilder erfolgt analog der Berechnung elektrischer Gleichstromnetzwerke über die Kirchhoff'schen Gesetze. Die Impedanzwerte werden bei einer Reihenschaltung addiert, bei einer Parallelschaltung werden die Kehrwerte addiert.

Ein Widerstand ist frequenzunabhängig und hat keinen Imaginärteil. Daher kann ein Widerstand im Nyquist-Diagramm auf der x-Achse abgelesen werden und dient als Startwert für die Simulation.

Eine ideale Induktivität verschiebt die Stromantwort im Zeigerdiagramm um $\pi/2$: Mit steigender Frequenz steigt die Impedanz. Die Werte liegen im Nyquist-Diagramm auf der y-Achse unterhalb der x-Achse. Im Bode-Diagramm beträgt die Phasenverschiebung $+90^\circ$. Induktivitäten lassen sich in hohen Frequenzbereichen $>10^3$ Hz messen.

Ein idealer Kondensator verschiebt die Stromantwort im Zeigerdiagramm um $-\pi/2$. Im Gegensatz zur Induktivität sinkt die Impedanz mit steigender Frequenz. Im Nyquist-Diagramm lassen sich die Werte auf der y-Achse oberhalb der x-Achse ablesen. Im Bode-Diagramm resultiert eine Phasenverschiebung von -90° . Kapazitäten können nur im niedrigen Frequenzbereich $<10^4$ Hz gemessen werden. In einem mittleren Frequenzbereich erfolgt bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Induktivität und einer Kapazität eine Beschleunigung des Stroms durch die Kapazität und ein Bremsen des Stroms durch die Induktivität.

Ein CPE-Element lässt sich durch die Wahl der Parameter Y_0 und α als Induktivität oder Kapazität mit allen Übergängen darstellen. Dies vereinfacht die Darstellung nichtidealen Verhaltens. Der Parameter Y_0 ist der Kapazitätswert oder Kehrwert der Induktivität und der Exponent α liegt bei Werten zwischen Null und Eins, was bei der Wahl der Startwerte für die Simulation zu beachten ist. Bei $\alpha = 1$ erhält man das Verhalten einer Kapazität, bei $\alpha = 0$ das Verhalten einer Induktivität.

Eine Kapazität ist als einfacher Plattenkondensator vorstellbar. Die Aufladung des Kondensators zeigt sich in der Phasenverschiebung. Übereinander liegende Oxidschichten oder Grenzschichten bilden die Kondensatorplatten mit einem innen liegenden Dielektrikum. Die Schichtdicke lässt sich bei konstanter Permittivitätszahl nach Gleichung 3.2 als Abstand zwischen den Platten abschätzen:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Die Permittivitätszahl ist abhängig von der Materialart [Cole 1941], von der Kinetik der Elektrodenreaktion [Blackwood 1989] und von der Temperatur [Gamry 1999].

Für das CPE-Element erfolgte die Schichtdickenberechnung nach Hsu [Hsu 2001] (Gleichung 3.3). Aus der Auftragung Betrag Z über die Frequenz wird ω''_{\max} als Frequenz mit dem höchsten Impedanzbetrag abgelesen.

$$C = (Y_0 \cdot \omega''_{\max})^{(\alpha-1)} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Aus der Höhe der Kapazitätswerte erfolgt eine Zuordnung der Kapazitäten zu physikalisch sinnvollen Systembereichen. Dies kann die Helmholtz-Doppelschicht mit wenigen Angström Dicke und einer Kapazität von etwa $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bis $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [Gamry 1999], an Halbleiterschichten auch geringer [Diggle 1973], oder eine breitere Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche sein. Auch eine Schicht aus Reaktionsprodukten ist denkbar.

Für die Modellierung der Schichtdicken muss stets berücksichtigt werden, dass die gemessenen Kapazitätswerte abhängig von der Anregungsspannungsamplitude sind, so dass es sich bei den dünnen Schichten der Oxide auf Titan-Legierungen in der Größenordnung im Nanometerbereich immer nur um Relativmessungen handeln kann, da sowohl der Elektrolyt mit seinen Ladungsgrenzschichten als auch das Gefüge mit den spezifischen elektrischen Eigenschaften (z.B. Halbleitung) abgebildet wird. Für biokompatible Korrosionssysteme mit gering leitenden Elektrolyten ist zur Abgrenzung der Oxidschicht

von Elektrolytladungsschichten eine höhere Spannungsamplitude in der Größenordnung 20 mV (frequenzabhängig) [Kaesche 1990] sinnvoll, da sich das Gefüge konstant verhält, während im Elektrolyt durch die ablaufende Korrosionsreaktion Schwankungen in den elektrischen Eigenschaften vorhanden sind, welche die jeweiligen Messungen beeinflussen würden, so dass nicht zwischen Oxidschicht und Ladungsschicht differenziert werden kann.

Die Modellierungssoftware von Gamry Instruments arbeitet nach dem NLLS-Algorithmus (non-linear-least-squares) oder alternativ dem Simplex-Verfahren. Der NLLS-Algorithmus konvergiert zu einem Wert zwischen zwei Stützstellen, während das Simplex-Verfahren zu einem neuen Wert neben drei Stützstellen konvergiert, was auch Doppelkonvergenz links und rechts der Startwerte zulässt. Daher wird mit dem Simplex-Verfahren zur Ermittlung guter Startwerte begonnen, die mit dem NLLS-Algorithmus auf eine sinnvolle physikalische Bedeutung überprüft werden.

Die Güte der Anpassung in Prozent errechnet sich als eine über den logarithmisch aufgetragenen Frequenzbereich gewichtete durchschnittliche Anpassungsgüte. Die erreichten Abweichungen der Modellierungen betragen zwischen $\pm 3\%$ und $\pm 23\%$, was sehr guten Anpassungsgüten entspricht. Die hohen Abweichungen treten durch zu lange Messzeiten bei Eintaucheffekten auf und würden sich durch Einengung des Frequenzbereichs verringern, was aber nur einen mathematischen Einfluss hätte.

Impedanzspektroskopische Messungen werden von äußeren Magnetfeldern im Labor beeinflusst. Es treten Phasenverschiebungen im Hochfrequenzbereich der EIS auf, die als Einfluss des Potentiostaten und der Referenzelektrode durch zwei Hauptpunkte minimiert worden sind: Der Messwiderstand des Stromamplifiers des Potentiostaten, der dem Widerstand zwischen Probe und Haber-Luggin-Kapillare entspricht, ist im Hochfrequenzbereich unter in Kaufnahme von Ungenauigkeiten im Niederfrequenzbereich nach Kendig [Kendig 1984] angepasst worden. Zweitens ist nach Mansfeld [Mansfeld 1988] ohne nennenswerten Einfluss ein kapazitiv ($0,1 \mu\text{F}$) gekoppelter Pt-Draht parallel zur Haber-Luggin-Kapillare geschaltet worden, um den Widerstand und die Kapazität der Spitze der Referenzelektrode auszuschalten. Dennoch hat sich ein nicht zu eliminierender induktiver Blindwiderstand als Messeinfluss gezeigt, der neben äußeren Laboreinflüssen typisch für eine niedrige Leitfähigkeit sowohl des Elektrolyten durch die relativ niedrige Leitfähigkeit im Vergleich zu üblichen Testelektrolyten für Korrosionsmessungen ist als auch für die verwendeten Legierungen mit niedrig leitenden Titanoxidschichten [Kurzweil 1990].

Zur Berücksichtigung dieses Messeinflusses wird in die Modellierung des Korrosionssystems ein induktiver Blindwiderstand als Widerstandsoperator eingeführt, d.h. eine Parallelschaltung aus einem Widerstand und einer Induktivität (Bild 13a).

Für den Leitwertoperator werden nach den Kirchhoff'schen Regeln für eine Parallelschaltung die Kehrwerte der Einzelimpedanzen addiert (Gleichung 3.4 und 3.5), für die Gesamtimpedanz einer Serienschaltung die Impedanzeinzelwerte.

$$\frac{1}{Z_{ges}} = \frac{1}{Z_{R1}} + \frac{1}{Z_{R2} + Z_L} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{ges} &= \frac{Z_{R1} + (Z_{R2} + Z_L)}{Z_{R1}(Z_{R2} + Z_L)} = \frac{R_1 + (R_2 + j\omega L)}{R_1(R_2 + j\omega L)} \\
 &= \dots = \frac{R_1^2 R_2 + R_1 R_2^2 + R_1 \omega^2 L^2}{R_1^2 R_2^2 + R_1^2 \omega^2 L^2} + j \frac{R_1^2 \omega L}{R_1^2 R_2^2 + R_1^2 \omega^2 L^2}
 \end{aligned}$$

Gleichung 3.5

Der Real- und Imaginärteil lässt sich für die Darstellung im Bode-Diagramm umrechnen (Gleichung 3.6 und 3.7).

$$\varphi = \arctan \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2} \quad \text{Gleichung 3.7}$$

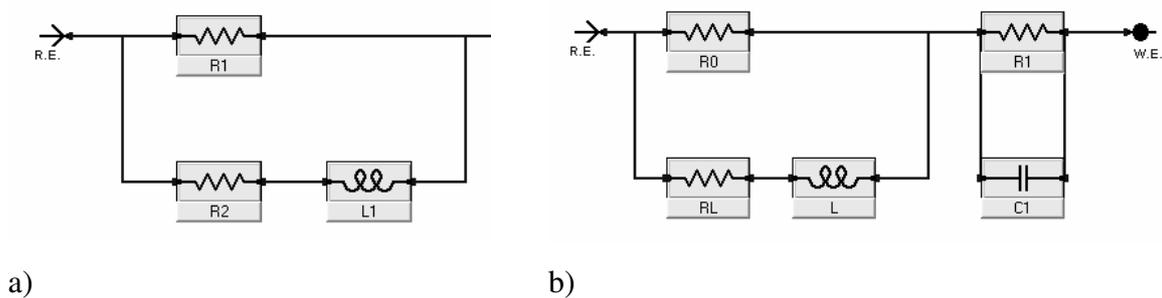


Bild 13: Elektrische Ersatzschaltbilder: a) Parallelschaltung des induktiven Blindwiderstands, b) Einschichtmodell (RRL)-(RC) (R.E.: Referenzelektrode, W.E.: Ableitung der Arbeitselektrode)

Tabelle 20 zeigt frequenzabhängig für typische Parameter der Modellierung den additiven Einfluss des induktiven Blindwiderstands auf die Anpassung der komplexen Gesamtimpedanz des Korrosionssystems (Bild 14 schematisch).

Für typische Größenordnungen der Widerstände und der Induktivität hat sich ein nennenswerter Einfluss auf den komplexen Anteil der Impedanzen bei Frequenzen ab 10^3 Hz (Tabelle 20) gezeigt. Im Nyquist-Diagramm überwiegen größenordnungsmäßig die Anteile des Korrosionssystems, so dass der Induktivitätseinfluss nur bei Werten nahe dem Ursprung zum Tragen kommt, in welchem die Kapazitätswerte durch Kurzschließen der Kapazität bei hohen Frequenzen physikalisch bedingt niedrige Werte besitzen. Die Phasenverschiebung des induktiven Blindwiderstands wird im Wesentlichen durch den Wert der Induktivität bestimmt. Die Werte für die Widerstände haben einen geringen Einfluss. Der additive induktive Beitrag durch den Blindwiderstand auf das von komplexer Seite betrachtete kapazitive Korrosionssystem kann daher im Mittel- und Niederfrequenzbereich kleiner 1000 Hz vernachlässigt werden.

Frequenz [Hz]	Re Z [$\Omega \text{ cm}^2$]	Im Z [$\Omega \text{ cm}^2$]	Phasenverschiebung [$^\circ$]	Betrag Z [$\Omega \text{ cm}^2$]
10^{-3}	1,1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,0	1,1
10^{-2}	1,1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,0	1,1
10^{-1}	1,1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,0	1,1
10^0	1,1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,0	1,1
10^1	1,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	1,1
10^2	1,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,5	1,1
10^3	1,1	$9,9 \cdot 10^{-2}$	5,2	1,1
10^4	0,6	$5,0 \cdot 10^{-1}$	39,8	0,8
10^5	0,1	$9,9 \cdot 10^{-2}$	42,0	0,1

Tabelle 20: Einfluss des induktiven Blindwiderstands auf die EIS-Messung mit dem bestimmenden Einfluss durch L schematisch ($R_1 = 10 \Omega \text{ cm}^2$; $R_2 = 1 \Omega \text{ cm}^2$; $L = 10^{-4} \text{ H}$)

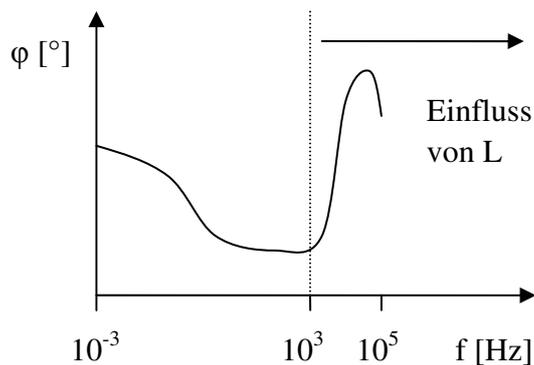


Bild 14: Einfluss des induktiven Blindwiderstands auf die EIS-Messung mit dem bestimmenden Einfluss durch L schematisch ($R_1 = 10 \Omega \text{ cm}^2$; $R_2 = 1 \Omega \text{ cm}^2$; $L = 10^{-4} \text{ H}$)

Würde das Impedanzspektrum zwischen 10^3 Hz und 10^{-3} Hz aufgenommen werden, würde der Messimpuls nicht bis in die Substratschicht reichen, so dass das Korrosionssystem je nach Schichtdicke manchmal nicht vollständig erfasst werden würde. Daher wäre eine Modellierung nicht aussagefähig, da die Oxidschicht nicht vollständig in ihrer Tiefe erfasst werden würde. Ein systematischer Vergleich der Legierungen wäre schwierig. Erste eigene Versuche an Reintitan mit Frequenzen zwischen 10^3 Hz und 10^{-3} Hz haben beispielsweise eine stark reduzierte Anpassungsgüte bei der Simulation ohne induktiven Blindwiderstand von in der Regel über 20 % Abweichung gezeigt. Eine Modellierung mit induktivem Blindwiderstand und Frequenzen zwischen 10^5 Hz und 10^{-3} Hz dagegen ermöglicht eine sehr hohe Anpassungsgüte von sehr geringen 3 % Abweichung.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zum Vergleich biokompatibler Titan-Legierungen werden in der Reihe von α - zu β -Phase Reintitan (α), Ti-35Zr-10Nb als β -Legierung [Cahn 1996] mit einem Rest α -Phase an den Korngrenzen und Ti-45Nb als reine β -Legierung betrachtet. Der Niobgehalt steigt von nominell 0 Gew.-% bei Reintitan über 10 Gew.-% bei Ti-35Zr-10Nb zu 45 Gew.-% bei Ti-45Nb.

4.1 Reintitan

Zur Einordnung der Versuchsergebnisse ist zunächst das Ausgangsgefüge mit Zusammensetzung und Mikrostruktur charakterisiert worden.

4.1.1 Werkstoffcharakterisierung

Für technisches Titan cp2 (commercially pure grade 2) ist die Zusammensetzung nach ISO Norm [ISO 5832-2 2000] standardisiert (Tabelle 17). Im Vergleich zu anderen verfügbaren Reinheitsgraden cp1, cp3 und cp4 ist der Sauerstoff- und Eisengehalt auf ein mittleres Maß eingestellt. Sauerstoff erhöht sehr stark die Festigkeit auf Kosten der Duktilität. Eisen wird als Verunreinigung während des Verarbeitungsprozesses eingebracht und würde bei höheren Gehalten die β -Phase stabilisieren. Cp2-Titan wird in der Regel für Laborversuche eingesetzt, da es als Stange erhältlich und leicht span- und umformbar ist, während in der Praxis für künstliche Gelenke aus Kostengründen das cp4-Titan mit höheren Sauerstoff- und Eisengehalten verwendet wird [ISO 5832-2 2000].

Vor den Korrosionsversuchen ist das Ausgangsgefüge der Titan-Legierungen zunächst anhand von Schliffbildern licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht worden (Bild 15). Licht- und rasterelektronenmikroskopisch zeigt sich in Querrichtung zur Stabachse ein bis an den Rand der Probe homogenes feinkristallines Gefüge mit einer mittleren linearen Korngröße von 15 μm . Zwillinge oder Gleitlinien oder eine Ziehrichtung der Kristallite sind nicht erkennbar. Die Probe längs der Stabachse ist von ausgeprägten gebogenen Linien, vermutlich Gleitlinien, in allen Richtungen durchzogen, was sich im REM als Querlinien zur feinen Rillenstruktur durch die Ätzung zeigt. Eine Ziehachse der Körner ist nicht zu erkennen. Sowohl am Rand der Längsprobe im Lichtmikroskop als auch im REM zeigen sich wenige eventuelle Verformungszwillinge mit dünnen, am Ende spitz zulaufenden Zwillingen und vielleicht Rekristallisationszwillinge in Körnern mit geraden Korngrenzen. Zur Darstellung des Gefüges ist in Querrichtung eine sehr viel stärkere Ätzung notwendig als in Längsrichtung, was als Ätzstufen auf der Probe sichtbar ist.

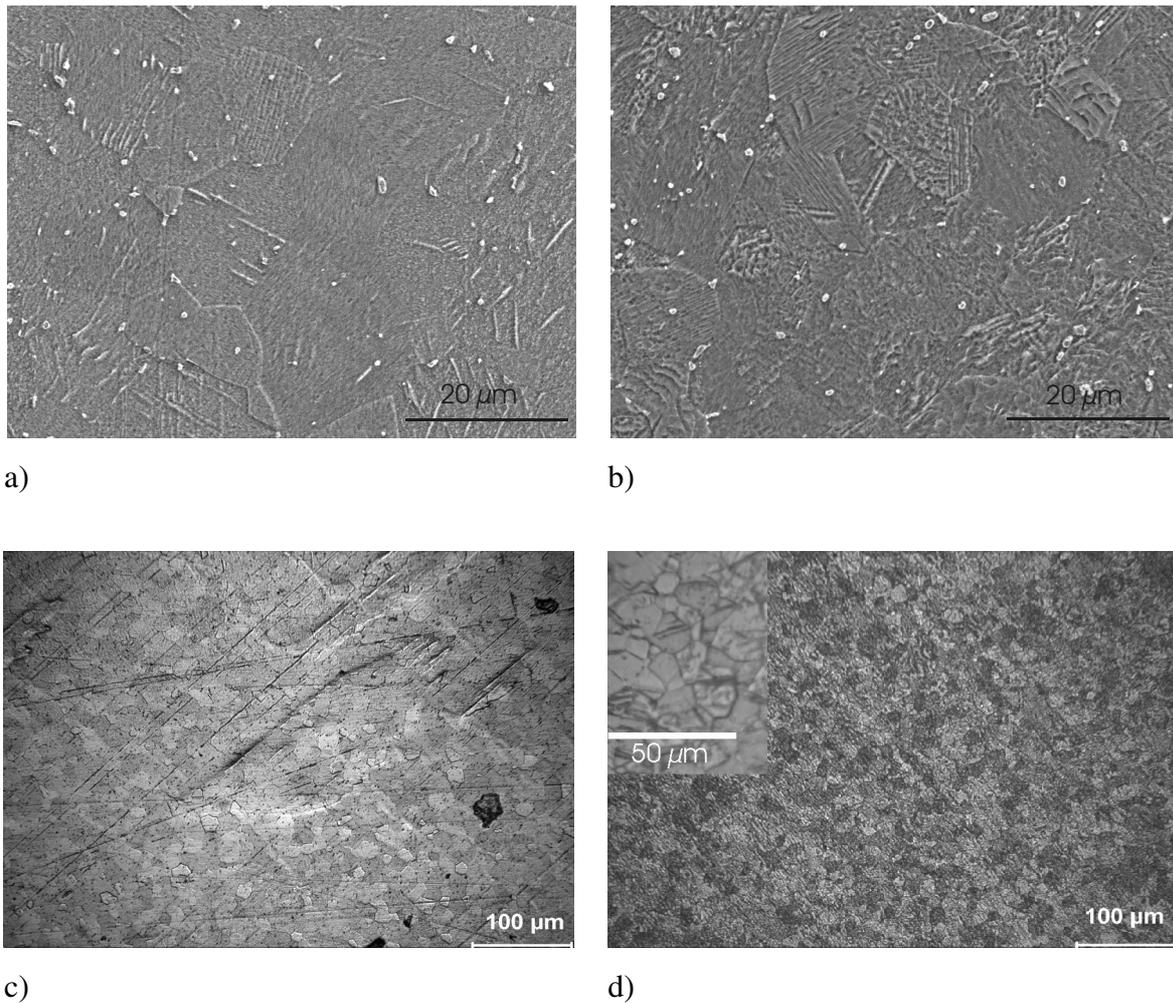


Bild 15: Gefüge einer Ti-cp2-Legierung (REM: a/b; Lichtmikroskopie: c/d) in Quer- (a/c) und Längsrichtung (b/d) zur Stabachse

Die Röntgendiffraktogramme bei einer erfassten Tiefe von 5 µm Eindringtiefe des Röntgenstrahls zeigen sowohl in Längs- als auch in Querrichtung zur Stabachse die α -Phase. Abweichungen der Intensitätswerte zu den Werten der ASTM-Kartei, Referenznummer 05-0682 [ASTM 1953], betragen in Querrichtung zur Stabachse zwischen -75 % und +317 %, längs zur Stabachse zwischen -75 % bis +235 %, worin sich eine ausgeprägte Textur widerspiegelt. Eine positive Verschiebung der 2θ -Winkel zeigt sich in Querrichtung für die Reflexe (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004) und (202), in Längsrichtung für (100), (002), (101), (102) und (202), in negativer Richtung in Querrichtung für (200), in Längsrichtung für (110), (103), (200), (112), (201) und (004).

Der Vergleich der 2θ -Werte in beiden Richtungen mit den entsprechenden Intensitäten zeigt eine ausgeprägte Textur [Tenckhoff 1980]. In den Schlibfbildern ist kaum Zwillingsbildung zu erkennen, so dass die röntgenographisch festgestellte Textur vermutlich auf einer Verformungstextur mit Gleitlinien (Bild 15) beruht.

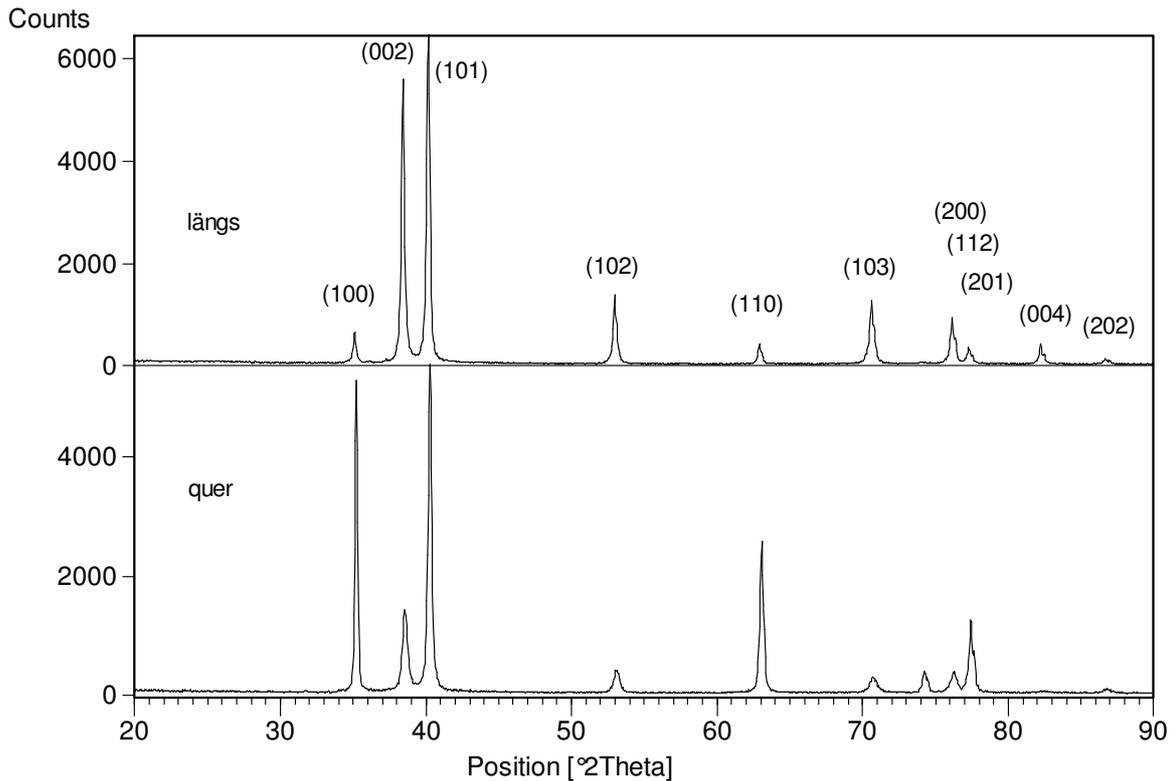


Bild 16: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ti-cp2 in Längs- und Querrichtung zur Stabachse mit Peaks der α -Phase

Die Proben für die Korrosionsversuche sind immer in der Querrichtung zur Stabachse mit einer Funkenerosionssäge aus dem Stab getrennt worden, so dass Bereiche mit vergleichbarer Textur zum Einsatz gekommen sind.

4.1.2 Korrosionsverhalten

Bei Korrosionssystemen handelt es sich in der Regel um nichtlineare Systeme. Abweichungen vom Gleichgewichtszustand zeigen nur im quasilinearen Bereich lineare Antworten, so dass die Versuchsbedingungen aus der Literatur oft nicht exakt genug bekannt und häufig nicht auf andere Laborsysteme übertragbar sind. Daher sind die Kernversuche dieser Arbeit jeweils unter gleichen Bedingungen wiederholt worden, auch wenn sie für Reintitan in der Literatur bereits teilweise vorhanden sind.

4.1.2.1 Immersionstests

Zum Vergleich mit dem Pan-Modell [Pan 1996a] ist für Reintitan zur Einordnung der Farbänderungen der Titan-Legierungen während der Korrosionstests ein Immersionstest als Dunkelkammerversuch durchgeführt worden. Reintitanproben sind in PBS-Lösung und in PBS-Lösung mit einem 0,1 M Zusatz an Wasserstoffperoxid unter Lichtausschluss

eingetaucht und auf Farbveränderungen geprüft worden. Bis zu 120 Tagen Immersionszeit zeigten sich sowohl in PBS als auch in PBS mit 0,1 M H_2O_2 keine Farbänderungen. Die Proben sind Grau-metallisch wie im geschliffenen Zustand. Unter gleichen Versuchsbedingungen außer der Sauerstoffentfernung aus dem Elektrolyten mit Stickstoff unbekannter Reinheit anstatt Argon 4.8 werden die Proben bei Pan [Pan 1996b] nach 28 Tagen in PBS Gelb, in PBS + H_2O_2 Blau. Dies konnte hier nicht bestätigt werden, weder unter Tageslicht noch im Dunkelkammerversuch entsprechend der Untersuchungen von Pan.

Für Titan-Legierungen resultiert die Probenfarbe im Wesentlichen aus Interferenzeffekten durch unterschiedliche Oxidschichtstärken und Porosität [Pan 1998], aus nichtstöchiometrischen Oxidschichten durch Verunreinigungen mit Dotierungen durch Fremdatome [Holleman 1985] oder durch die Farbe der Titanoxide unterschiedlicher Stöchiometrie an der Oberfläche [Pourbaix 1974]. Schichtdickenmessungen an Reintitanproben von Pan mit Dicken von etwa 60 nm machen die beobachtete blaue Probenfarbe als Interferenzeffekt wahrscheinlich. Die natürliche Oxidschicht („Native Oxide“) auf Reintitan wird mit Schichtdicken von 4 nm bis 6 nm angegeben [Ask 1990, Wieland 1999, Ask 1988], so dass für diese Schicht aufgrund der Wellenlänge des sichtbaren Lichts von 390 nm (UV) bis 770 nm (IR) kein Interferenzeffekt wahrscheinlich ist. Treten dagegen farbige Schichten wie bei den Messungen von Pan [Pan 1996b] auf, so kann es sich nur um dickere Schichten handeln, nicht um ein „Native Oxide“, welches optisch Grau-metallisch bleibt.

Bei elektrochemischen Korrosionsmessungen verändern selbst kleine elektrische Messsignale die Titanproben, was die Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen Versuchsständen mit unterschiedlichen Systemwiderständen etc. unter Umständen erheblich stört. Auch der Vergleich älterer mit neuerer Messtechnik gelingt nicht. Die meisten Untersuchungen über Titan-Legierungen stammen aus den 80er Jahren [Blackwood 1989, Bomberger 1985, Breme 1989, Donarchie 1988, Ferrer 1986, Froes 1985, Kader 1981, Kear 1986, Kendig 1984, Kurzweil 1990, Kung 1977, Lausmaa 1989, Macdonald 1987, Mansfeld 1988, Morrison 1980, Tengvall 1989a/b, Thomae 1990, Zitter 1987]. Aufgrund der heute stark verbesserten Messtechnik müssen wie bei den diskutierten Farbänderungen die alten Ergebnisse neu bewertet werden. Insbesondere gilt dies für die Fälle, wo sich aus der Praxis eine Diskrepanz zwischen Praxis und Labor gezeigt hat wie bei der Anwendung von Titan-Legierungen als biokompatible Werkstoffe [Zitter 1991, Windler 2003].

4.1.2.2 Freies Korrosionspotential

Messungen des freien Korrosionspotentials im unbeeinflussten Korrosionssystem erlauben Rückschlüsse auf den Übergang der Ionen in den Elektrolyten. Die Ladungstrennung durch das Potential zwischen Titan-Legierung und Elektrolyt erfolgt aufgrund der Widerstände, die die Phasengrenzfläche mit Ladungs- und Stoffgradienten aufbaut. Je positiver das Potential, umso beständiger ist der passivierbare Werkstoff in oxidierender Umgebung, da das Elektrolytpotential näher an den passiven Werkstoffpotentialen liegt.

Für Reintitan ist der Verlauf des freien Korrosionspotentials über etwa 14 Tage aufgenommen worden. Aufgrund der Gasblasenbildung im Elektrolyten ist es notwendig gewesen, die Messung zwischenzeitlich zu unterbrechen, so dass in der

Ruhepotentialkurve (Bild 17) nur repräsentative Messwerte nach dem Einschwingen des freien Potentials ausgewählt worden sind. Die Messwertschwankungen im eingeschwungenen Zustand betragen etwa $\pm 0,5$ mV.

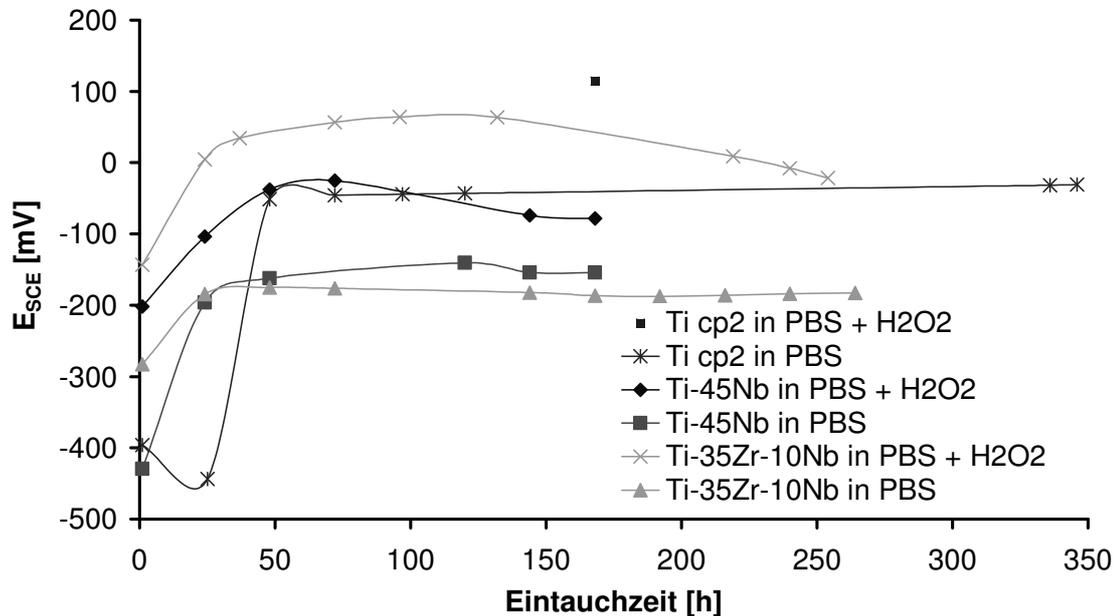


Bild 17: Freie Korrosionspotentiale geschliffener Proben (1200 er SiC-Papier) in PBS und PBS mit 0,1 M H_2O_2 Zusatz bei 37 °C über 14 Tage (Messwerte jeweils im eingeschwungenen Zustand). Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden im jeweiligen Kapitel diskutiert.

Nach dem Eintauchen der frisch geschliffenen Titan-Probe in den PBS-Elektrolyten zeigt sich zunächst für 25 Stunden als Eintaucheffekt eine Abnahme des freien Korrosionspotentials von -393 mV_{SCE} auf -443 mV_{SCE}, was als Abbau des „Native Oxide“ und Einschwingen des Korrosionssystems gedeutet werden kann. Das amorphe „Native Oxide“ [Lausmaa 1989] wird in die kristalline Rutilsschicht umgebaut. Zwischen 25 und 48 Stunden erfolgt das Einschwingen in das lineare Verhalten ($y = 0,0533 x - 49,531$; $R^2 = 0,9988$) des instationären Systems Ti / PBS. Es erfolgt der Aufbau der in PBS-Lösung stabilen Passivschicht, so dass das freie Korrosionspotential ab 72 Stunden Eintauchzeit linear mit der Zeit steigt. Die Leitfähigkeit von Titandioxid beträgt $1,2 \cdot 10^{10}$ $\mu\Omega$ cm (800 °C) [Lide 2000] im Vergleich zu 80 $\mu\Omega$ cm (300 K) für rekristallisiertes Reintitan [Herzog 1981], so dass durch das Dickenwachstum der schlecht leitenden Schicht der Widerstand der Arbeitselektrode steigt, so dass das Potential positiver werden muss. Über 10 Tage steigt das Potential um $+16$ mV.

Anhand dieser Messung des freien Korrosionspotentials wird bezüglich der Kinetik der Korrosionsreaktion der Stellenwert von Langzeitversuchen mit Messzeiten länger als drei Tagen deutlich. Schlüsse können nur gezogen werden, wenn entweder über die Zeit oder über ein aufgeprägtes Potential eine treibende Kraft für eine signifikante Korrosionsreaktion aufgebracht wird. Es stellt sich die Frage, ob im Anwendungsfall die Aktivierungsenergie beim Ruhepotential überwunden werden kann und ob die üblicherweise durchgeführten DC und AC Laborversuche mit Überwinden der Kinetik

durch aufgebrachte Potentiale repräsentativ sind. In den selbst durchgeführten Polarisationsversuchen und in den Mott-Schottky-Messungen wird ein Potential aufgebracht, in den Immersionstests und in den impedanzspektroskopischen Messungen wird gewartet. Teilweise sind zum Vergleich der Kinetik bereits polarisierte Proben am Ruhepotential untersucht worden. Der Vergleich der Ruhepotentiale jeweils vor den EIS-Messungen zu den Messungen des freien Korrosionspotentials zeigt hohe Abweichungen bis zu +108 mV, so dass Messeffekte nicht zu vernachlässigen sind und in die Auswertung einbezogen werden müssen.

4.1.2.3 Polarisation

In PBS-Lösung zeigt Reintitan in der potentiodynamischen Polarisationsmessung ein typisches Passivierungsverhalten mit spontaner Passivierung ohne ausgeprägten Aktiv- / Passivübergang. Als Schadensmechanismus zeigt sich Spaltkorrosion mit sehr hohen Durchbruchpotentialen als Spaltkorrosions- bzw. Lochkorrosionspotential (helle Kurve in Bild 18). zur Aktivierung der Oberfläche beginnt Die Polarisation im kathodischen Bereich und zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung bei Potentialen $> -0,8 V_{SCE}$. Im Aktivbereich zeigt sich in der Evans-Betrachtung durch die Steigung des kathodischen bzw. anodischen Asts eine kathodische Kontrolle der Korrosionsreaktion. Die Korrosionsreaktion wird durch eine elektrolytseitige Diffusionshemmung kontrolliert, was besonders in biokompatiblen Korrosionssystemen durch dicke Grenzschichten [Piltz 1966] mit hohen Konzentrationsgradienten einen wirksamen Korrosionsschutz darstellt. Nach dem Aktivbereich folgen zwei Passivierungsstufen bis zu sehr hohen Potentialen von über $+9 V_{SCE}$, was der außerordentlich hohen Korrosionsbeständigkeit von α -Titan entspricht, vergleichbar mit höchstlegierten Stählen oder Nickelbasis-Legierungen. Ab Potentialen von $+2,4 V_{SCE}$ wird die Reaktion des Elektrolyten mit vermutlicher Wasseroxidation zu Wasserstoffperoxid [Pourbaix 1974] und einem freiwerdenden Reduktionspotential maßgebend, was zum Anstieg der Stromdichte und zum Auftreten der zweiten Passivierungsstufe führt.

Der Korrosionsschaden beginnt plötzlich mit einem Knick in der Passivierungskurve, was einem Spaltkorrosionsmechanismus entspricht, der sich visuell auf der Probe mit Löchern vom Rand beginnend (Bild 19) zeigt. Die EDAX-Analyse des Korrosionsprodukts zeigt neben Titan Bestandteile des Elektrolyten (Cl, P, Na, K), die mit Titanionen schwer lösliche Salze bilden, die der weißen Farbe des Korrosionsprodukts entsprechen. Die festgestellte hohe Aufladung der Korrosionsprodukte im REM bei hohen Auflösungen spricht sowohl für Salze als auch für massive Oxide mit wesentlich dickeren Dimensionen als das „Native Oxide“ und mit Permittivitätszahlen weit unter 80 (d.h. nicht Rutil). Laut EIS-Analyse, wie später gezeigt (Bild 21), bewegen sich die Schichten näherungsweise in einer Dicke von unter 100 nm, so dass die weißen Korrosionsprodukte vermutlich hauptsächlich aus schwer löslichen Salzen bestehen. Sichtbare Oxidpartikel mit entsprechender Aufladung wären größer.

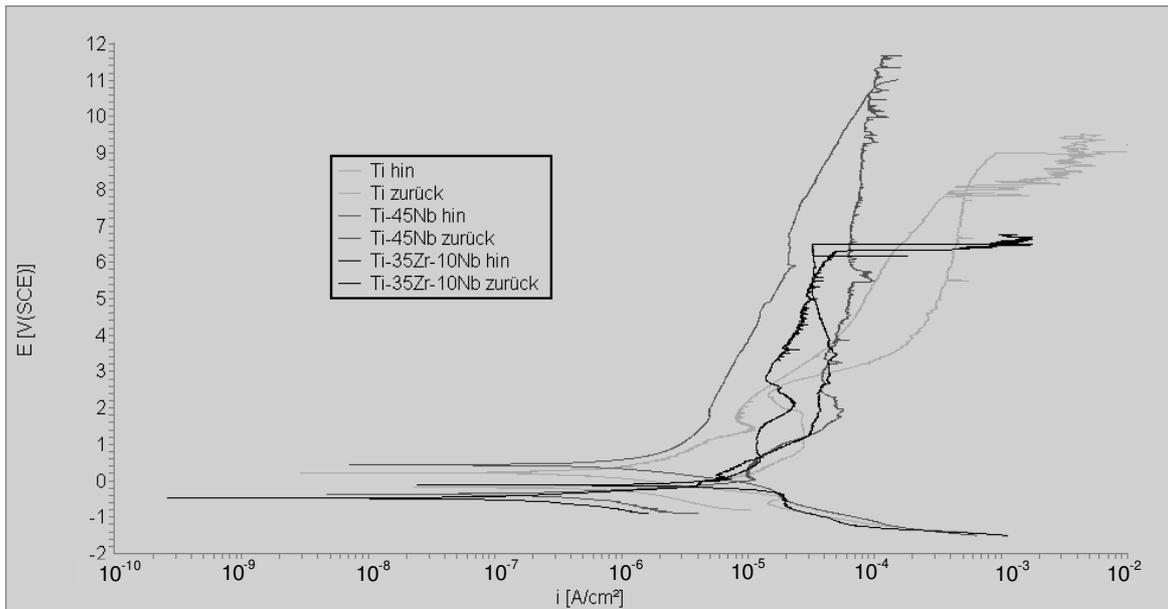


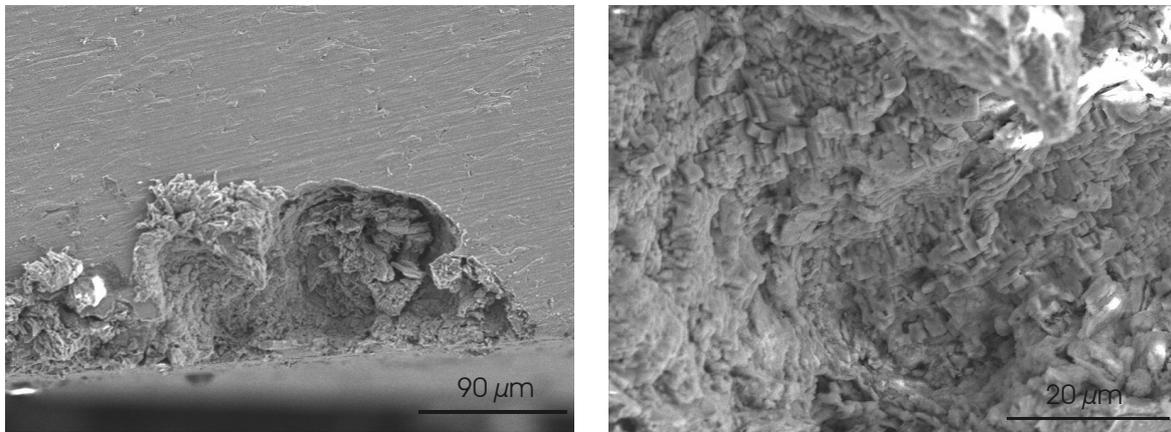
Bild 18: Potentiodynamische Polarisation für Reintitan, Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb in PBS mit Passivierungs- und Repassivierungsverhalten (Scanrate 1 mV/s, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben)

Spontane Repassivierung ist bis zum Schutzpotential von +8 V_{SCE} möglich. Das Schutzpotential aus der Repassivierungsmessung liegt bei negativeren Potentialen als das Durchbruchpotential, so dass diese Legierung theoretisch anfällig gegen Lochkorrosion sein kann [Recum 1999], wie es auch bei den Versuchen festgestellt worden ist. Bei der Repassivierung können sich im Potentialbereich zwischen Durchbruchs- und Schutzpotential Löcher erweitern, aber nicht neu bilden, so dass auch ohne aufgeprägtes äußeres Potential durch hohe natürliche Potentiale mit entsprechendem Oxidationspotential wie einer Ansäuerung im Spalt ein Versagen des Bauteils durch Spaltkorrosion theoretisch möglich ist. Das Korrosionspotential der Repassivierung liegt, durch das Schichtwachstum im instationären System während der Polarisationszeit bedingt, bei positiveren Potentialen als bei der Polarisation in anodischer Richtung.

Die Probenfarbe wechselt von Grau-metallisch bei -0,8 V_{SCE} bis zu +2 V_{SCE}, zu Gelb bis +8 V_{SCE} und weiter zu Violett bis +10,3 V_{SCE} am Korrosionsschaden. Nach der Repassivierung bis weit in den kathodischen Bereich bei -1,5 V_{SCE} sieht die Probe Violett aus mit weißen Spuren des Korrosionsprodukts. Diese Farbverläufe stimmen mit der partiellen Beschreibung von Pan [Pan 1994] überein, der bis zu Potentialen von +0,8 V_{SCE} bei einer niedrigeren Scanrate von 0,17 mV/s, aber feiner geschliffener Probe (2400er Körnung) und niedrigerer Temperatur, eine durchsichtige Schicht oder einen leicht gelben Farbschimmer auf der Probe gefunden hat. Unterschiede lassen sich aus der Versuchsdurchführung erklären.

Die Probenfarben treten aufgrund der notwendigen Wechselwirkung der sichtbaren Lichtwelle mit der Oxidschicht erst ab einer Schichtdicke von über 100 nm auf, so dass das „Native Oxide“ (≈ 5 nm) mit dem Auge nicht sichtbar ist und die geschliffene Probe Silbergrau entsprechend elementarem Titan erscheint. Die gelbe Farbe entspricht hydratisiertem Peroxid TiO₃·2 H₂O, die violette Farbe dem Ti₂O₃ bzw. unter Wasseraufnahme dem Titanhydroxid Ti(OH)₃, was jeweils einer Reduktion des Peroxids

mit Oxidationszahlen von +IV zu +III entspricht, die durch die Potentialaufgabe und gleichzeitige Wasseroxidation zu Wasserstoffperoxid ermöglicht wird.



a)

b)

Bild 19: Spaltkorrosion mit Loch nach potentiodynamischer Polarisation an Reintitan in PBS-Lösung (Scanrate 1 mV/s bis +9,63 V_{SCE}, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben, REM): a) Probenrand (oberer Bildteil) an Einbettung (unterer Bildteil), b) Lochrand

Kennwert	Einheit	Ti	s	Ti-45Nb	s	Ti-35Zr-10Nb	s
i_{corr}	[A/cm ²]	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
E_{corr}	[V _{SCE}]	-0,31	0,10	-0,45	0,03	-0,51	0,12
i_{crit}	[A/cm ²]	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
E_{crit}	[V _{SCE}]	0,12	0,07	-0,04	0,08	-0,14	0,16
i_{pRd1}	[A/cm ²]	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
E_{D1}	[V _{SCE}]	2,37	0,12	0,92	0,19	0,16	0,15
i_{pRd2}	[A/cm ²]	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
E_{D2}	[V _{SCE}]	9,63	0,91	11,61	0,02	6,53	0,29
E_{prot}	[V _{SCE}]	8,04		10,74		5,54	
β_{A}	[V/Dekade]	0,172	0,019	0,157	0,023	0,153	0,051
β_{C}	[V/Dekade]	-0,431	0,169	-0,306	0,094	-0,222	0,140
KR	[mm/a]	31,5	31,1	20,0	18,1	6,5	3,9
R_{p}	[Ω cm ²]	$4,6 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^5$

Tabelle 21: Korrosionskennwerte aus potentiodynamischer Polarisation für Reintitan, Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb in PBS (Scanrate 1 mV/s, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Probe, s: Standardabweichung der Stichprobe)

Aus der potentiodynamischen Polarisation lassen sich die Korrosionskennwerte (Tabelle 21), der Polarisationswiderstand und die Korrosionsrate berechnen. Die Korrosionsraten und Polarisationswiderstände in PBS zeigen Werte, die vergleichbar mit höchstlegierten Edelstählen sind.

Die passive Reststromdichte mit $8,2 \cdot 10^{-6}$ A/cm² ist vergleichbar mit Messungen von Pan [Pan 1994], der eine passive Reststromdichte von $1 \cdot 10^{-6}$ A/cm² für eine 2400er geschliffene Probe bei 25 °C in PBS bei einer Scanrate von $\approx 0,17$ mV/s angibt. Eine feiner geschliffene Oberfläche, die niedrigere Temperatur und eine langsamere Scanrate verschieben die passiven Reststromdichten zu niedrigeren Werten, so dass die Abweichungen zu den eigenen Messungen hierdurch begründet sind.

Die im Vergleich zur DIN EN ISO 10271 [DIN EN ISO 10271 1999] gemessenen Einflussfaktoren auf die Korrosionsraten in PBS sind in Tabelle 22 dargestellt.

Einflussart	Korrosionsraten im Vergleich	Faktor
Oberflächenrauigkeit	geschliffen 1200 er SiC zu poliert 1 µm Al ₂ O ₃	-5
Scangeschwindigkeit	1 mV/s zu 0,2 mV/s	-30
Niobgehalt	Ti cp2 zu Ti-45Nb	-1,5
Zirkoniumgehalt	Ti cp2 zu Ti-35Zr-10Nb	-5
0,1 M H ₂ O ₂ -Zusatz	PBS zu PBS + 0,1 M H ₂ O ₂	+10
IR-Kompensation	ohne zu mit IR-Kompensation	+2

Tabelle 22: Einflussfaktoren auf die in Anlehnung an DIN EN ISO 10271 [DIN EN ISO 10271 1999] gemessenen Korrosionsraten in PBS

Aus dem 1. Faradayschen Gesetz ($d = (QM)/(nFpA)$) unter der Annahme genügend niedriger Überspannungen lassen sich durch Integration der Polarisationskurve im Passivbereich Schichtdicken berechnen. Als besondere Annahmen sind gleichmäßige Korrosion, ein durchschnittlicher Elektronenübergang von $n = 4$ und die Rauigkeit mit dem Faktor 2 zur geometrischen Oberfläche berücksichtigt worden [Lide 2000, Stauch 1990]. Bild 20 und Bild 21 zeigen die unter den getroffenen Annahmen näherungsweise berechneten Schichtdicken aus der Polarisationskurve im Vergleich zu den EIS-Modellauswertungen im Ein- und Zweischichtmodell jeweils bei gleichmäßiger Korrosion. Es handelt sich um Tendenzwerte, die einen Vergleich der Korrosionssysteme erlauben.

Das Einschichtmodell bildet im Wesentlichen das Schichtwachstum ab, wie es auch bei der Berechnung der Schichtdicken aus den Polarisationskurven erfolgt. Im Vergleich zum Einschichtmodell zeigen sich im Zweischichtmodell die Vorgänge durch Schichtumbildungen stärker, welche die elektrischen (Halbleiter-) Eigenschaften verändern.

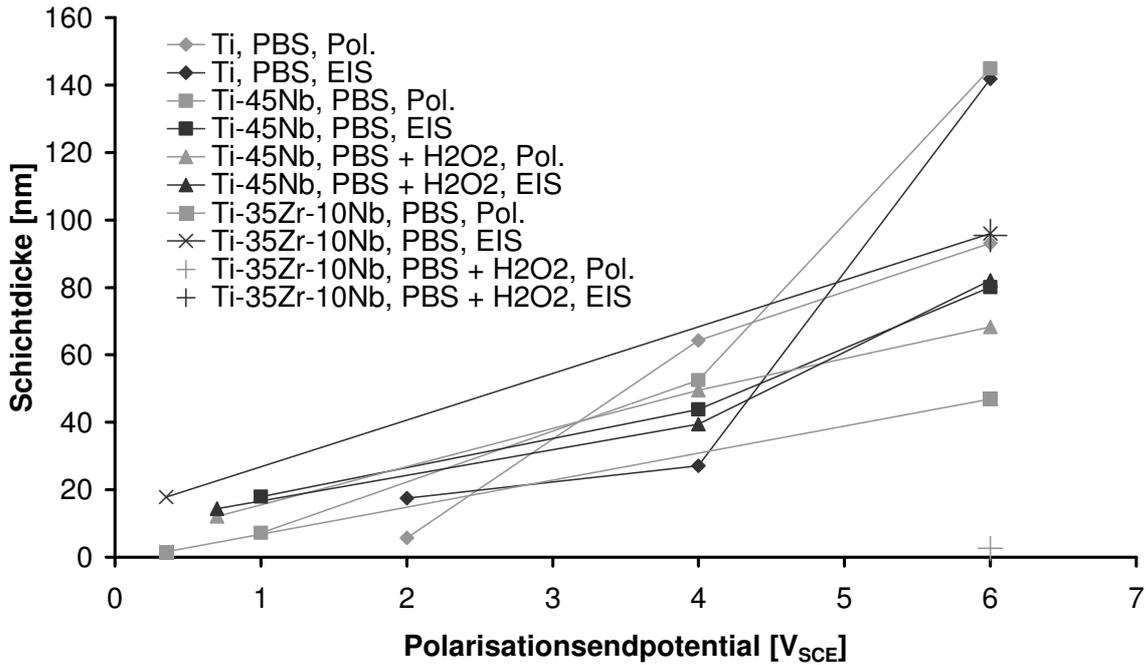


Bild 20: Schichtdicken im Einschichtmodell, näherungsweise berechnet aus Polarisationkurven (Pol.) und EIS-Messungen unter der Annahme $\epsilon_r = \text{const}$ (37°C , 1200er SiC geschliffene Proben, Scanrate 1 mV/s, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{DC} am Polarisationsendpotential); Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

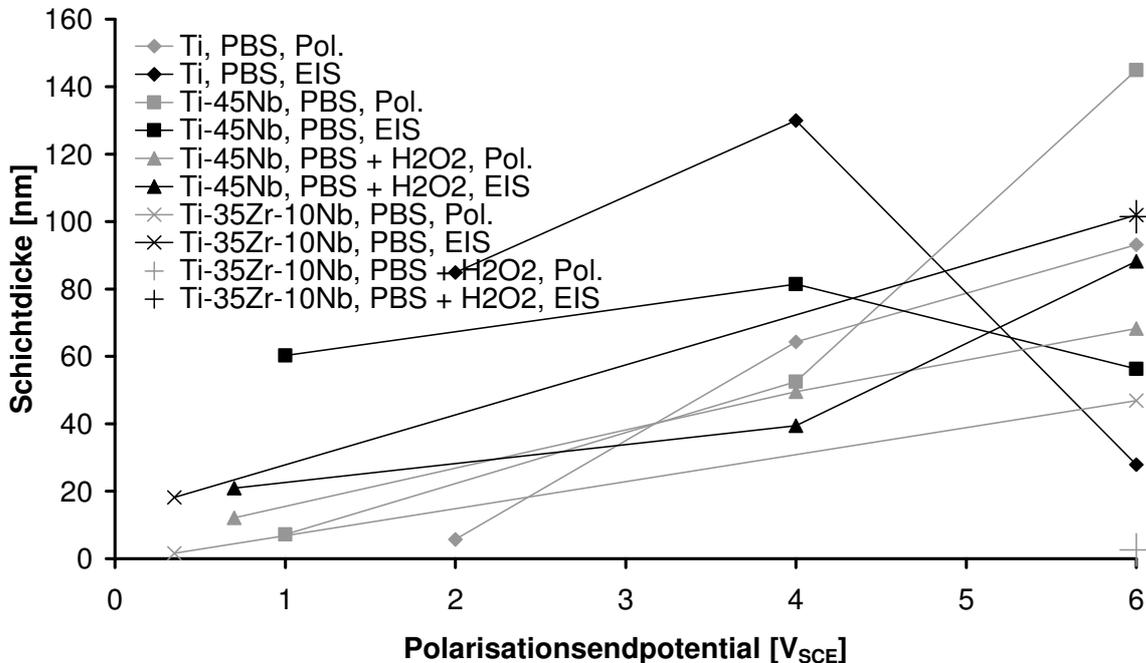


Bild 21: Schichtdicken im Zweischichtmodell, näherungsweise berechnet aus Polarisationkurven (Pol.) und EIS-Messungen unter der Annahme $\epsilon_r = \text{const}$ (37°C , 1200er SiC geschliffene Proben, Scanrate 1 mV/s, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{DC} am Polarisationsendpotential); Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

Für Reintitan in PBS ergibt sich eine Größenordnung der Schichtdicken zwischen 6 nm und 142 nm, welche von vergleichbaren Messungen von Pan [Pan 1998] bekannt sind. Die Schichtdicken aus der Gleichstrommessung liegen in der Regel leicht unter den Werten der Wechselstrom-EIS, da während der EIS-Messung durch das Messpotential im nichtlinearen System z.B. bei $E_{DC} = +4 V_{SCE}$ eine 6 nm dicke Schicht aufgetragen wird.

Die Unterschiede der Schichtdicken im gleichen Korrosionssystem bei unterschiedlicher Bestimmung weisen darauf hin, dass die Annahmen der gleichmäßigen Korrosion mit konstanter Elektronendichte und Permittivitätszahl unzutreffend sind, was die Modellierung der Impedanzspektroskopie, wie später beschrieben, aufklärt.

Die Permittivitätszahlen der Kondensatorschicht lassen sich näherungsweise aus Gleichung 4.1 [Pan 1994, Morrison 1980] berechnen, wenn die Ladung vollständig in Schichtwachstum umgesetzt wird. Bei der nichtidealen Schicht zeigt sich ein nichtlinearer $1/C$ - Q -Plot, so dass dort die Berechnung nicht zulässig ist, da bei dieser Schicht die Permittivitätszahl ϵ_r eine Funktion des aufgegeben Potentials ist.

$$\frac{1}{C} = \frac{\alpha \beta}{\epsilon_r A^2} Q + \frac{\alpha L_0}{\epsilon_r A} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Mit $\alpha = 36\pi \cdot 10^5$, $\beta = M/(zF\rho)$, gleichmäßiger Korrosion und geometrischer Elektrodenoberfläche ohne Berücksichtigung der Rauigkeit berechnen sich aus der linearen Interpolation der $1/C$ - Q -Plots (Bild 22) die Werte der Tabelle 23.

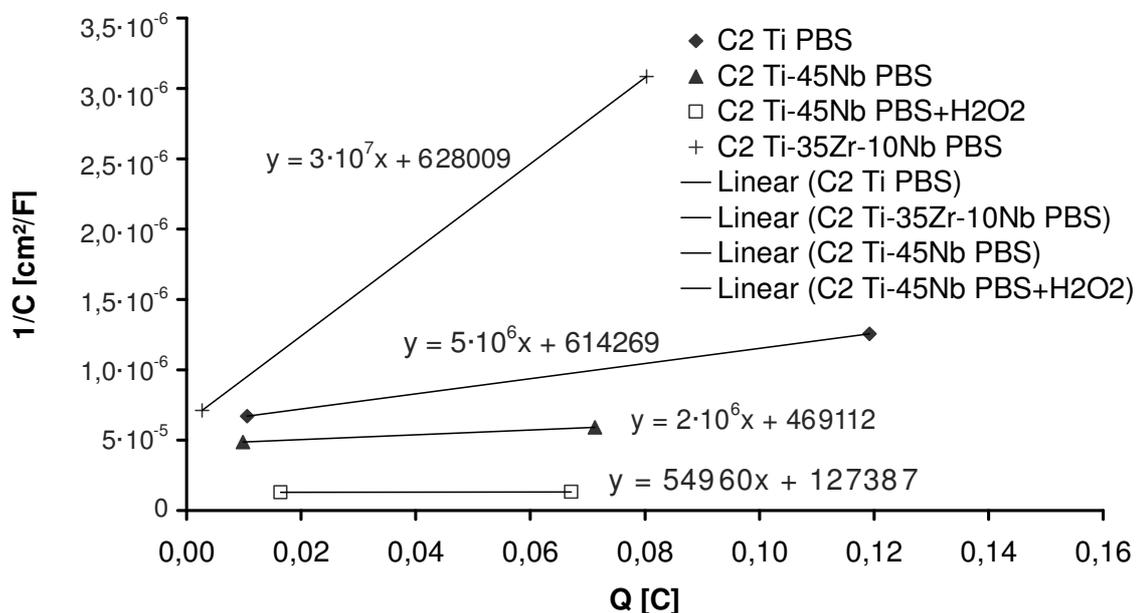


Bild 22: $1/C$ - Q -Plots der Kondensatorschicht mit linearer Interpolation für Reintitan, Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb in PBS und PBS + 0,1 M H_2O_2 (C2 aus der Modellierung im Zweischichtsystem; Q berechnet aus der potentiodynamischen Polarisation); Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

Im Vergleich mit Literaturdaten von Reintitan (Rutil: $\epsilon_r = 110$) liegen die Permittivitätszahlen etwas zu hoch, da ein Teil der aufgegebenen Ladung bei den vorliegenden Potentialen die Wasseroxidation bewirkt, so dass nur ein relativer Vergleich der Werkstoffe in PBS-Lösung zulässig ist. Für Ti-45Nb in PBS mit Wasserstoffperoxid zeigt sich vollständige Leitung, worüber weitere Mott-Schottky-Messungen Aufschluss geben.

Werkstoff	Elektrolyt	ΔE [V _{SCE}]	ϵ_r [-]	L_0 [nm]
Reintitan	PBS	1 - 4	122	66
Ti-45Nb	PBS	1 - 4	416	28
Ti-45Nb	PBS + H ₂ O ₂	0,7 - 4	(15153)	
Ti-35-Zr-10Nb	PBS	0,35 - 6	22	2

Tabelle 23: Permittivitätszahlen ϵ_r und Restschichtdicken L_0 der Kondensatorschicht (berechnet aus einer Kombination aus potentiodynamischer Polarisation und EIS); Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

4.1.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Das System Reintitan in PBS ist als Vergleichsuntersuchung impedanzspektroskopisch vermessen und unter Verwendung der Modellierung von Pan simuliert worden, um das durch Modellierung und Simulation aufgestellte Korrosionsmodell für α -Titan von Pan [Pan 1996a] auf seine Anwendbarkeit unter modernen Korrosionsmessbedingungen (z.B. Ströme bis 10^{-15} A messbar) auf die neuen β -Titan-Legierungen zu prüfen. Neuere Untersuchungen an Titan-Legierungen [Ibris 2002] erlauben mit diesem Modell die theoretische Berechnung von Schichtdicken in der Größenordnung von Atomlagen, die sich (fraglich, A. d. V.) beim Stromfluss als isolierend erwiesen. Daraus ergibt sich eine Weiterentwicklung des Pan-Modells auf raue Oberflächen, wie sie aufgrund des besseren Osseointegrationsverhaltens auf Titanoberflächen für Implantatwerkstoffe wünschenswert sind.

Das potentiostatische Impedanzspektrum über eine Woche unter Anwendung von Frequenzen zwischen 100000 Hz und 0,001 Hz mit einer Amplitude von 7 mV rms (entspricht etwa 20 mV) um das Ruhepotential zeigt im Bode-Diagramm Bild 23, im Nyquist-Diagramm Bild 24.

Die Modellierung zeigt ein modifiziertes Pan-Modell für raue Oberflächen, bei dem anstatt eines idealen Kondensatorbausteins ein mathematisches CPE-Element (constant - phase - element) eingesetzt worden ist, um die Nichtidealität der Schicht zu repräsentieren. Die Annahme einer porösen Schicht im Pan-Modell konnte durch die Einführung eines porous bounded Warburg Elements oder eines infiniten Warburg Elements, welche Poren und Diffusionsvorgänge modellieren, nicht bestätigt werden. Diese Modellierung ergibt physikalisch nicht sinnvolle Werte oder Fehler, die größer als der eigentliche Wert sind.

Daher ist der nichtlineare Charakter, den das CPE-Element repräsentiert, nicht wie von Ibris vorgeschlagen, auf raue Oberflächen zurückzuführen, sondern wie später gezeigt, auf das Halbleiterverhalten der Korrosionsschicht.

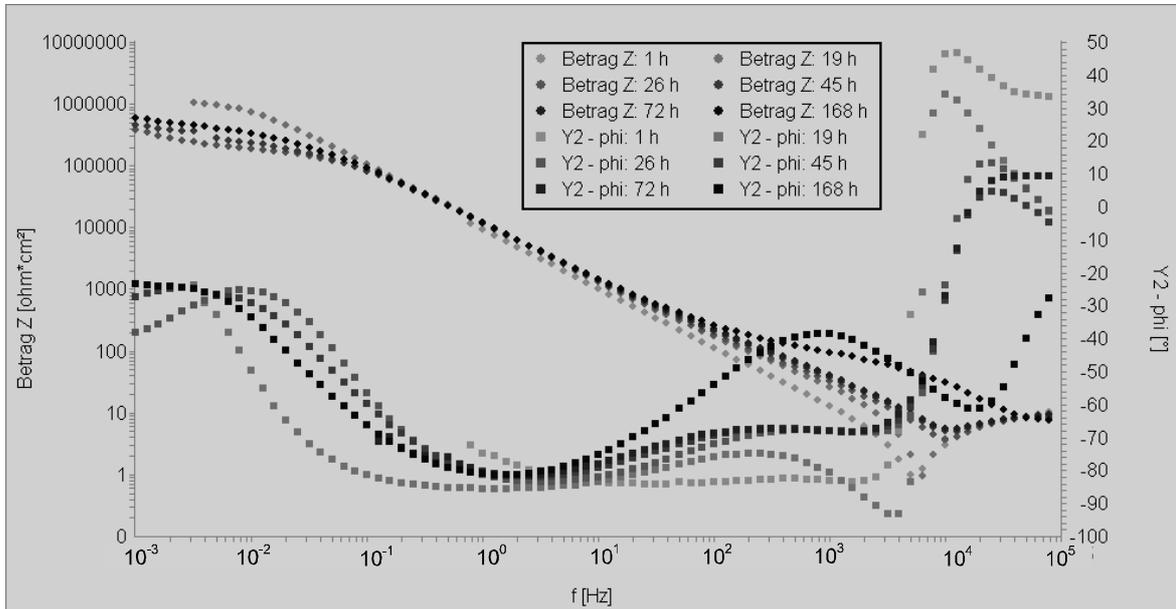


Bild 23: Bode-Diagramm von Reintitan in PBS ($\Delta E = 7 \text{ mV rms}$, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, E_{OC})

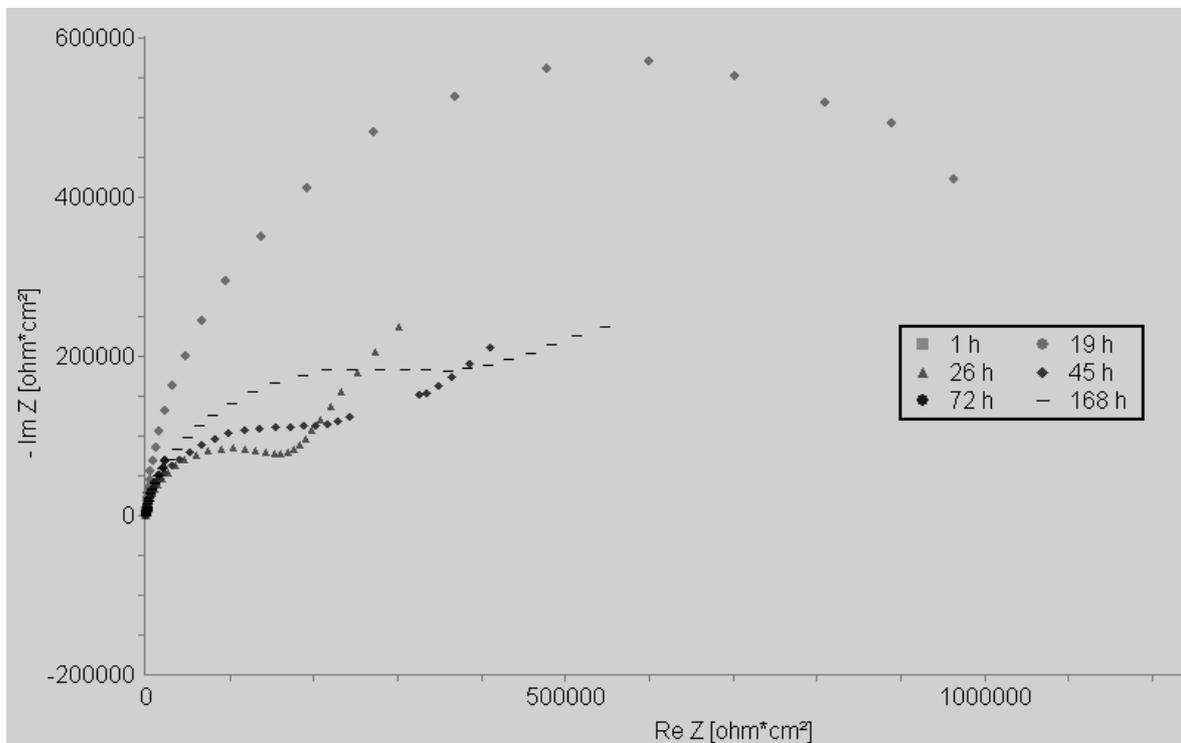


Bild 24: Nyquist-Diagramm von Reintitan in PBS ($\Delta E = 7 \text{ mV rms}$, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, E_{OC})

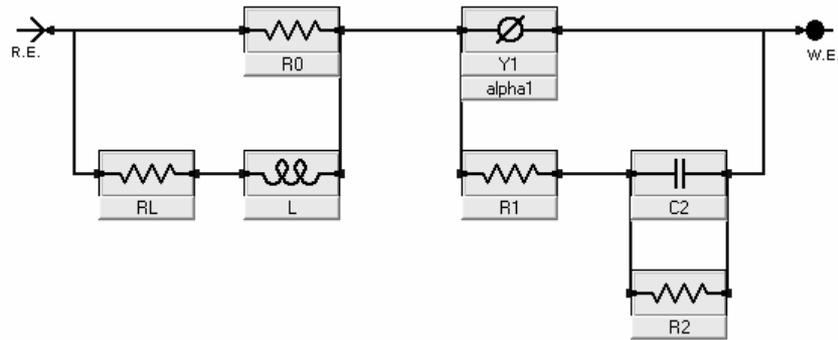


Bild 25: Modell (RR-L)-(CPEP-(CR)), nach Pan [Pan 1996a] modifiziert
(R.E.: Referenzelektrode, W.E.: Stromableitung der Arbeitselektrode)

Das Modell (RR-L)-(CPEP-(CR)) repräsentiert in der linken Parallelschaltung zunächst ab der Referenzelektrode (R.E.) den Lösungswiderstand mit dem induktiven Blindwiderstand der Referenzelektrode. Der Elektrolytwiderstand wird aufgrund der Größenordnungen vom induktiven Blindwiderstand überlagert. Eine Differenzierung ist im Rahmen der Simulation nicht sinnvoll.

In der rechten Parallelschaltung folgt die Arbeitselektrode bis zur Ableitung der Arbeitselektrode (W.E.), die eine ideale Oxidschicht als Kondensator mit einem nichtidealen Anteil enthält. Die Kondensatorschicht hat durch das Titanoxid als relativ stark leitendes Dielektrikum einen niedrigen Widerstand und zeigt Phasenverschiebungen von -90° . Der nichtideale Anteil besteht laut der Interpretation von Pan [Pan 1996a] aus einer porösen gequollenen Hydroxidschicht. Die eigene Modellierung stützt den porösen Charakter nicht. Eine Modellierung mit Warburg Elementen, die die Diffusionshemmung durch die Poren widerspiegelt, ist nicht möglich.

Dennoch zeigt sich im Niederfrequenzbereich mit Frequenzen unter den von Pan benutzten eine Diffusionshemmung, die elektrolytseitig durch sich verändernde Oberflächen durch Korrosion entsteht. REM-Bilder der Oberfläche weisen auf einen Abtrag der Schleifriefen hin. Werden die Schleifriefen abgetragen, erhöht sich wie gemessen der Betrag der mathematisch normierten Impedanz im Bode-Diagramm, da die Oberfläche kleiner wird. Würden sich Poren bilden, würde die Oberfläche größer und der Betrag der mathematisch normierten Impedanz würde sinken, was nicht festgestellt worden ist. Ohne den Oberflächeneinfluss im Bode-Diagramm im Niederfrequenzbereich $< 0,01$ Hz würde im Betrag der Impedanz keine Abflachung der Kurve über die Zeit auftreten. Die Abflachung der Kurve ist auf die mathematische Normierung bei sinkender Oberflächengröße zurückzuführen. In der Modellierung entspricht dies keinem zusätzlichen elektrischen Baustein mit eigener Übertragungsfunktion. Eine Modellierung als Porenbildung ist nahezu ausgeschlossen.

Die Widerstände im Modell entsprechen nach Pan [Pan 1996a] und nach Kaesche [Kaesche 1990] dem ohmschen Spannungsabfall über die Helmholtzschicht bzw. über die Oxidschichtwiderstände, so dass höhere Kapazitäten durch eine größere Potentialdifferenz zu höheren Widerständen führen. Die eigenen Messungen zeigen ein umgekehrt proportionales Verhalten, so dass es sich bei diesen Widerständen um einen anderen

Einfluss handeln muss, der unklar bleibt. Quantitativ lassen sich die Parameter der Simulation für Reintitan im zeitlichen Verlauf über die Eintauchzeit hinsichtlich der Nichtidealität der zweiten Schicht auswerten. Eine Auswertung hinsichtlich der Schichtdicken mit Hilfe der Kondensatorformel ist ebenfalls möglich. Bild 26 zeigt für PBS den Umbau der zweiten Schicht von einer idealen Oxidschicht mit $\alpha \approx 1$ hin zu einer nichtidealen Schicht mit $\alpha \approx 0,72$. Sinkt α , sinkt auch die Kapazität durch eine geringere Aufladung des Dielektrikums und die Schichtdicke steigt (Gleichungen 3.2 und 3.3).

Handelte es sich um Porenbildung und ein Quellen der Schicht, wie von Pan [Pan 1996a] vorgeschlagen, müsste sich die Permittivitätszahl durch den zunehmenden Wasseranteil von 110 (TiO_2) in Richtung auf 80 (H_2O) verringern. Eine niedrigere Permittivitätszahl erhöht bei sonst unveränderten Parametern die Kapazität des Dielektrikums, was hier nicht gemessen worden ist. Weiterhin müsste eine poröse Schicht außen auf Elektrolytseite liegen und würde durch Quellen die dickere Schicht darstellen. Gemessen worden ist eine nichtideale dünne Schicht, die vermutlich innen liegt (Bild 26).

Für Reintitan lassen sich näherungsweise Schichtstärken aus der Kondensatorformel bestimmen. Das Ergebnis dieser Berechnung für Reintitan in PBS zeigt Bild 26.

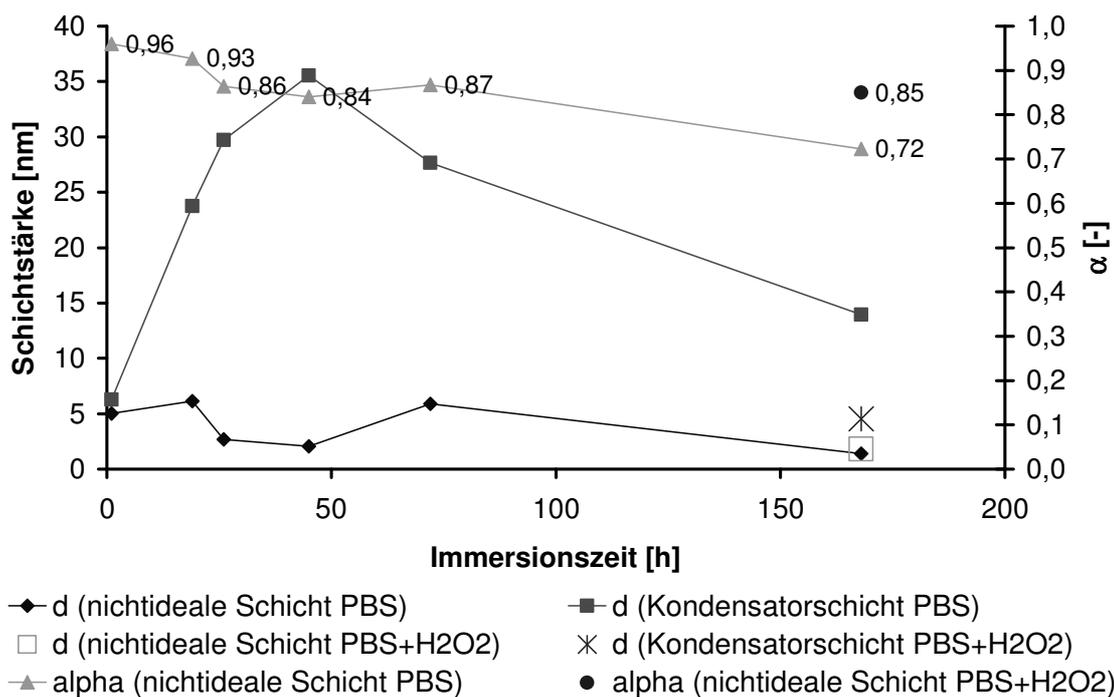


Bild 26: Zeitliche Entwicklung der berechneten Schichtstärken (unter der Annahme von $\epsilon_r = \text{const}$) von Reintitan in PBS und in PBS mit 0,1 M H_2O_2 -Zusatz nach dem Modell (RR-L)-(CPE-(CR)) unter Berücksichtigung des Parameters α der nichtidealen Schicht

Die Gesamtschichtstärke von Reintitan in PBS ohne äußere Polarisation liegt bei maximal 38 nm (45 h - Messung), was die graue Probenfarbe erklärt. Aufgrund der fehlenden Interferenzeffekte mit dem sichtbaren Licht kann keine Färbung durch die Oxidschicht entstehen, so dass die graue Farbe des Gefüges sichtbar ist. Der Hauptanteil der Oxidschichtstärke stammt aus der idealen Kondensatorschicht, während die Schichtstärke der

nichtidealen Schicht gering ist und zusätzlich durch den zunehmend nichtidealen Charakter bei fallendem α leicht erhöht wird. Ein fallendes α bedeutet eine geringere Aufladung der Probenoberfläche, die durch Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten wie z.B. Benetzen oder Quellen der Schicht [Pan 1996a], durch Veränderungen im Schichtaufbau mit Änderungen der Permittivitätszahl (Gleichung 3.2) oder durch Änderungen der Oberflächenmorphologie wie Rauigkeitsänderungen [Ibris 2002] und Porenbildung [Pan 1996a] entsteht. Der Parameter α berücksichtigt für eine Modellierung bei konstanter Permittivitätszahl ersatzweise den Einfluss sich ändernder Permittivitätszahlen des Dielektrikums, welches nicht nur aus stofflichen Schichten im natürlichen Korrosionssystem besteht wie der Oxidschicht oder einer Luftschicht beim Eintauchen, sondern ebenfalls aus Ladungsgrenzschichten wie Adsorptions- und Absorptionsschicht und elektrolytischer Doppelschicht. Durch die Annahme einer konstanten Permittivitätszahl bei sich änderndem α wird die mathematische Auswertung ermöglicht. Tabelle 24 zeigt die Einflüsse im Überblick.

Änderungen im Korrosionssystem	Effekt auf	
	ϵ_r	α
Benetzen mit Elektrolyt	↑	↓
Quellen der Schicht	↕, abhängig von Zusammensetzung	↕
Oxidschichtbildung TiO ₂	↑	↓
Oxidation TiO ₂ → Ti ₂ O ₃	↓	↑
Höhere Rauigkeit	↕, dimensionsabhängig	↕
Porenbildung	↓	↑
Ausgasen der Schicht bei Reduktion	↓	↑
stärkere Nb ₂ O ₅ Bildung als TiO ₂	↑	↓
stärkere ZrO ₂ Bildung als TiO ₂	↓	↑
stärkere ZrO ₂ Bildung als Nb ₂ O ₅	↓	↑
Hydratisierung	↕, abhängig von Zusammensetzung	↕
Schichtwachstum	↕, abhängig von Anregungsspannung	↕

Tabelle 24: Mögliche Änderungen im Korrosionssystem mit Effekten auf die Permittivitätszahl abweichend von 80 (H₂O) und auf den Parameter α der Simulation der nichtidealen Schicht

Eine Auswahl der Effekte erlaubt die Betrachtung der Entwicklung der Schichtkapazitäten und Widerstände (Bild 27) über die Eintauchzeit.

Die Kapazität der Hauptschicht 2 sinkt über die Eintauchzeit bis 45 Stunden ohne äußere Polarisation und steigt anschließend leicht, was qualitativ dem Verlauf der Messungen von Yu [Yu 1996] an polarisierten Proben entspricht. Quantitativ liegen die Kapazitäten bei

den eigenen Messungen bei kleineren Werten, da die eigenen Proben geschliffen und nicht wie bei Yu poliert gewesen sind. Ein Vergleich der eigenen nicht polarisierten Proben mit den Werten der polarisierten Proben von Yu zeigt Tabelle 25.

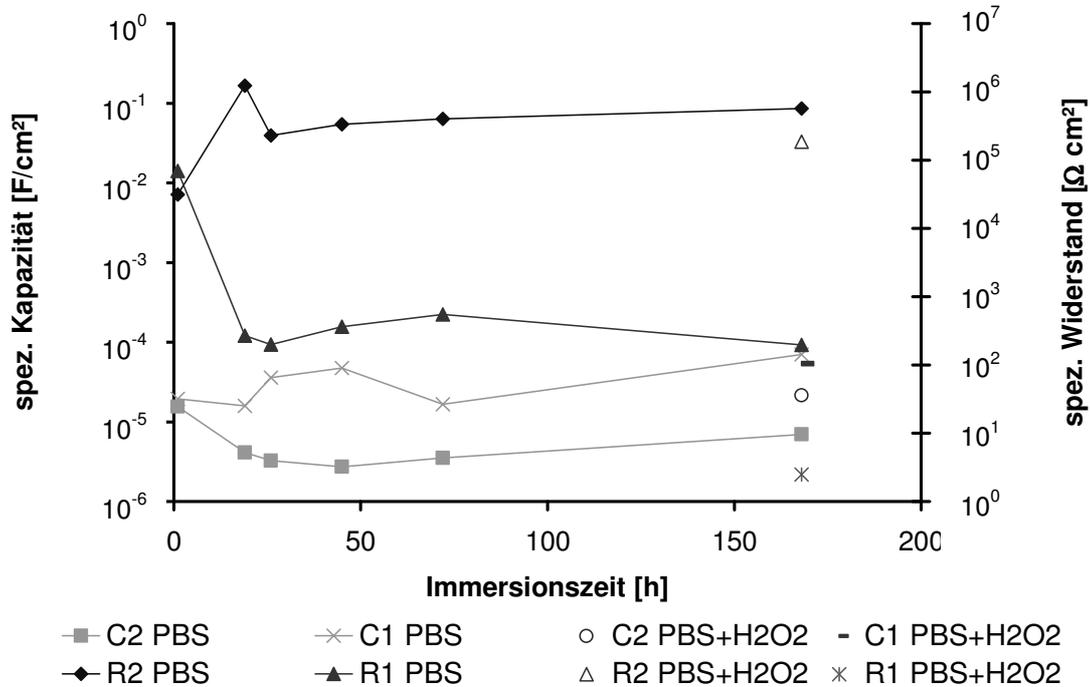


Bild 27: Entwicklung der Kapazitäten und Widerstände nach dem Modell (RR-L)-(CPE-(CR)) von Reintitan in PBS für 1 bis 168 Stunden Immersionszeit, für PBS mit 0,1 M-H₂O₂ Zusatz für 168 h (2: Kondensatorschicht, 1: nichtideale Schicht berechnet aus Y1 und α mit ω''_{max})

Messung / Parameter	C2 [F/cm ²]	R2 [Ω cm ²]	C1 [F/cm ²]	R1 [Ω cm ²]
eigene Messung +4 V _{SCE} PBS geschliffen	8·10 ⁻⁷	2,1·10 ⁶	1,3·10 ⁻⁵	1,5·10 ²
Yu +3,33 V _{SCE} Borat-Puffer / 5 M HCl poliert	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁷	-	-

Tabelle 25: Vergleich der Kapazitäten und Widerstände der eigenen Modellierung mit der Modellierung von Yu [Yu 1996, Yu 1999]

Der Schichtwiderstand R2 steigt dagegen bei den eigenen Messungen leicht, während er bei den Messungen von Yu stark sinkt, was bei Yu auf die Verschiebung des Ruhepotentials in den Aktivbereich durch den 5 M HCl-Elektrolyten zurückzuführen ist. Im Aktivbereich wird die TiO₂-Schicht löchrig, was durch Leitung zu einem sinkenden Widerstand des Gefüges führt.

REM-Untersuchungen unter Vakuum an den Korrosionsproben nach Versuchsende zeigen Blasenbildung über der Oxidschicht, so dass ein Quellen der Schicht stattgefunden haben muss, wodurch eine Zuordnung der Schichten als innere und äußere Schicht erfolgt.

Wassereinlagerung bedeutet in einer TiO_2 -Rutillschicht durch eine Erniedrigung der Permittivitätszahl der Gesamtschicht eine stärkere Aufladung des Dielektrikums. Dies kann sich in höheren Kapazitäten bei erhöhtem Schichtwiderstand bei erhaltener Schichtstärke äußern oder bei gleichzeitigem Schichtwachstum von TiO_2 in niedrigeren Kapazitätswerten. In der Messung der Kondensatorschicht 2 findet sich ein reduzierter Kapazitätswert C_2 , so dass es sich bei der Hauptschicht 2 um eine bis 45 Stunden wachsende und bis 168 Stunden quellende und daher äußere Schicht handeln muss. Das Bode-Diagramm (Bild 23) weist im Niederfrequenzbereich über die Oberflächenreduktion auf einen Abtrag der Schleifriefen hin. Dies zeigt sich z.B. in einem Anstieg des auf 1 cm^2 normierten Betrags der Impedanz. Bei einem Schichtwachstum ($d_{t2} > d_{t1}$) muss die Kapazität bei gleichzeitig erniedrigter Oberfläche stärker sinken, so dass bei der idealen Kondensatorschicht 2 von einer quellenden wachsenden TiO_2 -Schicht ausgegangen werden kann, bei der über die Zeit die Schleifriefen abgetragen werden.

Diese Zuordnung der idealen Schicht als äußerer Schicht widerspricht der Zuordnung von Pan [Pan 1996a] und Ibris [Ibris 2002], die die nichtideale Schicht der äußeren Schicht zugeordnet und die nichtideale Schicht als poröse Schicht interpretiert haben, die sich mit Wasser füllt, was für die Nichtidealität verantwortlich sei.

Handelt es sich bei der inneren Schicht um die nichtideale Schicht lässt sich der Kapazitätsverlauf durch einen Schichtumbau erklären: Ausgehend von einer amorphen Struktur [Lausmaa 1989] des spontan an Luft gebildeten TiO_2 müssen im Elektrolyten Titanionen zum Aufbau der idealen Kondensatorschicht durch das amorphe Oxid diffundieren. Dies verursacht einen Titankonzentrationsgradienten über die amorphe Schicht, der ein Ladungsungleichgewicht hervorruft mit einem positiven Ladungsüberschuss auf Gefügeseite und einem negativen Ladungsüberschuss an der Grenzfläche zur idealen Kondensatorschicht. Diese Ladungstrennung würde die Kapazitätswerte der inneren nichtidealen Schicht erhöhen, was gemessen worden ist. Gleichzeitig müssten zum Ladungsausgleich verstärkt Titanionen aus dem Substrat gelöst werden, was bei einem Schichtabbau bei gleichzeitiger O^{2-} -Diffusion von außen zu einem höheren Widerstand führen würde. Die Schicht wird so lange abgebaut, bis ein Gleichgewicht erreicht ist, so dass der Widerstand R_1 und die Kapazität C_1 anschließend wie gemessen konstant bleiben.

Aufgrund des Widerspruchs zwischen den eigenen Messungen ohne gelbe Probenfarbe und dem Auftreten einer gelben Probenfarbe bei den Messungen von Pan ist in dieser Untersuchung gezielt eine gelbe Probenfarbe durch eine Polarisierung von $-0,8 V_{\text{SCE}}$ bis $+2 V_{\text{SCE}}$, $+4 V_{\text{SCE}}$ und $+6 V_{\text{SCE}}$ eingestellt und impedanzspektroskopisch vermessen worden. Die Modellierung folgt dem modifizierten Pan-Modell. Die berechneten Schichtdicken liegen für die Gesamtschicht bei 85 nm, 130 nm und 28 nm bei einem α der nichtidealen Schicht von über 0,9 (Bild 28). Die maximale Gesamtschichtstärke liegt bei 130 nm bei einem Potential von $+4 V_{\text{SCE}}$, welche die gelbe Probenfarbe durch Interferenzeffekte mit dem sichtbaren Licht ermöglicht. Ein Interferenzeffekt ist aufgrund der Wellenlänge des sichtbaren Lichts erst ab einer Schichtstärke von über 100 nm zu erwarten.

Zwischen $+2 V_{\text{SCE}}$ und $+4 V_{\text{SCE}}$ entspricht die Abnahme der Kapazität einem einfachen Schichtwachstum der Kondensatorschicht 2 (Bild 28 und Bild 29). Der Anstieg der Kapazität der nichtidealen Schicht entspricht einem Umbau der Schicht, wenn die

Permittivitätszahl der Gesamtschicht steigt, während die Schicht insgesamt wächst. Die Erhöhung der Schichtstärke darf die Zunahme der Permittivitätszahl nicht übersteigen, um eine Zunahme der Kapazität zu ermöglichen, was aufgrund der Dimensionen plausibel ist. Die Ursache könnte, wie in den Messungen über den Verlauf der Immersionszeit bis zu 168 Stunden diskutiert, in einer Ladungstrennung aufgrund der notwendigen Diffusionsvorgänge in der inneren nichtidealen amorphen Schicht liegen.

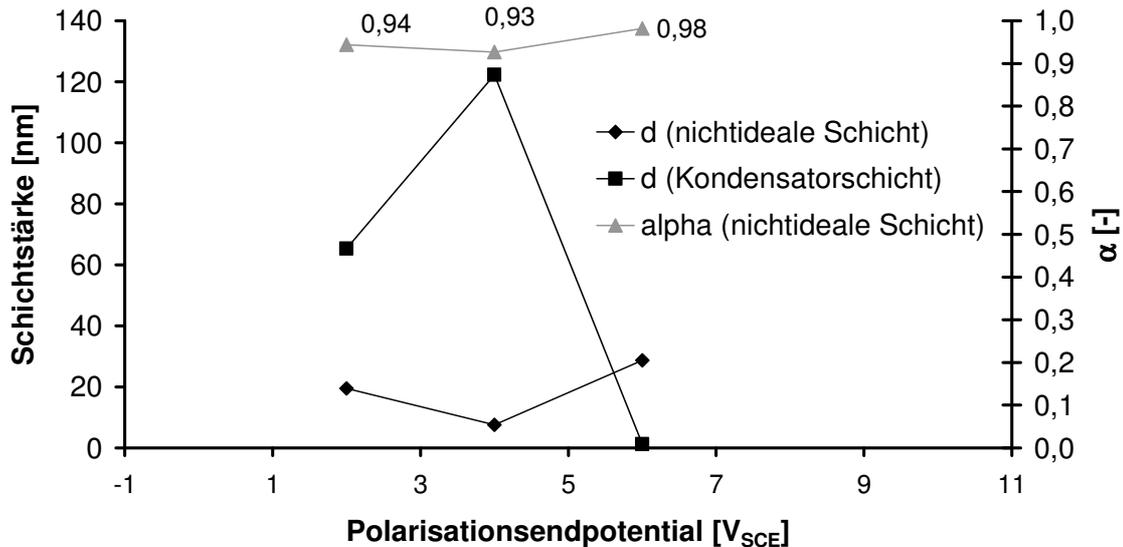


Bild 28: Theoretische Schichtstärkenentwicklung unter der Annahme $\epsilon_r = \text{const}$ von Reintitan in PBS nach potentiodynamischer Polarisation von $-0,8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ bis zum Polarisationsendpotential (geschliffene Proben, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 mV/s) unter Anwendung der EIS-Modellierung mit dem Modell (RR-L)-(RCPE)-(RC)) ($\Delta E = 7 \text{ mV rms}$, E_{OC})

Auffallend ist die Abnahme und Umkehrung der beiden Schichtstärken bei $+6 \text{ V}_{\text{SCE}}$ trotz gelber Färbung der Proben. Die gelbe Probenfärbung weist auf wesentlich höhere Schichtstärken als näherungsweise berechnet hin. Ursache für die irreführende Schichtstärkenberechnung ist vermutlich neben einem Wechsel der Schichthalbleitung von n- auf p-Halbleitung, wie später für die Mott-Schottky-Messungen diskutiert, eine leichte Löchrigkeit der Schicht, die durch Leitung durch eindringenden Elektrolyt zum niedrigeren Widerstand führt. Bei der Polarisation bei $+6 \text{ V}_{\text{SCE}}$ findet durch eine Reduktionsreaktion, wie bei der Farbentstehung diskutiert, u.a. ein Abtrag der Schicht statt, was die Kapazität der Kondensatorschicht wie gemessen erhöht.

Wasserstoffperoxid verringert die Schichtstärke der Kondensatorschicht stark, während die nichtideale Schicht im Vergleich zu PBS bei einer unveränderten Schichtstärke idealer ist. Wasserstoffperoxid ändert im Wesentlichen die äußere ideale Kondensatorschicht und verringert vermutlich über schnellere Diffusionsprozesse in der äußeren Kondensatorschicht die Ladungstrennung in der inneren nichtidealen Schicht, was sich in einem höheren α als in reinem PBS zeigt.

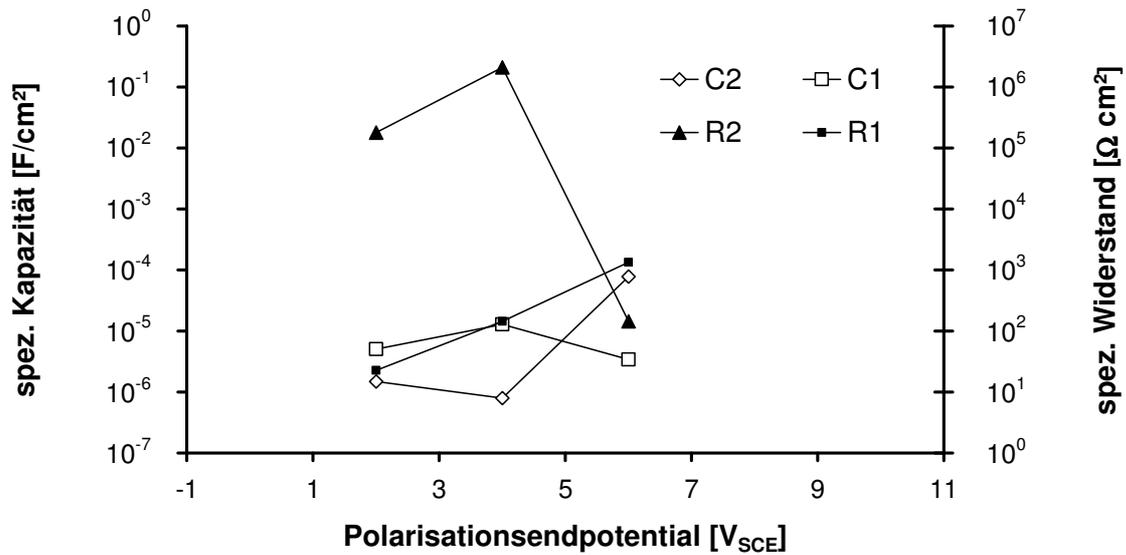


Bild 29: Entwicklung der spezifischen Kapazitäten und Widerstände von Reintitan in PBS nach potentiodynamischer Polarisation von $-0,8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ bis zum Polarisationendpotential (1200er SiC geschliffene Proben, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 mV/s) unter Anwendung der EIS-Modellierung mit (RR-L)-(RCPE-(RC)) ($\Delta E = 7 \text{ mV rms}$, E_{OC}) (2: Kondensatorschicht, 1: nichtideale Schicht berechnet aus $Y1$ und α mit ω'_{max})

In Bild 30 zeigt eine Auftragung der Schichtstärken, dass für Reintitan beim Wechsel von PBS zu PBS + H_2O_2 bzw. zurück vermutlich keine mechanischen Spannungen zwischen den Schichten entstehen, da die Stärke der inneren Schicht nahezu unverändert bleibt und ein Schichtumbau durch eine Veränderung des nichtidealen Charakters der Schicht kompensiert wird. Dies steht im Kontrast zu den Messungen von Pan, der die nichtideale Schicht als Kondensator modelliert hat und daher auf einen Aufbau der nichtidealen Schicht (bei Pan als äußere Schicht bezeichnet) geschlossen und die nichtideale Schicht außen angenommen hat.

Bild 30 zeigt die Schichtstärken der inneren und äußeren Schicht in PBS und in PBS mit einem $0,1 \text{ M}$ Wasserstoffperoxidzusatz aus der Modellierung mit dem modifizierten Modell nach Pan (RR-L)(CPER(RC)) nach einem Immersionstest ohne zwischenzeitliche EIS-Messungen, wodurch Effekte der Messung auf das Schichtwachstum im nichtlinearen System ausgeschlossen worden sind.

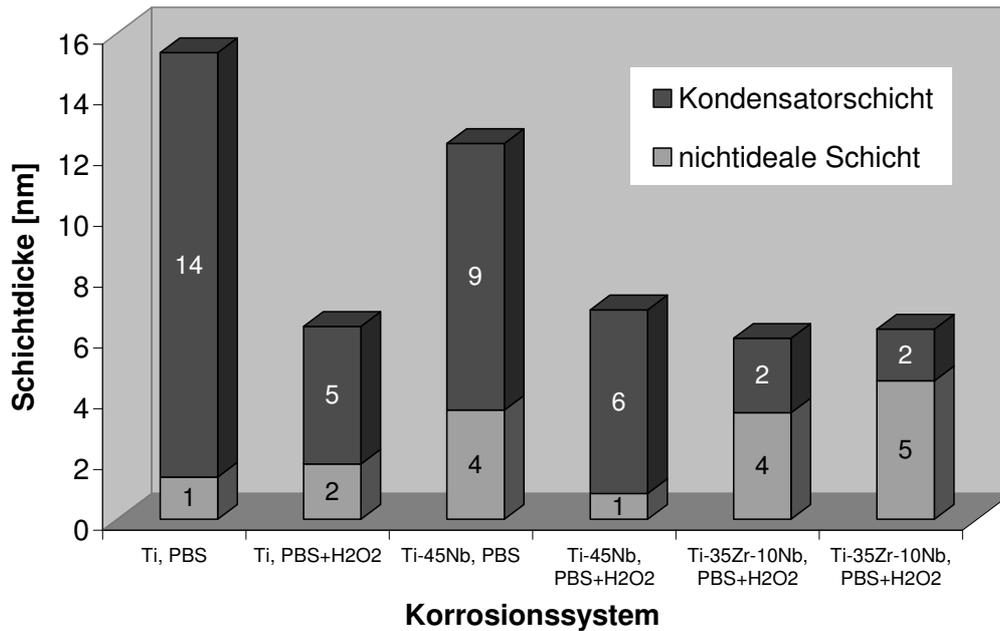


Bild 30: Theoretische berechnete Schichtstärke nach 168 Stunden Immersionstest (geschliffene Proben, 37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{OC} , Modell (RR-L)-(RCPE)-(RC)), $\epsilon_r = \text{const}$); Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

4.1.2.5 Mott-Schottky-Messungen

Mott-Schottky-Messungen sind zur Betrachtung des Halbleiterverhaltens und der Flachbandpotentiale und dessen Verschiebungen durch einen Zusatz von Wasserstoffperoxid durchgeführt worden. Bild 31 zeigt die Messwerte der Mott-Schottky-Messungen von Reintitan in PBS bei unterschiedlicher Vorbehandlung der Proben. Bei der Messung ohne Polarisation sind Proben untersucht worden, die zuvor über 168 Stunden bei 37 °C in PBS eingetaucht gewesen sind, während bei der Polarisation (2) durch eine potentiodynamische Polarisation mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit von $-0,8 V_{SCE}$ bis $+4 V_{SCE}$ eine anodische gelbe Schicht künstlich aufgebracht worden ist. Die Schichten der Polarisation (2) sind mit Literaturwerten vergleichbar, wobei aus den Veröffentlichungen in der Regel nicht hervorgeht, bei welchem Potential Schichten aufgebracht worden sind, von dem die Höhe des Flachbandpotentials abhängt. Pan [Pan 1994] hat an einer bei $+0,4 V_{SCE}$ aufgetragenen Schicht auf poliertem Reintitan cp2 in PBS ein Flachbandpotential von $-0,65 V_{SHE}$ gemessen. Die eigenen Messungen (Bild 32) zeigen negativere Flachbandpotentiale als bei den Messungen von Pan, was die unterschiedliche Lage der Ruhepotentiale durch verschiedene Schichtzusammensetzungen und -stärken, Temperatureinflüsse, den IR-Drop und die unterschiedlichen Rauigkeiten widerspiegelt.

Im Verlauf der Mott-Schottky-Messung wird durch die Polarisation die Fermienergie der Oxidschicht verschoben, was bei angenommenem Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche zur Verbiegung der Leitungs- und Valenzbandkante über die Schichtdicke führt. Je nach Richtung der Polarisation abweichend vom Ruhepotential werden unterschiedliche Informationen über den Zustand der Halbleitung gewonnen.

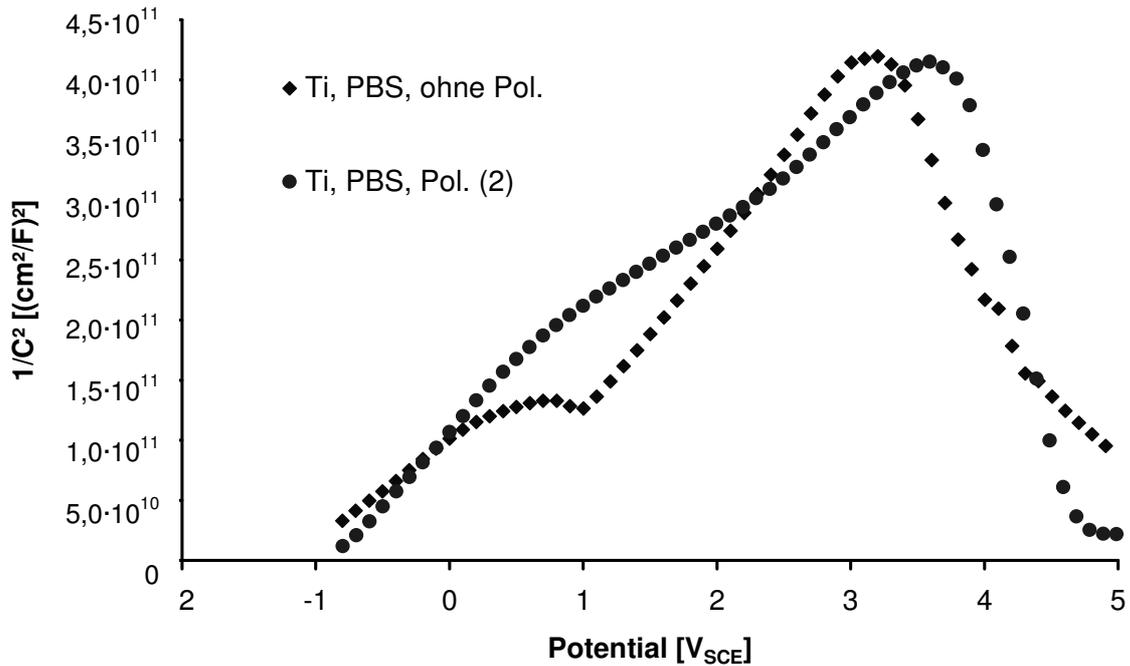


Bild 31: Mott-Schottky-Diagramm für Reintitan in PBS (1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C, 100 Hz, $\Delta E = 7$ mV rms, ohne Pol.: Immersionstest bei 37 °C über 168 h, Pol. (2): potentiodynamische Polarisation von $-0,8$ V_{SCE} bis $+4$ V_{SCE} mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit)

Bei der kathodischen Polarisation wird die Fermienergie solange angehoben mit geringerer Verbiegung der Leitungs- und Valenzbandkante zwischen Gefüge und Elektrolyt und verringerter Aufladung der Oxidschicht, bis am Flachbandpotential an der Oberfläche Nullladung herrscht. Negativere Flachbandpotentiale bedeuten ohne äußere Polarisation entweder höhere Überspannungen oder eine stärkere Verbiegung der Bandkanten, so dass die Verschiebungsdichte eines gedachten Kondensators der Oxidschicht sinkt, d.h. negativere Flachbandpotentiale entsprechen niedrigeren Permittivitätszahlen bzw. niedrigeren Dichten an „Surface States“.

Bei der anodischen Polarisation steigt die Schichtdicke, so dass die Kapazität nach der Mott-Schottky-Gleichung (Gleichung 4.2) quadratisch sinkt bzw. $1/C^2$ über E linear steigt. Die Steigung ist ein Maß für den Aufbau der Raumladung. Je höher die Steigung, desto niedriger die Dichte der Oberflächenzustände [Morrison 1980].

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{q \cdot N_{SC} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A_o^2} \left(E_s - \frac{kT}{q} \right) \approx \frac{1}{C^2} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Bei höheren Potentialen wird der Anstieg von $1/C^2$ abgeschwächt, d.h. die Schicht wächst nicht mehr so stark, da durch die Polarisation Elektronen aus den Donatortermen abgezogen werden, die am Ende nicht mehr als Leitungselektronen zur Verfügung stehen, so dass die Oxidschicht bei anodischer Polarisation durch n-Halbleitung isolierend wird. Nach der Kondensatorformel verhält sich die Kapazität umgekehrt proportional zur Schichtstärke, so dass sich der Anstieg von $1/C^2$ reduziert.

Das Durchlaufen des Maximums ist auf einen Wechsel von n-Halbleitung zu p-Halbleitung zurückzuführen [Kaesche 1990]. Die Bandkanten werden so stark verbogen, dass die

Valenzbandterme über die Fermienergie kommen, so dass TiO_2 p-halbleitend wird, was zum Zusammenbruch der Kapazität führt.

Leichte Schwingungen der ansonsten linearen Kurve, die für TiO_2 typisch sind, bilden sehr schnelle Oberflächenreaktionen ab, die aus Inhomogenitäten der beweglichen und unbeweglichen Ladungen in der Nähe der Oberfläche des Halbleiters entstehen [Morrison 1980]. Daher ist für die Messung eine möglichst hohe Frequenz gewählt worden [Ferrer 1986].

Bei nicht polarisiertem Reintitan nach einer Woche Immersionszeit zeigt sich im Vergleich zu polarisiertem Reintitan bei niedrigen Potentialen neben einem sehr stark zu negativen Werten verschobenen Flachbandpotential (Bild 32) eine kleinere Steigung der Mott-Schottky-Geraden (Bild 31). Das Flachbandpotential der natürlichen Schicht ist um $-0,33 \text{ V}$ signifikant verschoben, was eine stärker negativ geladene Oberfläche bedeutet, während sich in der EIS-Modellierung gleichzeitig höhere Kapazitäten der Kondensator-schicht C2 und der nichtidealen Schicht C1 zeigen. Die Steigung nach der Mott-Schottky-Gleichung (Gleichung 4.2) wird durch den Faktor $1/(N_{\text{SC}}\epsilon_r)$ beschrieben, so dass die Dichte unbeweglicher Ladung und / oder die Permittivitätszahl in der nichtidealen amorphen Schicht erhöht sein muss.

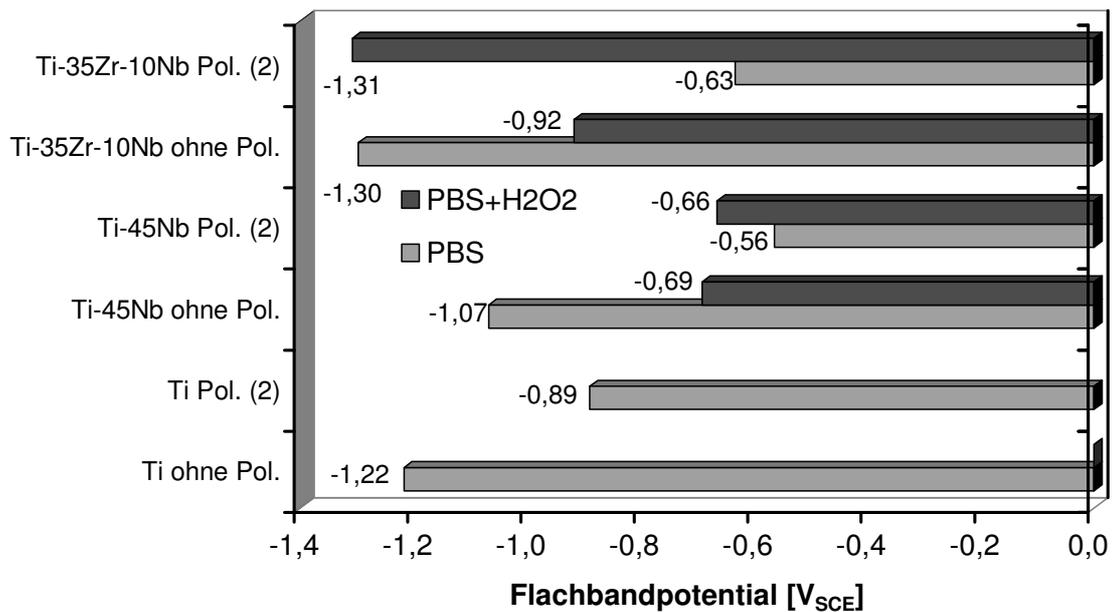


Bild 32: Flachbandpotentiale aus Mott-Schottky-Diagrammen (geschliffene Proben, $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 Hz , $\Delta E = 7 \text{ mV rms}$, ohne Pol.: Immersion bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ über 168 Stunden, Polarisation (2): potentiodynamische Polarisation von $-0,8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ bis $+4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit, für Ti-35Zr-10Nb bis $+6 \text{ V}_{\text{SCE}}$); Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb werden in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

Im Zweischichtsystem der EIS-Modellierung braucht die Kondensatorschicht bei diesen Überlegungen nicht berücksichtigt zu werden, da sie nach der Kondensatorgleichung mit $1/C$ anstatt $1/C^2$ wächst und daher in einem positiveren Potentialbereich der Mott-Schottky-Geraden abgebildet wird, als dem, der zur Berechnung der Flachbandpotentiale

herangezogen wird (siehe unten). In der amorphen Schicht gibt es keine definierten Energiezustände, sondern eine Verteilung nach Gauß [Diggle 1973], so dass die Änderung von N_{SC} bzw. ϵ_r in der nichtidealen Schicht im Vergleich zur anodisch aufgetragenen Schicht vermutlich nicht auf die amorphe Struktur zurückgeführt werden kann.

Das Abflachen des Anstiegs von $1/C^2$ zwischen $0 V_{SCE}$ und $+1 V_{SCE}$ entspricht dem Aufbau der Raumladungszone mit Kondensatorverhalten ($d \sim 1/C$), wie er in der EIS-Modellierung der Kondensatorschicht berücksichtigt wird und auch in der potentiodynamischen Polarisation in diesem Potentialbereich als Passivierung gemessen worden ist. Dadurch kommt es zu reinem Schichtwachstum nach der Mott-Schottky-Beziehung, so dass $1/C^2$ linear mit dem Potential steigt. Die Steigung entspricht der Kurvensteigung der zuvor potentiodynamisch polarisierten Probe.

Die nichtideale Schicht der EIS-Modellierung wird in der Mott-Schottky-Geraden durch die Bereiche abgebildet, in denen $1/C^2$ linear ansteigt, während die ideale Kondensatorschicht in dem Potentialbereich zum Tragen kommt, in dem $1/C^2$ umgekehrt proportional quadratisch steigt. Die Nichtidealität der nichtidealen Schicht wird in der EIS-Modellierung durch den ursprünglich mathematisch gewählten Parameter α beschrieben, der wie durch die Mott-Schottky-Messungen gezeigt, eine physikalische Bedeutung hat, indem er das Halbleiterverhalten des TiO_2 mit Verschieben der Energie der Donatorenterme beschreibt und unabhängig vom Aufladevorgang des Kondensators ist.

4.1.3 Korrosionsmodell Reintitan

Ausgehend von einem „Native Oxide“ entsteht beim Eintauchen in PBS bzw. in PBS mit Wasserstoffperoxid auf dem Gefüge von Reintitan ein Zweischichtsystem. Es findet ein Umbau des amorphen „Native Oxide“ statt mit einer erhöhten Ladungstrennung, was sich in einer verringerten Permittivitätszahl und einem erhöhten Parameter α des CPE-Elements in der EIS-Modellierung der nichtidealen inneren Schicht und in einer Verringerung der beweglichen Ladung in der Mott-Schottky-Messung widerspiegelt. Diese Ladungstrennung erhöht die treibende EMK zum Aufbau der äußeren idealen Kondensatorschicht, so dass es zum Schichtwachstum kommt, was sich im stationären Verlauf des freien Korrosionspotentials und der Kapazitätswerte der Kondensatorschicht in der EIS-Modellierung niederschlägt bzw. im Abflachen der Mott-Schottky-Kurve. Die Zunahme der Ladungstrennung der inneren Schicht mit langsameren Diffusionsvorgängen führt zur ebenfalls erhöhten Ladungstrennung in der äußeren Schicht mit entsprechend stärkerer Ladung der Grenzschichten auf Elektrolytseite, was zur hohen Korrosionsbeständigkeit der Legierung führt.

Durch Anlegen eines äußeren Potentials während der Polarisation wird eine treibende Kraft zur Schadenseinleitung aufgebracht. Die Permittivitätszahl der äußeren Schicht steigt, was zur besseren Leitfähigkeit der Schicht mit entsprechendem Quellen durch Anlagerung des polaren Elektrolyten und der Bildung erster Löcher führt. In den Löchern kommt es zur Sauerstoffverarmung im Elektrolyten, so dass der bekannte Spaltkorrosionsmechanismus mit Wasserhydrolyse und Ansäuerung im Spalt eingeleitet wird, was den Korrosionsschaden in der Tiefe entstehen lässt.

Durch einen Wasserstoffperoxidzusatz wird die Überspannung der Korrosionsreaktion reduziert. Die Oxidschichten sind dünner ausgebildet mit mehr Fehlstellen durch das schnellere Schichtwachstum bei schnelleren Diffusionsvorgängen. Die Ladungstrennung der nichtidealen Schicht (und daher auch der äußeren Kondensatorschicht) wird über die Zeit reduziert, so dass es innerhalb einer Woche nicht zu nennenswertem Schichtwachstum der inneren Schicht mit eventuellen mechanischen Spannungen und Delamination kommt.

4.2 Ti-45Nb

Vor den Korrosionsversuchen ist die Mikrostruktur und die Zusammensetzung der technischen Ti-45Nb-Legierung untersucht worden, um eine geeignete Probenauswahl zu treffen.

4.2.1 Werkstoffcharakterisierung

Bei dem eingesetzten Ti-45Nb handelt es sich um eine technische β -Legierung mit SiC-Anteilen. Sie ist pseudoeinphasig und besteht aus zwei β -Phasen mit unterschiedlichen Niob-Gehalten. Die Schlieren stellen Extrusionsfehler dar, die als Van-Gogh-Sky-Kontrast (Bild 33) bezeichnet werden und von extrudierten Aluminiden bekannt sind [Naka 1995]. Sie zeigen eine Niob-Verarmung, während das Restgefüge die homogene β_0 -Phase [Hatt 1968] mit 55 Gew.-% Titan und 45 Gew.-% Niob enthält. Gleichmäßig über das Gefüge verteilt sind Östringers, schwarze Einschlüsse, in denen der Si-Gehalt erhöht ist mit 50 Gew.-% Silizium, 22 Gew.-% Niob und 27 Gew.-% Titan (aus EDAX).

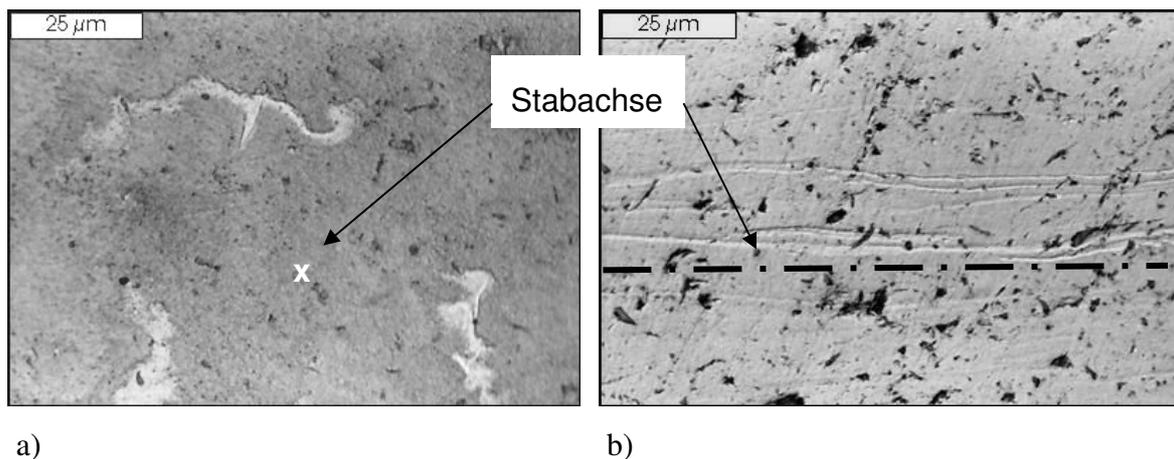


Bild 33: Schliffbilder von Ti-45Nb (LM) a) quer und b) längs zur Stabachse mit Extrusionsschlieren und Östringers

Die Östringers ordnen sich während des Schleifens der Proben durch die Kaltverformung sehr stark in Schleifrichtung an, was einen anschließenden Poliervorgang ohne weitere Ätzung erschwert. Die energiedispersive Analyse zeigt weiterhin sowohl in der

Punktanalyse als auch im Linescan quer zur Schlierenrichtung die Niobverarmung der Schlieren (38 Gew.-% Niob).

Im TEM zeigt sich im Hellfeldbild ein stark verformtes Gefüge mit sehr hohen Versetzungsdichten (schlierenförmige schwarze Bereiche in Bild 34a) und vereinzelte Korngrenzen. Das Beugungsbild zeigt die kubische krz β -Phase mit $a = 0,331 \text{ nm}$.

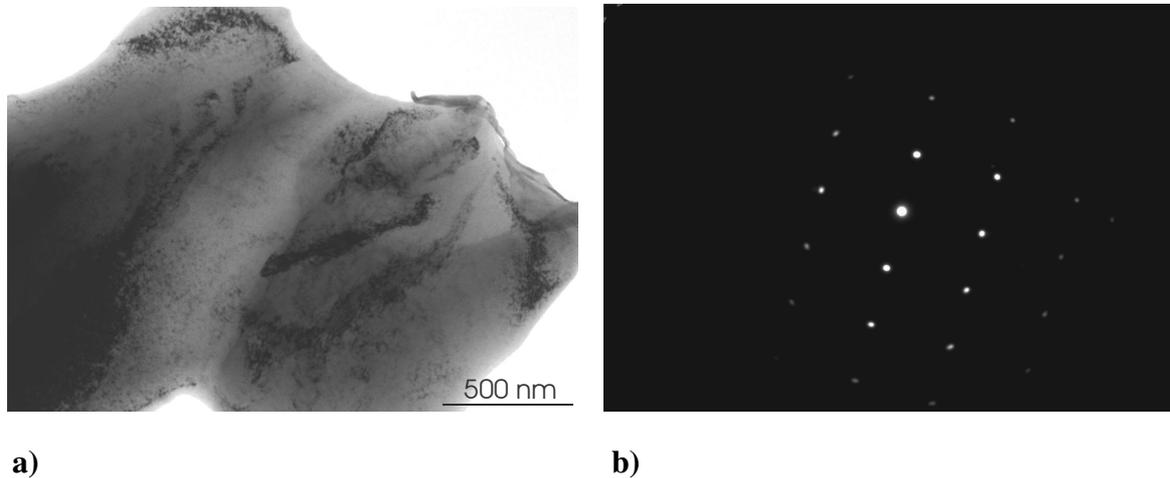


Bild 34: TEM von Ti-45Nb: a) Hellfeld mit Versetzungslinien und Korngrenze oben links und b) Beugungsbild der krz β -Phase

TEM-Untersuchungen von Zander [Zander 2003] zeigen für Ti-45Nb ω -Phasenanteile. Die Röntgendiffraktogramme (Bild 35) zeigen sowohl in Quer- als auch in Längsrichtung zur Stabachse die krz β -Phase sowie einen breiten Reflex bei $2\theta = 25^\circ$. Eine Schulter links vom (110)-Reflex sowie ein Peak bei $60,158^\circ$ könnte durch die orthorhombische α'' -Phase ((002) sowie (200)) [Lee 2002] verursacht sein und würde der Niobverarmung in den Schlieren entsprechen, da die α'' -Phase bisher bei Niobgehalten zwischen 17,5 Gew.-% und 30 Gew.-% festgestellt worden ist. Da die Röntgenproben bei den verschiedenen Untersuchungen in unterschiedlicher Lage zum Röntgenstrahl in den Probenhalter des Diffraktometers eingebaut werden, lässt sich die Schulter aufgrund der Lage der Schlieren nur bei einigen Proben nachweisen. Da sich der breite 25° -Reflex ebenfalls nur bei Proben mit Schulterreflex nachweisen lässt, könnte es sich eventuell um eine amorphe Phase handeln [Lee 2002].

Der Vergleich der Peakintensitäten in beiden Richtungen zeigt eine ausgeprägte Textur mit Abweichungen von den Literaturwerten der ASTM-Kartei für β -Titan, Referenznummer 44-1288 [ASTM 1993], in Querrichtung zwischen -68 % und +15 % und in Längsrichtung zur Stabachse zwischen -8 % und +66 % (Bild 35).

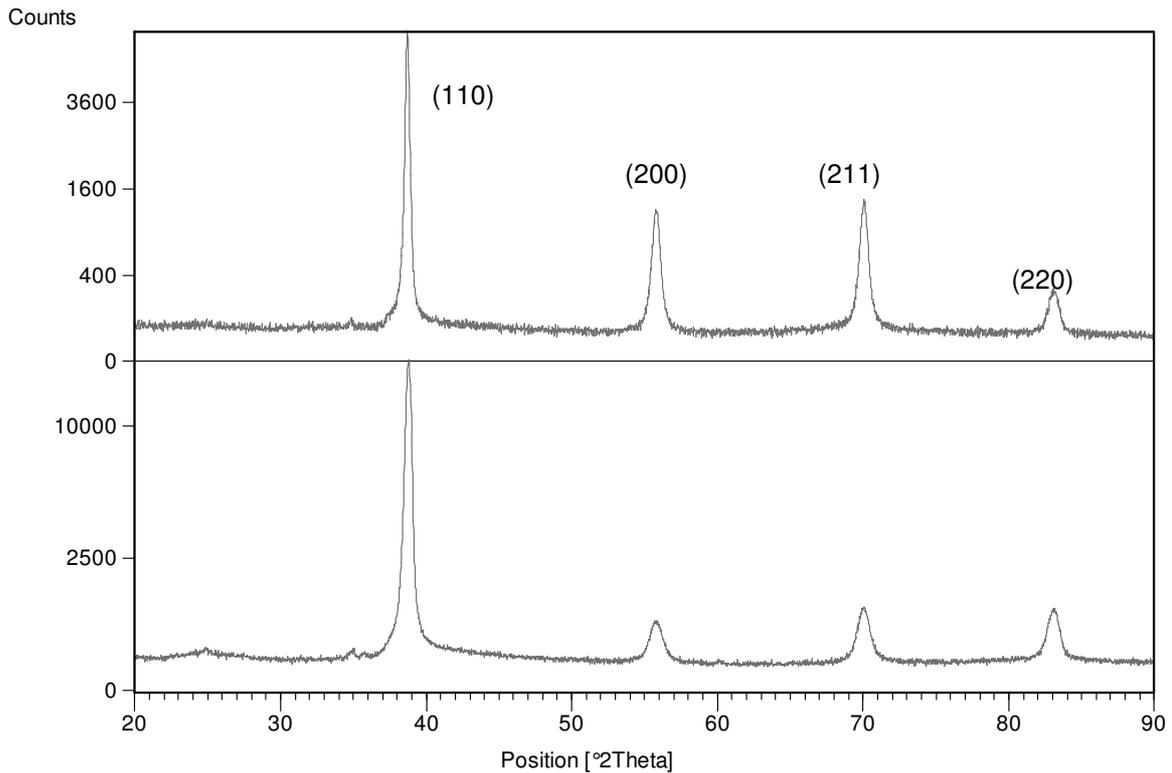


Bild 35: Röntgendiffraktogramme für Ti-45Nb in Quer- (unten) und Längsrichtung (oben) zur Stabachse mit Peaks der β -Phase. Bei dem Peak bei $2\Theta = 35,6984^\circ$ handelt es sich vermutlich um K_β der $K_{\alpha 1}$ -Linie bei $38,4817^\circ$.

4.2.2 Korrosionsverhalten

Als statischer Versuch ist in PBS ein Langzeitimmersionstest über 74 Wochen durchgeführt worden. Durch Gleichstrommessungen ist das freie Korrosionspotential ermittelt worden. Anschließend ist potentiodynamisch polarisiert worden. Als Wechselstrommethoden sind die elektrochemische Impedanzspektroskopie und Mott-Schottky-Messungen zur Anwendung gekommen.

4.2.2.1 Immersionstests

Es sind Langzeitversuche in PBS Lösung bei 37°C über 74 Wochen durchgeführt worden. Bild 36 zeigt den zeitlichen Verlauf der relativen Probenmasse. Die Probenmasse für Ti-45Nb sinkt z.B. absolut von 1009,571 mg auf 1009,520 mg bei $3,4\text{ cm}^2$ eingetauchter geometrischer Probenfläche nach 74 Wochen, für Ti-35Zr-10Nb von 615,940 mg auf 615,833 mg bei $3,2\text{ cm}^2$ Probenfläche. Dies entspricht einer sehr niedrigen Korrosionsrate von $0,036\ \mu\text{g/a}$ für Ti-45Nb bzw. von $0,082\ \mu\text{g/a}$ für Ti-35Zr-10Nb. Die theoretisch berechenbaren Korrosionsraten bei Annahme ebenmäßiger Korrosion ohne Passivierung lägen für Ti-45Nb bei $1,84 \cdot 10^{-8}\text{ mm/a}$, für Ti-35Zr-10Nb bei $4,88 \cdot 10^{-8}\text{ mm/a}$. Diese

Größenordnung ist durch das gleichzeitige, entgegengesetzt gerichtete Aufwachsen der Oxidschichten bedingt so gering, dass eine Angabe aus Korrosionssicht keinen Sinn macht.

Im Immersionstest erfolgt eine Massenabnahme bis zu etwa 32 Wochen (Bild 36), in denen vermutlich Titan- und / oder Niobionen in den Elektrolyten übergehen, so dass die Probenmasse sinkt. Ein weiteres Oxidschichtwachstum erfolgt entweder nicht oder das Lösen der Titan- / Niobionen überwiegt das Schichtwachstum. Bis zum Messende nach 74 Wochen folgt ein stationärer Gleichgewichtszustand, in dem die Masse im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt. Es erfolgt weder ein Abplatzen der Schicht noch ein nennenswerter Korrosionsabtrag oder nennenswertes Schichtwachstum.

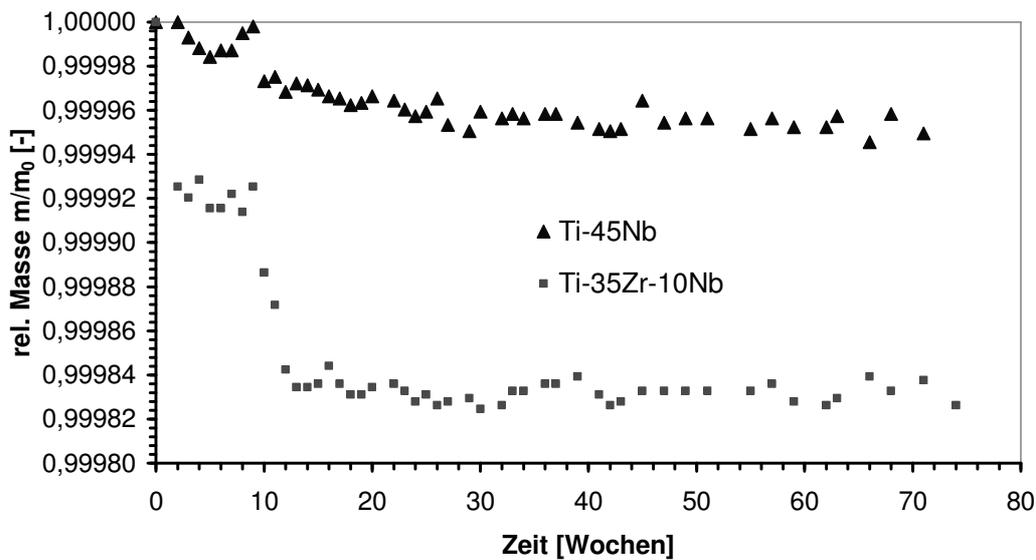


Bild 36: Relative Masse von Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb in PBS bis zu 74 Wochen Immersionszeit mit wöchentlichem Wechsel des Elektrolyten (m_0 : Ausgangsmasse; m : Masse zum Zeitpunkt t); Ti-35Zr-10Nb wird im entsprechenden Kapitel diskutiert.

4.2.2.2 Freies Korrosionspotential

Nach sieben Tagen Messung des freien Korrosionspotentials liegt in PBS für Ti-45Nb mit $-154 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ein leicht instabileres freies Korrosionspotential gegen oxidierende Bedingungen vor als für Reintitan mit $-50 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (Bild 17).

Im Vergleich zwischen PBS und PBS mit einem $0,1 \text{ M}$ Wasserstoffperoxidzusatz verschiebt sich das freie Korrosionspotential für 1200 er SiC geschliffenes Ti-45Nb durch die Wasserstoffperoxidzugabe nach 7 Tagen zu $-79 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (Bild 17). In PBS Lösung ist Ti-45Nb instabiler gegen oxidierende Bedingungen als in einer Lösung mit H_2O_2 -Zusatz.

Der Eintaucheffekt ist für Ti-45Nb in beiden Lösungen schnell. Die stabile Potentialreihenfolge ist bereits bei der ersten Messung im eingeschwungenen Zustand nach einer Stunde erreicht. Der Umbauvorgang des amorphen „Native Oxide“ [Ask 1990]

kommt für Ti-45Nb im Vergleich zu Reintitan nicht zum Tragen. Der Einschwingvorgang dauert für PBS mit Wasserstoffperoxid mit über 72 Stunden wesentlich länger als ohne H_2O_2 (25 Stunden). Ursache ist die Zersetzung des Wasserstoffperoxids, die neben der Schichtreaktion stattfindet und das Korrosionssystem durch eine weitere Zeitkonstante aus dem Gleichgewicht lenkt. Nach einer Woche ist für Reintitan die Plateauphase der H_2O_2 -Konzentrationsabnahme als quasistationärer Zustand erreicht, was sich auch für Ti-45Nb im Einschwingen auf ein konstant linear ansteigendes Ruhepotential zeigt ($y = 0,072 x - 161,42$ in Bild 17). Dies erfolgt analog der Messung in PBS, aber zu positiveren Potentialen verschoben, was einer stabilen Passivierung entspricht mit großer Reserve gegen reduzierende Bedingungen. Die Schwankungen der Messwerte aufgrund der verwendeten Erdung der Messeinrichtung beträgt etwa ± 3 mV.

Messungen der H_2O_2 -Konzentration über eine Woche (Tabelle 27) zeigen nach einer Woche einen etwa 30 % igen H_2O_2 -Abbau, so dass das konstante freie Ruhepotential auf einen Gleichgewichtszustand der elektrochemischen Korrosionsreaktion bei Anwesenheit von H_2O_2 zurückgeführt werden kann und nicht auf einen vollständigen Verbrauch von H_2O_2 .

4.2.2.3 Polarisation

Für Ti-45Nb in PBS-Lösung zeigt sich in der potentiodynamischen Polarisation analog zu Reintitan ein typisches zweistufiges Passivierungsverhalten mit spontaner Passivierung und Spaltkorrosion als Schadensmechanismus (Bild 38b) bei sehr hohen Durchbruchpotentialen (mittelgraue Kurve in Bild 18). Nach dem Aktivbereich mit kathodischer Kontrolle folgt im Vergleich zu Reintitan ein verkürzter erster Passivbereich ohne signifikante Unterschiede in der passiven Reststromdichte (Bild 18). In diesem Potentialbereich verstärkt sich der Ionen- und Elektronenübergang in den Elektrolyten durch das Zulegieren von 45 Gew.-% Niob nicht.

In der zweiten Passivstufe als Maß für die Anfälligkeit gegen Verschiebungen von Oxidationspotentialen des Korrosionssystems zeigen sich signifikante Unterschiede im Vergleich zu Reintitan. Das Durchbruchpotential der ersten Passivstufe ist zu negativeren Potentialen verschoben und die passive Reststromdichte der zweiten Passivstufe liegt um eine Größenordnung niedriger als für Reintitan, d.h. wenn Verschiebungen im natürlichen Oxidationspotential des Korrosionssystems auftreten, z.B. durch ungeschickte Konstruktion, massive Oberflächenbeschädigung beim Einsetzen eines Implantats oder ersten Schäden mit Belüftungselementbildung, so ist Ti-45Nb im Vergleich zu Reintitan anfälliger gegen das Initialstadium der Spaltkorrosion, nicht jedoch gegen den eigentlichen Korrosionsschaden, da der Passivbereich der zweiten Stufe bis über sehr hohe $+11 V_{SCE}$ reicht (mit sehr stabilen passiven Reststromdichten, die in der Größenordnung nur leicht erhöht zur passiven Reststromdichte der ersten Passivstufe von Reintitan sind).

Der fehlende sehr starke Anstieg der passiven Reststromdichte zur zweiten Stufe hin weist im Vergleich zu Reintitan auf eine stärkere Reduktion der Passivschicht von Ti-45Nb oder auf eine geringere Wasseroxidation durch den Niobzusatz in Ti-45Nb hin. Eine stärkere Reduktion der Oxidschicht würde zu einem Farbwechsel führen, was nicht beobachtet worden ist, so dass für Ti-45Nb ein Überwiegen der geringeren Wasseroxidation mit

geringerer Wasserstoffperoxidproduktion wahrscheinlich ist. Darauf weist ebenfalls das Durchbruchpotential E_{D1} von Reintitan hin, das zu höheren Potentialen verschoben ist: Wasserstoffperoxid oxidiert Reintitan stärker als Ti-45Nb, was zu höheren Schichtdicken führt, die zeitlich länger brauchen bis sie zur Passivschicht der zweiten Stufe oxidiert werden, was sich in der potentiodynamischen Messung in positiveren Durchbruchpotentialen E_{D1} äußert.

Die Repassivierung von Ti-45Nb ist im Vergleich zu Reintitan durch das positivere Schutzpotential verbessert, so dass sich die Ti-45Nb-Legierung durch eine sehr hohe Reserve gegen die spezifischen Korrosionsschäden in biokompatiblen Systemen auszeichnet.

Der Vergleich für Ti-45Nb zwischen PBS und PBS mit einem 0,1 M Wasserstoffperoxid-zusatz zeigt signifikante Unterschiede in der passiven Reststromdichte der ersten Passivstufe (Tabelle 26), bei den Probenfarben bei Potentialen des Korrosionsschadens und bei der Repassivierung (Bild 37). Wasserstoffperoxid als starkes Oxidationsmittel erhöht die passive Reststromdichte als Maß für den Ionen- und Elektronenübergang, was vermutlich durch eine Zunahme der Fehlstellen in der Oxidschicht durch das schnelle Wachstum in der potentiodynamischen Polarisation begründet ist. Die Reduzierung der Überspannung durch Wasserstoffperoxid würde nach dem Ohmschen Gesetz nicht zu einer erhöhten passiven Reststromdichte führen. Ab Potentialen der zweiten Stufe wird im Elektrolyten durch Wasseroxidation Wasserstoffperoxid gebildet (theoretisch bei pH 7,4 und 0,1 M H_2O_2 bei $+2,184 V_{SHE}$ [Pourbaix 1974]), so dass der Effekt der H_2O_2 -Zugabe auf die passive Reststromdichte in diesem höheren Potentialbereich vernachlässigt werden kann, was sich in den Kurvenverläufen (Bild 18) widerspiegelt.

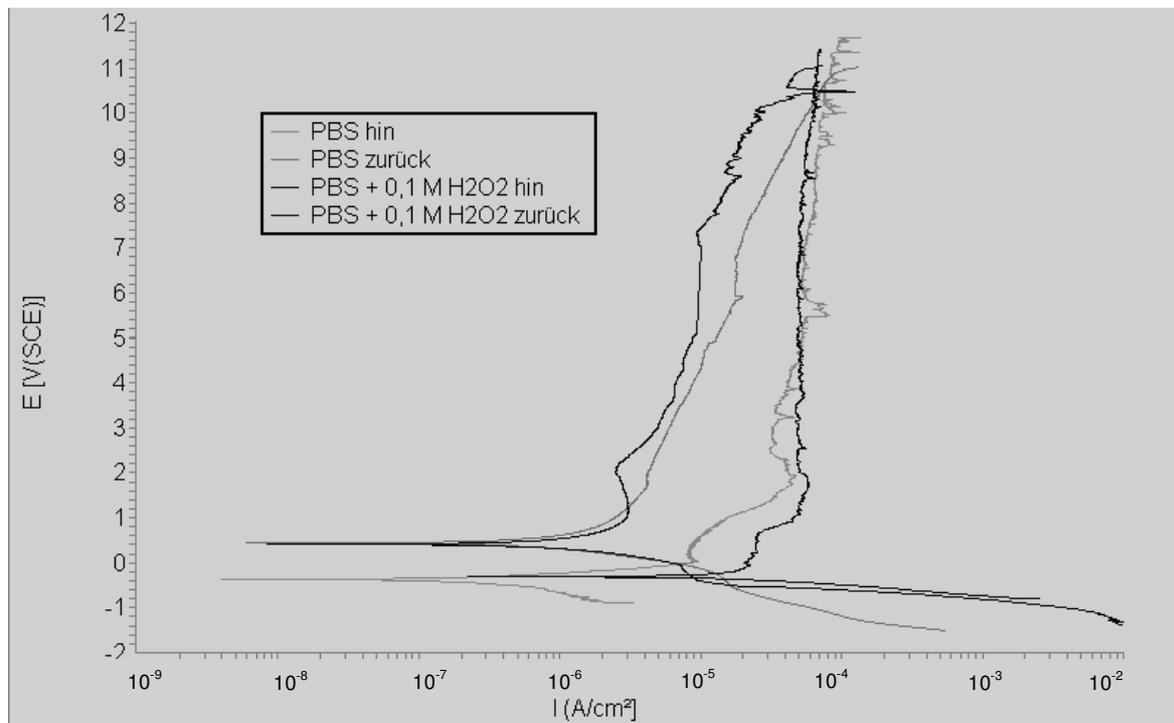


Bild 37: Potentiodynamische Polarisation für Ti-45Nb in PBS und PBS + 0,1 M H_2O_2 mit Passivierungs- und Repassivierungsverhalten (Scanrate 1 mV/s, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben)

Im Vergleich zu PBS-Lösung zeigt sich für Ti-45Nb in PBS mit H₂O₂ bei einem Potential von +10 V_{SCE} eine blaue Farbe anstatt Violett wie in PBS. Bei der Repassivierung bis -1,5 V_{SCE} zeigt die Probe von innen nach außen eine blaue über violette zu gelbe Färbung, jeweils vertikal angeordnet in Richtung des Potentialverlaufs.

Röntgendiffraktogramme der Proben an den verschiedenen Potentialstufen zeigen keine signifikanten Unterschiede bezüglich möglicher Peakverschiebungen. Unterschiede in der Oxidzusammensetzung und in Bezug auf Wasserstoffeinlagerung gehen im Untergrundrauschen unter bzw. werden aufgrund der Anregungszone des Röntgenstrahls nicht signifikant erfasst.

Schichtdickenberechnungen aus den Polarisationsversuchen bis +6 V_{SCE} zeigen in PBS für Ti-45Nb dickere Schichtstärken als für Reintitan, während die Berechnungen aus der EIS im vergleichbaren Einschichtmodell für Reintitan dickere Schichtstärken ergeben (Bild 20).

Kennwert	Einheit	PBS	s	PBS + H ₂ O ₂	s
i_{corr}	[A/cm ²]	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-6}$	$7,66 \cdot 10^{-7}$
E_{corr}	[V _{SCE}]	-0,448	0,033	-0,306	0,036
i_{crit}	[A/cm ²]	$8,76 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
E_{crit}	[V _{SCE}]	-0,035	0,078	-0,085	0,077
i_{pRd1}	[A/cm ²]	$8,66 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$
E_{D1}	[V _{SCE}]	0,918	0,189	0,671	0,041
i_{pRd2}	[A/cm ²]	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$9,17 \cdot 10^{-6}$
E_{D2}	[V _{SCE}]	11,6	0,02	11,4	1,1
E_{prot}	[V _{SCE}]	10,7		11,1	
β_{A}	[V/Dekade]	0,157	0,023	0,186	0,042
β_{C}	[V/Dekade]	-0,306	0,094	-0,187	0,024
KR	[mm/a]	20,0	18,1	633,0	67,1
R_{p}	[Ω cm ²]	$2,88 \cdot 10^5$	$1,56 \cdot 10^5$	$5,62 \cdot 10^3$	$1,17 \cdot 10^3$

Tabelle 26: Korrosionskennwerte aus potentiodynamischer Messung für Ti-45Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ (Scanrate 1 mV/s, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben)

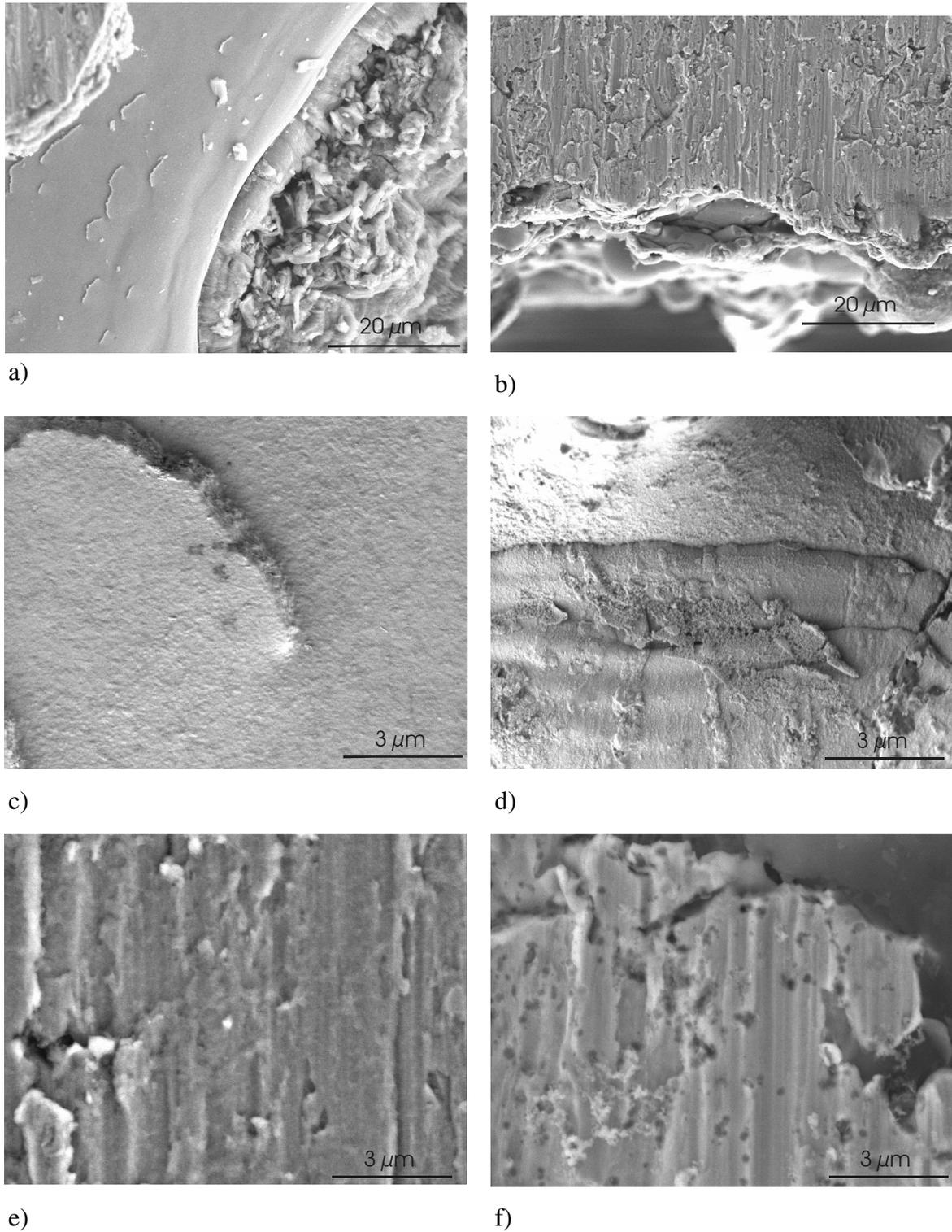


Bild 38: Korrosionsschaden (Potentiale siehe Tabelle 26) an Ti-45Nb in PBS im Vergleich zu PBS + 0,1 M H₂O₂: a) PBS, REM 10 kV, oben links geschliffene Oxidschicht, mittlerer Teil mit freier, blanker Metalloberfläche und rechts Korrosionsprodukte, b) PBS + 0,1 M H₂O₂, REM 10 kV, oben geschliffene Oberfläche, Mitte mit Ätzstelle und Korrosionsprodukten, unten Probenrand mit Resten der Einbettung, c) PBS, REM 1 kV, Ätzstelle mit Schuppen an freier Oberfläche, d) Ätzstelle PBS + H₂O₂, REM 1 kV, und e/f) geschliffene Probenoberfläche nach Repassivierung bis -1,5 V_{SCE}, REM 10 kV: e) PBS, f) PBS + 0,1 M H₂O₂

4.2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bild 39 und Bild 40 zeigen die Messwerte der EIS von Ti-45Nb in PBS, Bild 41 und Bild 42 für PBS mit 0,1 M H_2O_2 -Zusatz.

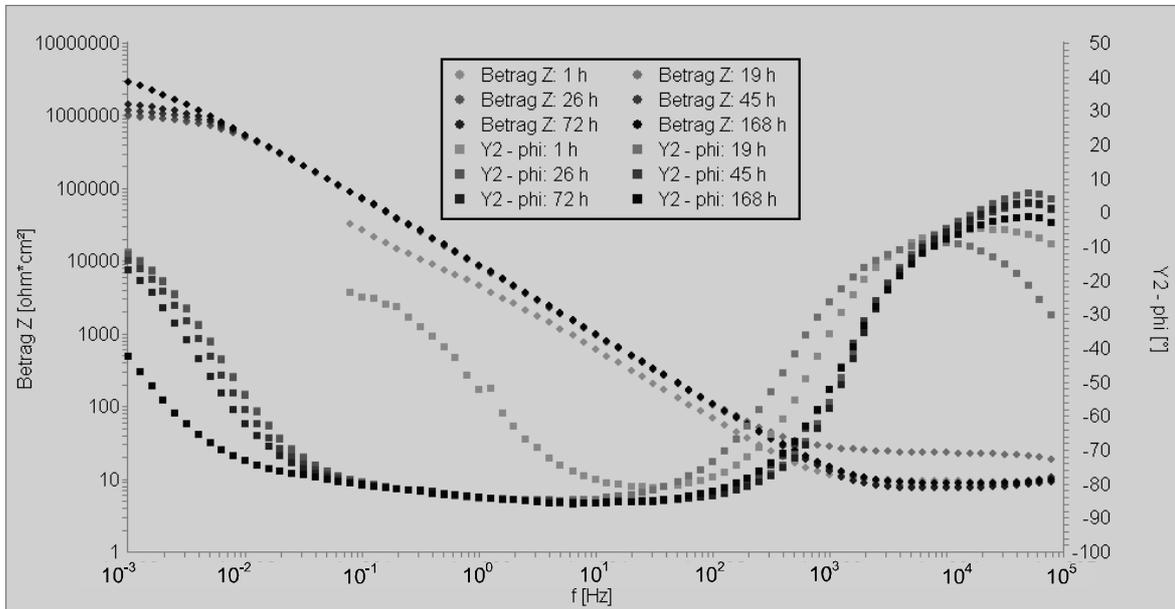


Bild 39: Bode-Diagramm über 168 h von Ti-45Nb in PBS (1200er SiC geschliffene Proben, $\Delta E = 7$ mV rms, 37° ; E_{OC})

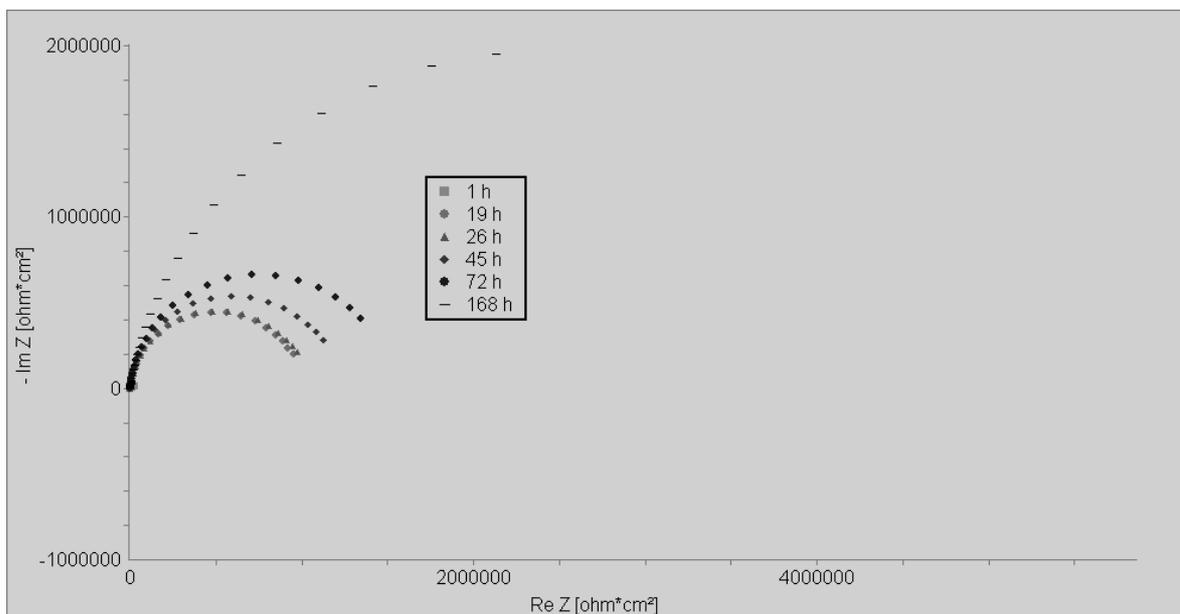


Bild 40: Nyquist-Diagramm über 168 h von Ti-45Nb in PBS (1200er SiC geschliffene Proben, $\Delta E = 7$ mV rms, 37° ; E_{OC})

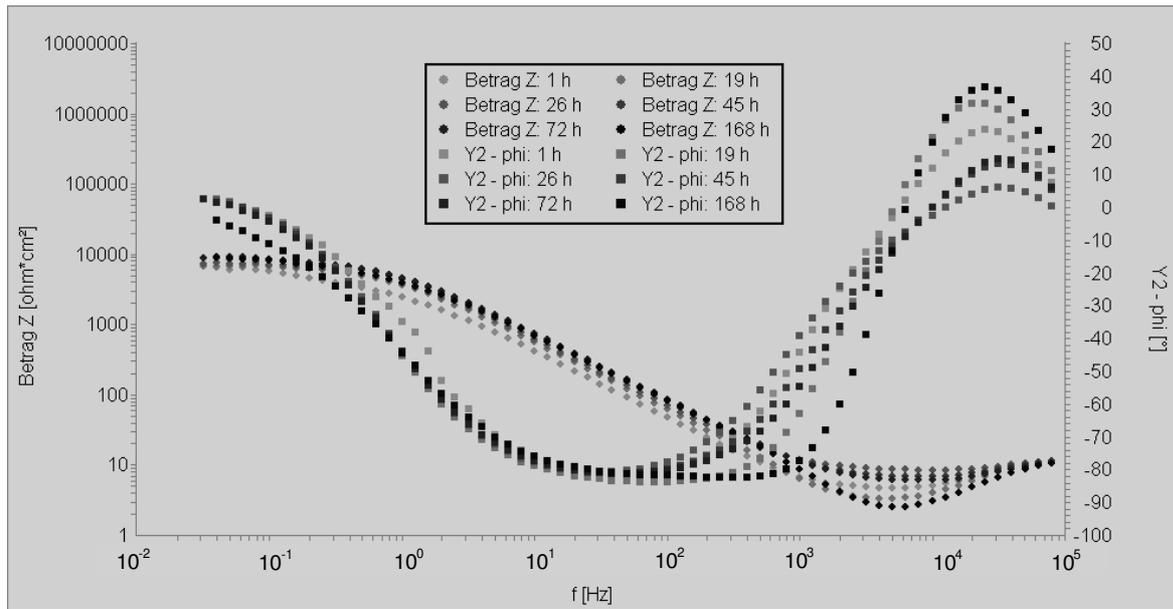


Bild 41: Bode-Diagramm über 168 h von Ti-45Nb in PBS + 0,1 M H₂O₂-Zusatz zu Beginn der Messung (1200er SiC geschliffene Proben, $\Delta E = 7$ mV rms, 37 °C; E_{OC})

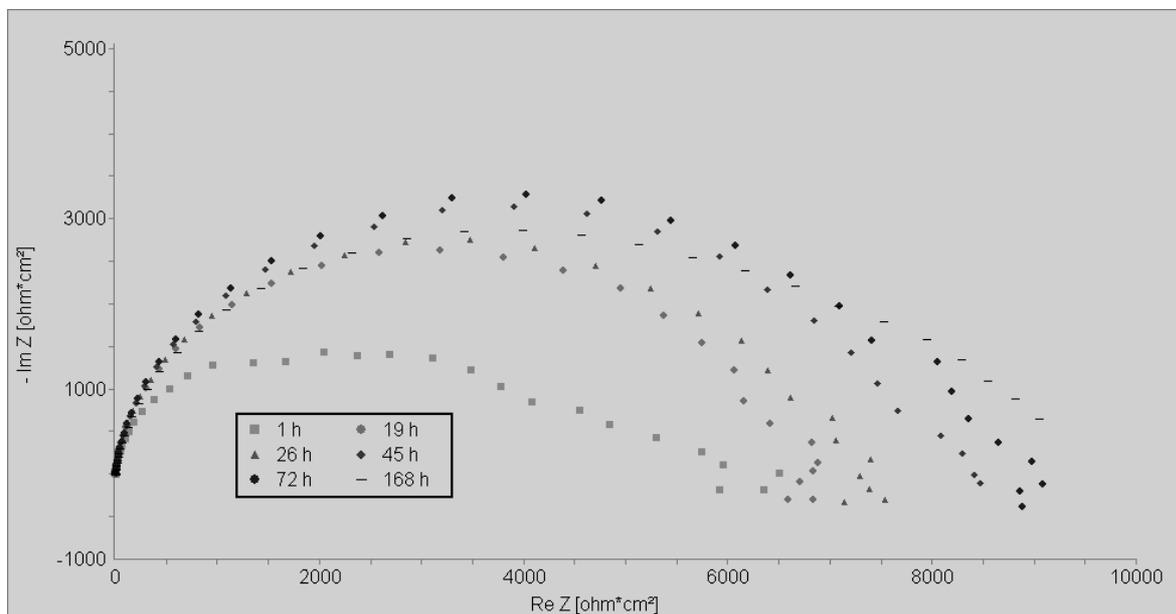


Bild 42: Nyquist-Diagramm über 168 h von Ti-45Nb in PBS + 0,1 M H₂O₂-Zusatz zu Beginn der Messung (1200er SiC geschliffene Proben, $\Delta E = 7$ mV rms, 37 °C; E_{OC})

In PBS zeigt sich ein ausgeprägter Eintaucheffekt bei der 1 h-Messung und eine starke Oberflächenabnahme im Niederfrequenzbereich durch einen Abtrag der Schleifriefen, was sich in der Modellierung nach dem (RR-L)(C_{PER}-CR)-Modell mit der Kondensatorschicht als Hauptschicht (Bild 43) als Abnahme der Kapazität C₂ (Bild 44) zeigen müsste, wie

auch bis 45 Stunden gemessen. Ab 45 Stunden steigt die Kapazität C2 jedoch wieder durch einen überlagerten Schichtabbau, erkennbar im Mittelfrequenzbereich der EIS, so dass ein leichter Anstieg der Kapazität C2 über die Zeit resultiert. In der Schichtstärkenberechnung zeigt sich die Oberflächenabnahme durch Abtrag der Schleifriefen in einer Zunahme der Schichtdicke, was aufgrund der Dimensionen vermutlich nicht nur auf den Abtrag der Schleifriefen zurückzuführen ist, sondern auch auf eine Zunahme der Permittivitätszahl der Kondensatorschicht, was anstatt gleichmäßiger Korrosion für ein verstärktes Lösen von Niobionen anstatt Titanionen sprechen würde.

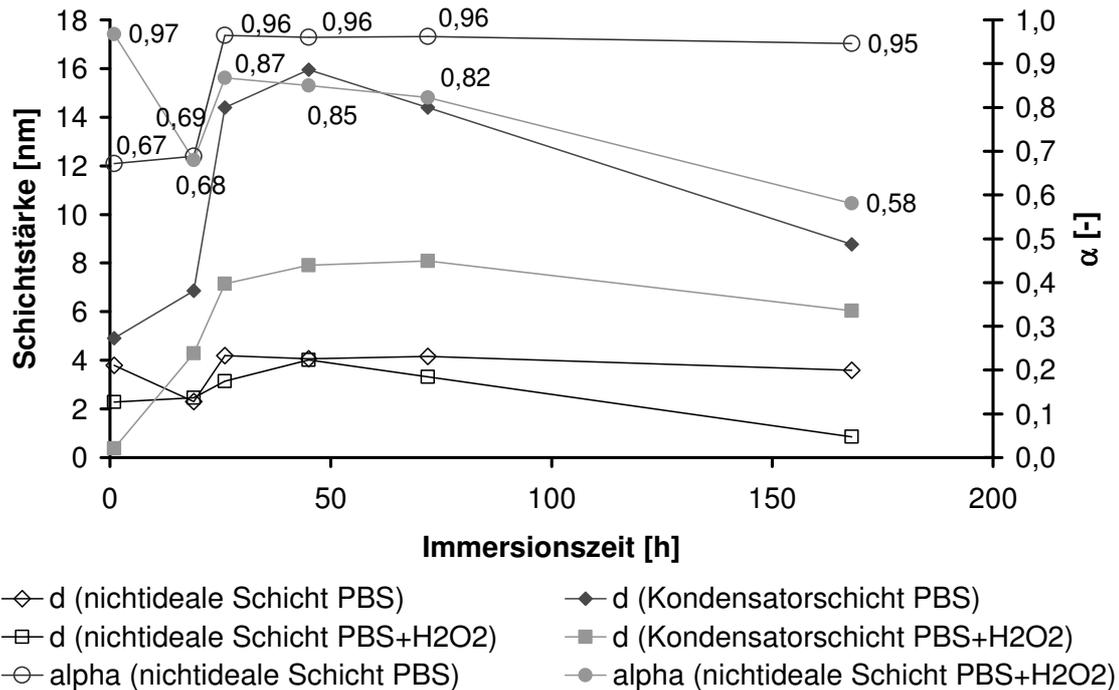


Bild 43: Theoretische Entwicklung der Schichtstärken (berechnet unter der Annahme $\epsilon_r = \text{const}$) von Ti-45Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ nach dem Modell (RR-L)-(CPE-(CR)) für 1 h bis 168 h Immersionszeit unter Berücksichtigung des Parameters α der nichtidealen Schicht

Die nichtideale Schicht von Ti-45Nb in PBS entwickelt sich bis zu 26 Stunden zu einer nahezu idealen Schicht. Bis zu einer Woche erfolgt ein geringes Schichtwachstum bei nahezu konstanter Kapazität. Dies entspricht einem Schichtwachstum der nichtidealen Schicht, welches durch die Umwandlung in die ideale Schicht zunächst gedämpft wird. Die Umwandlung bedeutet für die als innen liegend angenommene Schicht eine Verringerung der Ladungstrennung über den Konzentrationsgradienten der Schicht, da vermutlich die Diffusionsvorgänge durch das Eintauchen beschleunigt werden, entweder durch den Abbau der Diffusionshemmung in der äußeren Schicht oder durch einen Umbau der inneren Schicht selbst. Für einen Effekt durch das Schichtwachstum spricht die Tatsache, dass die Gesamtkapazitäten, erkennbar im Bode- und Nyquist-Diagramm, zuerst bis zur 19 h-Messung ansteigen, bevor der Umbau zur nichtidealen Schicht zwischen 19 und 26 Stunden beginnt. Werden in der Kondensatorschicht verstärkt Niobionen anstatt Titanionen zum Aufbau der Oxidschicht benötigt, erfolgt eine relative Titananreicherung in der nichtidealen Schicht, so dass eventuell durch Zunahme des TiO₂ die Permittivitäts-

zahl der nichtidealen Schicht nur leicht sinkt, so dass die Kapazität C1 wie gemessen nahezu konstant bleibt. Das Schichtwachstum der nichtidealen Schicht kommt durch einen Aufbau der äußeren Schicht zum Stillstand, so dass die Schichtkapazität C1 und der Schichtwiderstand R1 der nichtidealen Schicht nicht weiter steigen.

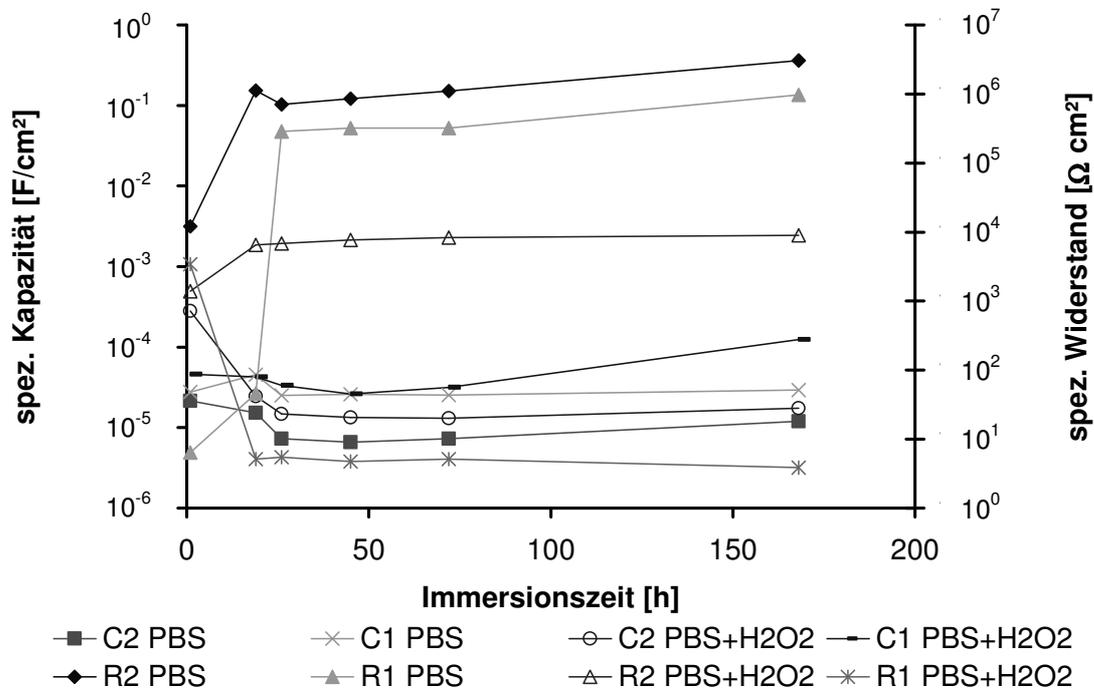


Bild 44: Entwicklung der Kapazitäten und Widerstände von Ti-45Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ nach dem Modell (RR-L)-(CPE-(CR)) für 1 bis 168 Stunden Immersionszeit (2: Kondensatorschicht, 1: nichtideale Schicht berechnet aus Y_1 und α mit ω''_{max} , geschliffene Proben, 37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{OC})

Wasserstoffperoxid führt, wie bereits bei Reintitan diskutiert, auch bei Ti-45Nb in PBS mit 0,1 M H₂O₂ zu niedrigeren Schichtdicken als in PBS. Im Gegensatz zu Reintitan erfolgt dies allerdings nicht allein durch Diffusionsprozesse in der inneren Schicht, da der Parameter α wie bei Ti-45Nb in PBS nicht steigt, sondern von der idealen Schicht beim Eintauchen zunächst fällt, was langsamere Diffusion in der nichtidealen Schicht bedeutet, dann jedoch zwischen 19 und 26 Stunden wieder steigt, was dem in PBS festgestellten Sprung durch eine Titanoxidanreicherung mit leichtem Abfall der Permittivitätszahl entspricht, bevor α bis 168 Stunden kontinuierlich sinkt. Das Sinken von α in Anwesenheit von H₂O₂ folgt dem Verlauf der Schichtkapazität C1 der nichtidealen Schicht, die über die Zeit ansteigt und eine hohe Aufladung darstellt, so dass die Titananreicherung in der nichtidealen Schicht anscheinend einen Stillstand im Schichtwachstum bewirken kann. Die Schichtstärke der äußeren Kondensatorschicht nimmt über die Zeit durch Lösen von Niobionen in den Elektrolyten bei fehlender Nachdiffusion aus dem Gefüge durch die TiO₂-Sperrschicht ab. In PBS mit H₂O₂ beginnt die Abnahme der Schichtstärke der äußeren Kondensatorschicht später als in PBS, was dem weitgehenden Abfall von α in PBS mit H₂O₂ entspricht, so dass Wasserstoffperoxid zu langsamerer Diffusion in der

inneren Schicht führt. Zur Diskussion lassen sich die Ergebnisse der Halbleiteruntersuchungen heranziehen, da H_2O_2 als Wasserstoffperoxidion Elektronen an das Leitungsband abgeben kann und daher irgendwann das Leitungsband füllt, was zur Isolation führen kann, so dass über eine Ladungstrennung die treibende Kraft für die Diffusion verringert wird.

Bei den polarisierten Proben zeigt sich ein anderes Bild. Sowohl in PBS als auch in PBS mit H_2O_2 erweisen sich die nichtidealen Schichten als nahezu ideale Kondensatorschichten, wie bereits bei Reintitan festgestellt worden ist, da das äußere angelegte Potential die Energie der Donatorenterme verschiebt, erkennbar am linearen Verlauf der Mott-Schottky-Geraden (Bild 47), und daher die Ladungstrennung der nichtidealen Schicht aufheben kann.

In PBS mit H_2O_2 findet für polarisiertes Ti-45Nb im Vergleich zu nichtpolarisiertem Ti-45Nb keine Verringerung des Parameters α statt, welcher bei nichtpolarisiertem Ti-45Nb die Diffusionshemmung durch Ladungstrennung in der nichtidealen Schicht widerspiegelt. Das äußere angelegte Potential kann vermutlich die Ladungstrennung überwinden, eventuell unter Nutzung der verringerten Überspannung durch Wasserstoffperoxid, da im entsprechenden Potentialbereich der Mott-Schottky-Geraden im Vergleich zu nichtpolarisiertem Ti-45Nb kein Unterschied in der Geradensteigung zwischen PBS und PBS mit H_2O_2 besteht. Ebenfalls dafür spricht die fallende Kapazität der inneren Schicht, was durch die Titananreicherung in der inneren Schicht C1, wie für PBS diskutiert, erfolgen könnte.

Während am Ruhepotential die Titananreicherung zur Ausbildung einer Sperrschicht führt, erfolgt bei höheren Potentialen durch das aufgegebene Potential eine Verschiebung der Energieniveaus in Bereiche, in denen Leitung in der Oxidschicht durch Anheben der Energieniveaus der Elektronen in das Leitungsband möglich ist. Bei höheren Potentialen findet für Ti-45Nb vermutlich keine Titananreicherung in der nichtidealen Schicht bzw. Niobanreicherung in der Kondensatorschicht statt, wie von Yu [Yu 1996] an bei $+3,33 V_{\text{SCE}}$ polarisierten Reintitan-Proben am Ruhepotential beschrieben, was zum Versagen der Oxidschicht am Durchbruchpotential führen würde. Vermutlich daher sind die Durchbruchpotentiale für Ti-45Nb im Vergleich zu Reintitan erhöht.

Die Kondensatorschicht wächst zwischen $+2 V_{\text{SCE}}$ und $+4 V_{\text{SCE}}$ (Bild 45) in PBS und in PBS mit H_2O_2 insgesamt kaum, was im Gegensatz zum Erscheinen der gelben Probenfarbe steht, was auf deutliches Schichtwachstum hinweist. Schichtwachstum entspräche einer verringerten Kapazität, was nicht gemessen worden ist, so dass es einen zusätzlichen Einfluss geben muss, der zum Ausgleich der Verringerung der Kapazität durch das Schichtwachstum die Schichtstärke gleichzeitig erhöht. Eine vergrößerte Rauigkeit könnte dies hervorrufen, aber letztendlich bleibt diese Erscheinung unklar.

Zwischen $+4 V_{\text{SCE}}$ und $+6 V_{\text{SCE}}$ (Bild 45) zeigt sich in PBS, wie für Reintitan diskutiert, der Reduktionseffekt auf die Oxidschichten. Durch eine niedrigere Permittivitätszahl durch die Reduktion der Schicht steigt die Kapazität C2 der Kondensatorschicht, wobei eine Dämpfung des Anstiegs durch einen weiteren Abtrag der Schleifriefen und eine Erhöhung durch den Schichtabtrag erfolgt.

Bei $+4 V_{\text{SCE}}$ befindet sich die innere Schicht im leitenden Zustand und verliert an Kapazität, was einem Entladevorgang entspricht. In der Schichtdickenberechnung unter

der Annahme konstanter Permittivitätszahl gibt dies ein Schichtwachstum vor, welches vermutlich nicht in so starkem Ausmaß stattfindet. Warum der Widerstand der nichtidealen Schicht bis $+6 V_{SCE}$ sehr stark ansteigt, bleibt unklar. Eventuell bildet sich zunächst ein nicht leitender Hohlraum, bevor es zum Abplatzen der äußeren Kondensatorschicht kommt, wie im Schadensbild ersichtlich (Bild 38). Dies würde den Anstieg des Widerstands $R1$ teilweise erklären, nicht jedoch den weiteren Abfall der Kapazität $C1$, so dass ein weiterer unbekannter Effekt, wie bereits für die Kondensatorschicht diskutiert, für die Erklärung dieses Verlaufs der Messwerte notwendig ist.

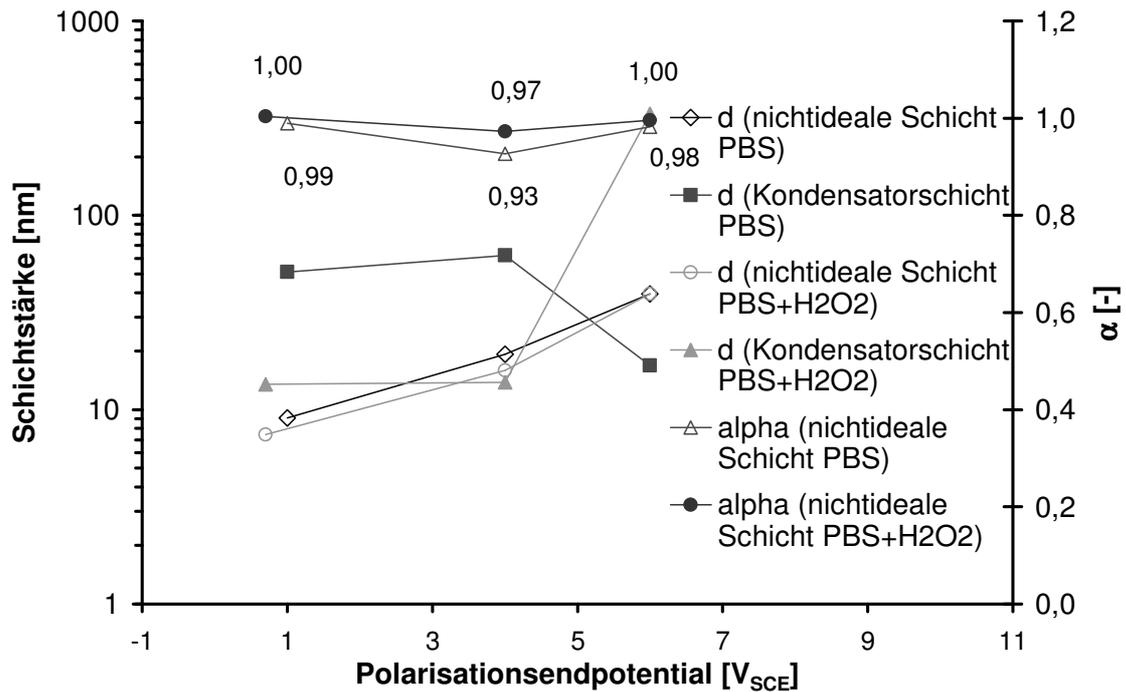


Bild 45: Theoretische Schichtstärkenentwicklung (Berechnung unter der Annahme $\epsilon_f = \text{const}$) von Ti-45Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ nach potentiodynamischer Polarisation von $-0,8 V_{SCE}$ bis zum Polarisationsendpotential mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit aus der Modellierung nach (RR-L)-(RCPE-(RC)) (1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{DC} am Polarisationsendpotential)

Wasserstoffperoxid wirkt hauptsächlich auf den Umbau der Kondensatorschicht. Bei hohen Potentialen zwischen $+4 V_{SCE}$ und $+6 V_{SCE}$ sinken die Kapazität der Kondensatorschicht $C2$ und der Schichtwiderstand $R2$ anstatt zu steigen (Bild 45). Da die Menge an zugegebenem Wasserstoffperoxid bei diesen Potentialen klein ist gegenüber der Produktion durch Wasseroxidation im Elektrolyten, dürfte die Vorbehandlung der Proben bei niedrigen Potentialen ohne Wasseroxidation zu den entscheidenden Unterschieden führen und nicht die aktuelle Korrosionsreaktion. Es liegt eine niedrigere Schichtdicke vor als in PBS und die Diffusionshemmung in der nichtidealen Schicht durch die Titananreicherung ist stärker ausgeprägt. Es kommt durch die verringerte Überspannung vermutlich bei höheren Potentialen als in PBS zur Leitung in der nichtidealen Schicht, so

dass durch die Reduktion der Kondensatorschicht bei gleichzeitigem Abtrag der Schleifriefen die Kapazität C2 sinkt.

Auffallend ist der stärkere Abfall des Schichtwiderstands der Kondensatorschicht in PBS mit H_2O_2 im Vergleich zu PBS (Bild 44). Vermutlich baut sich in PBS mit H_2O_2 die Kondensatorschicht durch die niedrigeren Ausgangsschichtstärken schneller ab als in PBS, was zum gemessenen niedrigeren Durchbruchpotential in der potentiodynamischen Polarisation (Tabelle 26) in PBS mit H_2O_2 im Vergleich zu PBS passt.

Die Betrachtung der Schichtdicken zwischen Kondensatorschicht und nichtidealer Schicht ohne Polarisation (Bild 43) zeigt für Ti-45Nb, dass es bei einem Elektrolytwechsel von PBS mit H_2O_2 zu PBS zu einem Wachstum der inneren Schicht um den Faktor vier kommen muss, was durch die innere Lage der Schicht zu mechanischen Spannungen führen könnte, insbesondere da die Diffusionsprozesse in Titanoxidschichten in PBS stark gehemmt sind. Für den Einsatz in biokompatiblen Systemen könnte für den Fall einer entstehenden Entzündung im Körper mit Wasserstoffperoxidbildung eine niedrigfrequente Wechsellastbelastung resultieren, die zum Versagen der Schichthftung führen könnte, wie es aus der Praxis der Implantologie als Titanschwamm bekannt ist [Thull 1995].

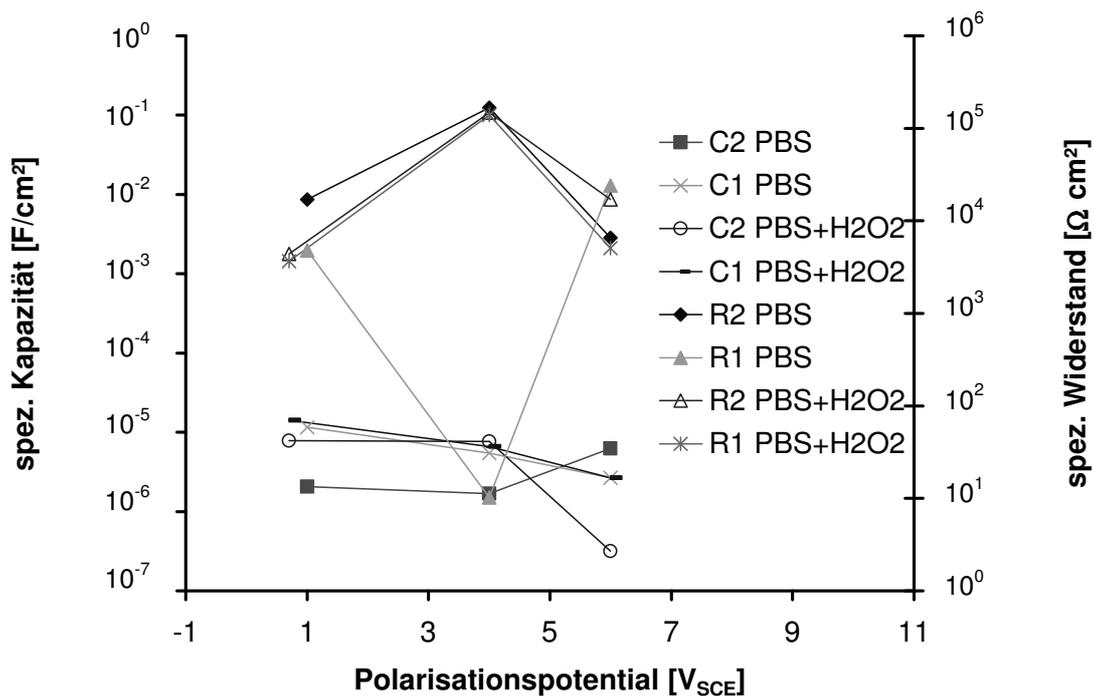


Bild 46: Entwicklung der spezifischen Kapazitäten und Widerstände von Ti-45Nb in PBS und in PBS mit 0,1 M H_2O_2 Zusatz nach potentiodynamischer Polarisation von $-0,8 V_{SCE}$ bis zum Polarisationendpotential mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit aus der Modellierung (RR-L)-(RCPE-(RC)) (1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{DC} am Polarisationendpotential, 2: Kondensatorschicht, 1: nichtideale Schicht berechnet aus Y_1 und α mit ω''_{max})

Ein Grund für den stärkeren Einfluss von Wasserstoffperoxid auf Ti-45Nb als auf Reintitan liegt in der etwa eine Größenordnung verringerten Zersetzungskonstante k (Tabelle 27) der Wasserstoffperoxidzerersetzung (Gleichung 4.3) als Reaktion 1. Ordnung.

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Am Ruhepotential ist H_2O_2 sehr viel länger an der Oberfläche von Ti-45Nb vorhanden als an der Oberfläche von Reintitan, was zum längeren Einfluss der 0,1 M H_2O_2 -Zugabe führt.

Korrosionssystem	k [1/s]	R^2 [-]
Reintitan poliert in PBS + 0,1 M H_2O_2 [Pan 1996a]	$-2,0 \cdot 10^{-6}$	0,846
Ti-45Nb geschliffen in PBS + 0,1 M H_2O_2	$-6,6 \cdot 10^{-7}$	0,910

Tabelle 27: Zersetzungskonstante von Reintitan und Ti-45Nb in PBS + 0,1 M H_2O_2 . Raue Oberflächen erhöhen zusätzlich den Betrag der Reaktionskonstante.

4.2.2.5 Mott-Schottky-Messungen

In PBS zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen polarisiertem und nicht polarisiertem Ti-45Nb sowohl im Flachbandpotential (Bild 32) als auch im Anstieg von $1/C^2$ (Bild 47). Das Flachbandpotential des polarisierten Ti-45Nb ist im Vergleich zum über 168 Stunden eingetauchten Ti-45Nb von $-1,07 \text{ V}_{\text{SCE}}$ auf $-0,56 \text{ V}_{\text{SCE}}$ verschoben. Die lineare Steigung von $1/C^2$ ist wesentlich niedriger, was im Vergleich zum polarisierten Ti-45Nb auf eine höhere Dichte der „Surface States“ auf dem „Native Oxide“ durch den Immersionstest ohne Polarisation hinweist. Die Ursache scheint im Vorhandensein von Wasserstoffperoxid zu liegen, welches beim Schichtwachstum während der Polarisation gebildet wird bzw. im Elektrolyt „PBS mit Wasserstoffperoxid“ zugesetzt wird und zu einem ähnlichen Flachbandpotential ohne signifikante Unterschiede führt. Die Differenz im Flachbandpotential (Bild 32) von $-0,1 \text{ V}$ für Ti-45Nb zwischen PBS und PBS mit H_2O_2 ist als gering einzuschätzen, da dies in der Mott-Schottky-Gleichung einer Verschiebung des Terms $qN_{\text{SC}}\epsilon_r\epsilon_0/(2C_{\text{H}}^2)$ (Gleichung 4.2) entspricht, welche bereits durch kleine Verschiebungen der Helmholtzkapazität entsteht, z.B. durch Adsorptionsvorgänge oder IR-Drops durch unterschiedliche Kapillarspitzen oder Kapillarpositionen. Die Größenordnung von $0,1 \text{ V}$ kann ebenfalls bereits durch den wellenförmigen Verlauf der Mott-Schottky-Geraden (Bild 47) durch die schnellen „Surface States“ des TiO_2 entstehen.

Wasserstoffperoxid als starkes Oxidationsmittel kann während der kathodischen Reaktion reduziert werden, so dass die kathodische Sauerstoffreduktion mit ihrer hohen Überspannung die anodische Oxidation nicht mehr kontrolliert. Neben diesem Effekt von Wasserstoffperoxid auf die kathodische Reaktion zeigt sich ein zusätzlicher Halbleitereffekt auf die anodische Reaktion der polarisierten Proben. H_2O_2 führt zu einem verkürzten Potentialbereich, in dem sich der Anstieg von $1/C^2$ abschwächt (Bild 47), d.h. in welchem sich der Kondensatoranteil der Schicht nach der Kondensatorformel auflädt. Dieser Effekt ist vermutlich auf die dünneren Schichtstärken in PBS mit H_2O_2 im Vergleich zu PBS

zurückzuführen, da insgesamt höhere Kapazitäten mit H_2O_2 erreicht werden, erkennbar in der Mott-Schottky-Geraden an niedrigeren Werten für $1/C^2$.

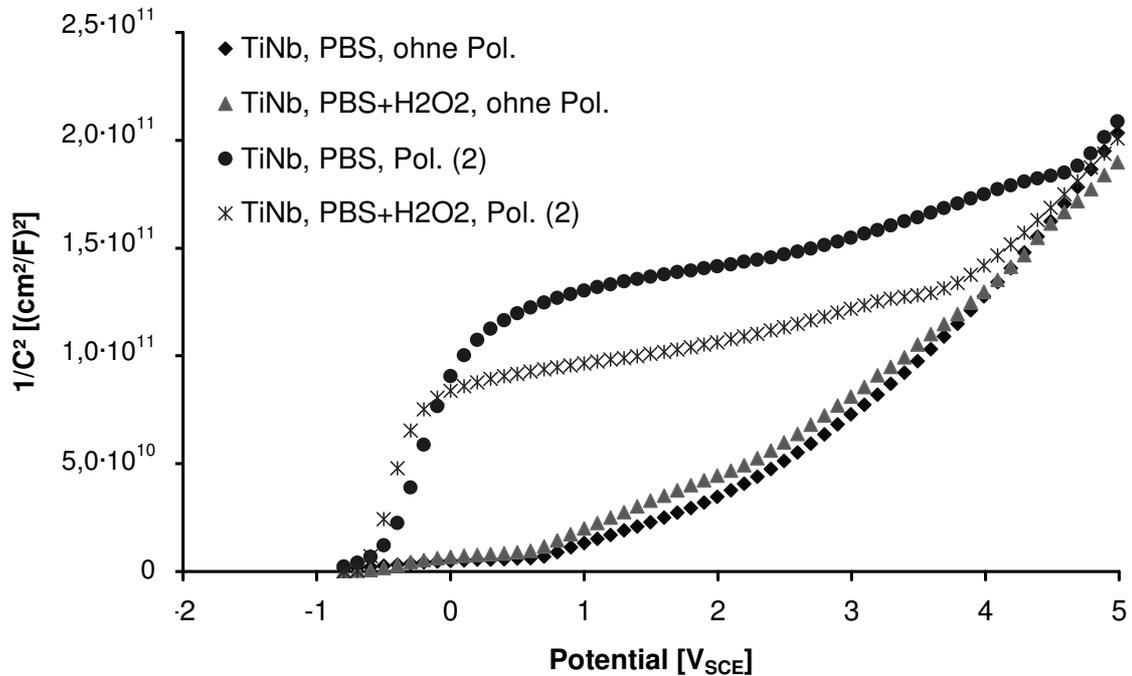
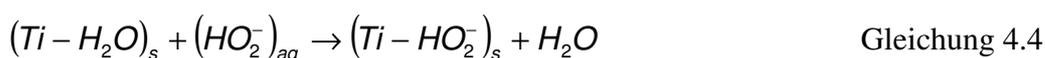
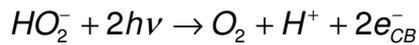


Bild 47: Mott-Schottky-Diagramme für Ti-45Nb (ohne Polarisation: Immersionstest über 168 h bei 37 °C, Polarisation (2): potentiodynamische Polarisation -0,8 V_{SCE} bis +4 V_{SCE} mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit, $\Delta E = 7$ mV rms, 100 Hz, 1200er SiC geschliffene Proben)

Aus der Verschiebung des Flachbandpotentials der nicht polarisierten Probe aus dem Immersionstest durch den Zusatz von Wasserstoffperoxid lässt sich die Reduzierung negativer Ladung durch Chemisorption an die Helmholtzschicht berechnen und eine Bestimmung der HO_2^- -Ionendichte an der Oberfläche vornehmen [Ferrer 1986]. Die Mott-Schottky-Diagramme mit den Ausgleichsgeraden der Polarisation für Ti-45Nb in PBS und in PBS mit einem 0,1 M Zusatz von Wasserstoffperoxid (Bild 32) zeigen eine Verschiebung des Flachbandpotentials von -1,07 V_{SCE} für PBS auf -0,69 V_{SCE} für PBS mit Wasserstoffperoxid. Wird von einer Kapazität der Helmholtz-Schicht von 40 μF ausgegangen, erhält man bei einer Flachbandverschiebung durch H_2O_2 von +0,38 V eine Abnahme der negativen Ladungsdichte an der Oberfläche von etwa $1,4 \cdot 10^{-5}$ C ($dQ/dE = C$). Diese Ladungsdichte entspricht einer fehlenden Belegung der Oberfläche mit Wasserstoffperoxidionen von $8,7 \cdot 10^{13}$ pro cm^2 Oberfläche. Das Wasserstoffperoxidion verdrängt durch Anlagerung an Titanionen angelagerte Wassermoleküle nach Gleichung 4.4. Es handelt sich um eine durch das Halbleiterverhalten von Titandioxid bedingte Wechselwirkung, die das sonst bei diesen pH- und Potentialwerten instabile Wasserstoffperoxidion [Pourbaix 1974] als schnelle Zwischenstufe erzeugt (Gleichung 4.4), bevor es seine Elektronen an das Leitungsband (Gleichung 4.5) [Ferrer 1986] abgibt.





Gleichung 4.5

Für physiologische Anwendungen bedeuten diese Ergebnisse, dass für Ti-45Nb im Vergleich zu Reintitan bei mittleren pH-Werten von 7,4 eine abgeschwächte Halbleiterwechselwirkung zwischen Wasserstoffperoxid und der Ti-45Nb Werkstückoberfläche vorhanden ist, welche sich aus der reinen Betrachtung der stabilen Gleichgewichtsreaktionen im Korrosionssystem nicht alleine erschließen.

Die Rolle von Niob als Donor bleibt unklar. Es entsteht eine unbesetzte Valenzbindung. Das zugehörige Elektron könnte sich im angeregten Zustand im Leitungsband des Nb₂O₅ befinden, was die Steigung von $1/C^2$ wie gemessen erhöhen würde oder in der Bandlücke des TiO₂, was sich in einer verringerten Abschwächung der Steigung von $1/C^2$ und einer Erhöhung der Permittivitätszahl zeigen würde. Die Größe der Effekte ist schwer abzuschätzen, da die Höhe der Dotierung unbekannt ist.

Weiterhin steht das Wasserstoffperoxidion je nach pH und Potential [Pourbaix 1974] im Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxid. Bei Potentialen unter +1,3 V_{SHE} herrscht ein Konzentrationsgradient zwischen Probenoberfläche und Wasser, bei Potentialen über +1,3 V_{SHE} zwischen Probenoberfläche und Wasserstoffperoxid. Durch die endgültige Abgabe der Elektronen des Wasserstoffperoxidions an das Leitungsband könnte das Ion auf der einen Seite oxidiert werden und auf der anderen Seite ein reduzierendes Wirkpotential direkt an der Titanoberfläche freiwerden, was eine Reduktion der Passivschicht als Angriffspunkt für Spaltkorrosion oder Lochkorrosion lokal ermöglichen könnte. Dies würde einen möglichen Angriffs- und Schadensmechanismus für die ansonsten sehr stabile Titandioxid-Passivschicht darstellen, wobei Ti-45Nb, wie in der potentiodynamischen Polarisation gemessen, durch die Verringerung der negativen Ladung an der Oberfläche weniger anfällig wäre. Ti-35Zr-10Nb wäre, wie in der potentiodynamischen Polarisation gemessen, durch die Akkumulation negativer Ladung mit negativer Verschiebung der Flachbandpotentiale durch H₂O₂ anfälliger.

4.2.3 Korrosionsmodell Ti-45Nb

Ausgehend vom „Native Oxide“ erfolgt beim Eintauchen in PBS bzw. in PBS mit Wasserstoffperoxid zunächst eine Umbildung der nichtidealen inneren Schicht zu einer nahezu idealen Schicht, bevor es zum Schichtwachstum dieser inneren Schicht kommt. Dieser Umbauvorgang erfolgt für Ti-45Nb schneller als für Reintitan und auch in PBS mit Wasserstoffperoxid schneller als in PBS. Die Permittivitätszahl der äußeren Kondensatorschicht steigt während ihres Schichtwachstums, was einem verstärkten Lösen von Niobionen entspricht. In der äußeren Kondensatorschicht kommt es vermutlich zur Niobanreicherung und in der inneren nichtidealen Schicht zur Titananreicherung, was die Diffusionsprozesse und daher die Korrosionsreaktion verzögert.

Die Ladungstrennung der inneren Schicht ist geringer als für Reintitan, was erleichterten Diffusionsprozessen und daher einer erhöhten Empfindlichkeit gegen das Initialstadium der Spaltkorrosion entspricht. Die Empfindlichkeit gegenüber dem Spaltkorrosionsschaden zeigt sich als verringert, da bei höheren Potentialen das Wasserstoffperoxidion zunächst schützend auf die Passivschicht wirkt. Die Diffusionsprozesse in der inneren Schicht

kommen über eine Verringerung der Nichtidealität der inneren Schicht zum Stillstand, so dass eine Sperrschicht mit Stillstand der Korrosionsreaktion vorliegt.

Erst bei höheren Potentialen oder höherer Wasserstoffperoxidkonzentration wird die negative Ladungsdichte reduziert, welche weniger aktiven „Surface States“ entspricht. Die Ladungstrennung wird im Vergleich zu Reintitan anschließend von außen beginnend aufgehoben, so dass es wie für Reintitan beschrieben zum Spaltkorrosionsmechanismus kommen kann.

4.3 Ti-35Zr-10Nb

Für die Korrosionsversuche sind für Ti-35Zr-10Nb wie für Reintitan und Ti-45Nb geeignete Proben basierend auf einer Werkstoffcharakterisierung ausgesucht worden.

4.3.1 Werkstoffcharakterisierung

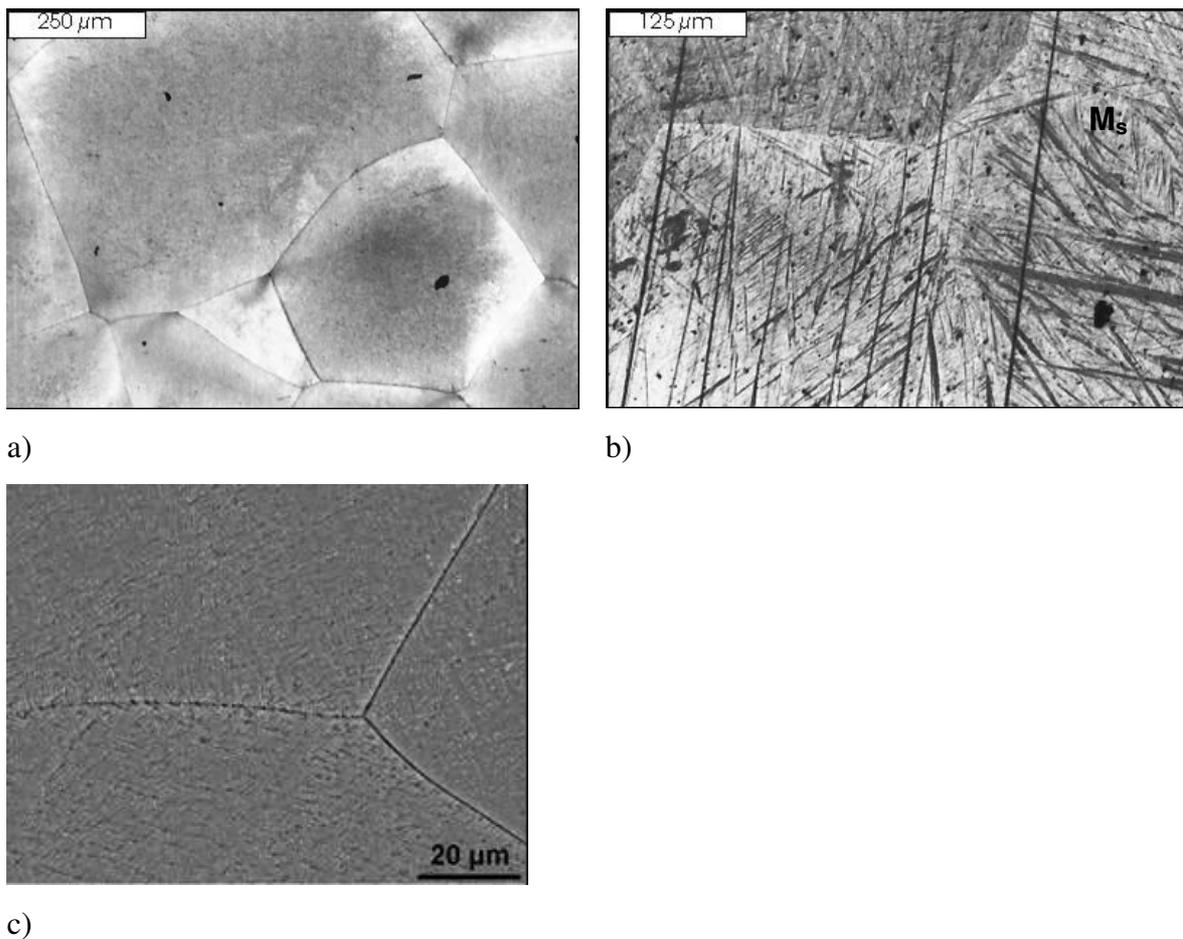


Bild 48: Schliffbilder von Ti-35Zr-10Nb in der Auflichtmikroskopie: a) Gefüge, b) martensitische Randzone (M_s) und c) REM an der Korngrenze mit lentikularer α -Phase (dunkel) verteilt in β -Phase (hell)

Ti-35Zr-10Nb weist in der Auflichtmikroskopie ein globulithisches Gefüge (Bild 48) mit einer mittleren linearen Korngröße D_a von 1000 μm auf. Am Rand des Gussstücks befindet sich eine martensitische Randzone. Das Röntgendiffraktogramm zeigt neben einem Hauptteil β -Phase auch Anteile α -Phase. Das REM-Bild in der Nähe der Korngrenze zeigt, dass sich dort etwa 10 Vol.-% lentikuläres α -Gefüge befindet (Bild 48), welches, wie im Theorieteil diskutiert, auf eine Verformung [Cahn 1996] während der Herstellung hinweist, die sich im Röntgendiffraktogramm in einer starken Textur widerspiegelt.

Bild 49 zeigt diese Textur des warm gewalzten Gussstücks im Röntgendiffraktogramm als Abweichungen der Intensitäten in zwei Ebenen für die β - und α -Phase. Laut EDAX-Punktanalyse findet sowohl im Korninneren als auch an der Korngrenze keine Anreicherung der Elemente statt. Abweichend zur technischen Legierungsbezeichnung Ti-35Zr-10Nb ist der Niobgehalt sowohl im Korninneren als auch an der Korngrenze auf 3 Gew.-% reduziert, der Zirkoniumgehalt beträgt 39 Gew.-% und der Titangehalt 58 Gew.-%.

Aufgrund der ausgeprägten Textur sind für die Korrosionsversuche Proben der Ebene B als Plättchen in Richtung parallel zur Plattenoberfläche verwendet worden.

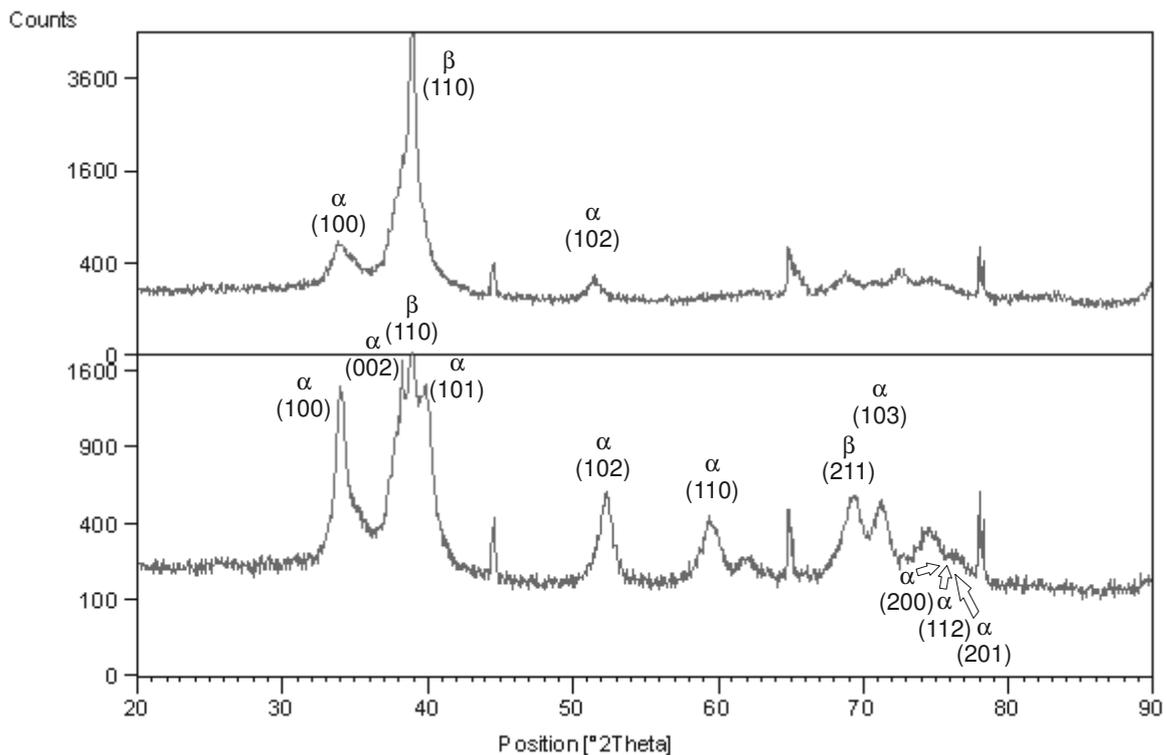


Bild 49: Röntgendiffraktogramme von Ti-35Zr-10Nb in zwei Ebenen (B (unten): parallel zur Plattenoberfläche, A (oben): senkrecht zur Plattenoberfläche)

4.3.2 Korrosionsverhalten

Wie für Ti-45Nb sind ohne äußere Polarisation ein Langzeitimmersionstest durchgeführt und das freie Korrosionspotential gemessen worden. Als Gleichstrommessung ist potentiodynamisch polarisiert und mit Wechselstrom die elektrochemische Impedanzspektroskopie und Mott-Schottky-Messungen durchgeführt worden.

4.3.2.1 Immersionstest

Im Immersionstest (Bild 36) zeigt sich für Ti-35Zr-10Nb in PBS ein zweistufiges Korrosionsverhalten. Nach einem Masseverlust in den ersten zwei Wochen folgt eine Phase mit nahezu konstanter Masse bis zu neun Wochen, woran sich ein weiterer Masseverlust über die nächsten drei Wochen anschließt. Danach folgt ab der zwölften Woche ein stationärer Zustand mit konstanter Masse bis zum Messende nach 74 Wochen.

Im Vergleich zu Ti-45Nb zeigt sich für Ti-35Zr-10Nb neben der Zweistufigkeit ein stärkerer Masseverlust, der jedoch wie in Ti-45Nb ab zwölf Wochen Immersionszeit nahezu konstant bleibt. Schichtauf- und -abbau befinden sich im Gleichgewicht.

Als Grund für das zweistufige Verhalten von Ti-35Zr-10Nb in PBS sind zwei Ansätze über die Zweiphasigkeit der Legierung und den Gehalt an Legierungselementen denkbar. Beim Ansatz der Zweiphasigkeit der Legierung könnten zunächst Ionen aus der α -Phase gelöst werden mit einem geringeren Masseverlust aufgrund der ionen- und elektronendichteren Schicht [Cahn 1996], bevor in einem späteren zweiten Schritt nach der Stufe in der Massenverlustkurve von Ti-35Zr-10Nb durch Lokalelementbildung zwischen α - und β -Phase die β -Phase vom Elektrolyten angegriffen wird, so dass sich ein stationärer Zustand mit einer weniger elektronendichten Oxidschicht bildet. Diese Erklärung erscheint unwahrscheinlich, da die α -Phase zu etwa 10 Vol.-% an den Korngrenzen vorhanden ist, so dass aufgrund der geringen Dimensionen des Masseverlusts ein Aufbrauchen der α -Phase nicht stattfindet. Es wäre ein weiterer Mechanismus notwendig, der zum Stoppen der α -Auflösung führen könnte.

Der zweite Ansatz über den Gehalt der Legierungselemente resultiert aus dem Verlauf des stationären freien Korrosionspotentials: Für Ti-45Nb errechnet sich aus der absoluten Massenabnahme von $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ über 68 Wochen eine Korrosionsrate von $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm/a}$, für Ti-35Zr-10Nb mit einem Abtrag von $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ im Bereich nach der zweiten Stufe über 59 Wochen eine höhere Korrosionsrate von $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm/a}$. Aus der Extrapolation des freien Korrosionspotentials (Bild 17) auf 68 Wochen resultiert ein Korrosionspotential von $+661 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, welches sich für Ti-45Nb im Bereich der ersten Passivstufe der potentiodynamischen Polarisationskurve befindet mit einer passiven Reststromdichte von $10 \mu\text{A/cm}^2$ (Bild 37). Für Ti-35Zr-10Nb resultiert mit der Extrapolation des freien Korrosionspotentials (Bild 17) auf 10 Wochen mit $-227 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ein Potential im Aktivbereich in der Nähe des kritischen Potentials (Bild 18), was zur Stufenbildung der Massenabnahmekurve nach 10 Wochen führen kann. Die Massenabnahme verstärkt sich, da die schützende Oxidschicht partiell abgebaut wird. Der Vergleich der Standardpotentiale der Bildung von $\text{Ti}(\text{OH})_3$ aus TiO_2 , NbO_2 aus Nb_2O_5 und Zr^{4+} aus ZrO_2 bzw. der

chemischen Potentiale μ_0 (Tabelle 14) zeigt, dass im Gleichgewicht ZrO_2 als unedelstes Oxid in Lösung gehen würde. Durch das Herauslösen von Zirkonium könnte sich das freie Korrosionspotential wieder zurück in den Passivbereich verschieben, da der Titandioxidanteil steigt, woraus der konstante Massenverlauf bis zu 72 Wochen resultieren würde.

4.3.2.2 Freies Korrosionspotential

Die Messung der freien Korrosionspotentiale (Bild 17) zeigt für Ti-35Zr-10Nb in PBS im Vergleich zu Reintitan und Ti-45Nb negativere Potentiale ohne Einschwingphase als stabilen Schutz gegen reduzierende Bedingungen. Ab 26 Stunden Immersionszeit wird ein quasistationäres lineares Verhalten ($y = -0,0286 x - 178,45$) erreicht bei Messwert-schwankungen von etwa ± 3 mV durch äußere Einflüsse. In PBS mit 0,1 M H_2O_2 zeigt sich ein stärkerer Einfluss des Wasserstoffperoxids auf das freie Korrosionspotential im Vergleich zu Reintitan und Ti-45Nb mit einer Verschiebung zu positiveren Potentialen, welcher über die Zeit durch den H_2O_2 -Abbau kleiner wird, was, wie bei der potentiodynamischen Polarisation später diskutiert, an einem zusätzlichen Adsorptionsmechanismus von Wasserstoffperoxid an die poröse ZrO_2 -Nichtalbleitoberfläche liegen könnte.

4.3.2.3 Polarisation

Für Ti-35Zr-10Nb zeigt sich sowohl in PBS als auch in PBS mit 0,1 M H_2O_2 eine typische zweistufige Passivierungskurve mit spontaner Passivierung (Bild 51) und Spaltkorrosion und interkristalliner Korrosion als Schadensbild (Bild 50). Die Repassivierung gelingt in PBS leicht, in PBS mit H_2O_2 behindert die starke Entgasung der gelben Korrosionsprodukte die Versuchsdurchführung, verhindert sie jedoch nicht.

Die Farbwechsel sind in PBS und PBS mit H_2O_2 jeweils gleich: Von Grau im geschliffenen Zustand und bei der ersten Passivstufe folgt ein Wechsel zu Gelb ab der zweiten Passivstufe. Violett, Blau oder Orange treten nicht auf. Im Gegensatz zu Reintitan und Ti-45Nb mit weißen Korrosionsprodukten ist das Korrosionsprodukt für Ti-35Zr-10Nb ebenfalls Gelb gefärbt.

Die Lochkorrosionspotentiale mit $+6,5 V_{\text{SCE}}$ sind im Vergleich zu Reintitan reduziert (Tabelle 21), so dass es zu keinem Ätzeffekt kommt. Dennoch werden so hohe Potentiale erreicht, dass theoretisch eine Färbung zu Blau oder Violett möglich wäre. Der Zusatz von Zirkonium ist vermutlich hierfür verantwortlich.

Im Schadensbild (Bild 50) zeigt sich sowohl in PBS als auch in PBS mit 0,1 M H_2O_2 eine Kombination aus Spaltkorrosion und interkristalliner Korrosion mit vermutlich ZrCl_4 (aus der EDAX-Punktanalyse) als nanokristalliner Auflagerung. Die Spaltkorrosionspotentiale werden für Ti-35Zr-10Nb im Vergleich zu Ti-45Nb durch H_2O_2 nicht signifikant erhöht, während das Schutzpotential der Repassivierung um $+0,8$ V erhöht ist. Dies bedeutet bei diesen Potentialen einen größeren Schutz gegen chloridinduzierte Lochkorrosion durch H_2O_2 , da Löcher leichter repassivieren können.

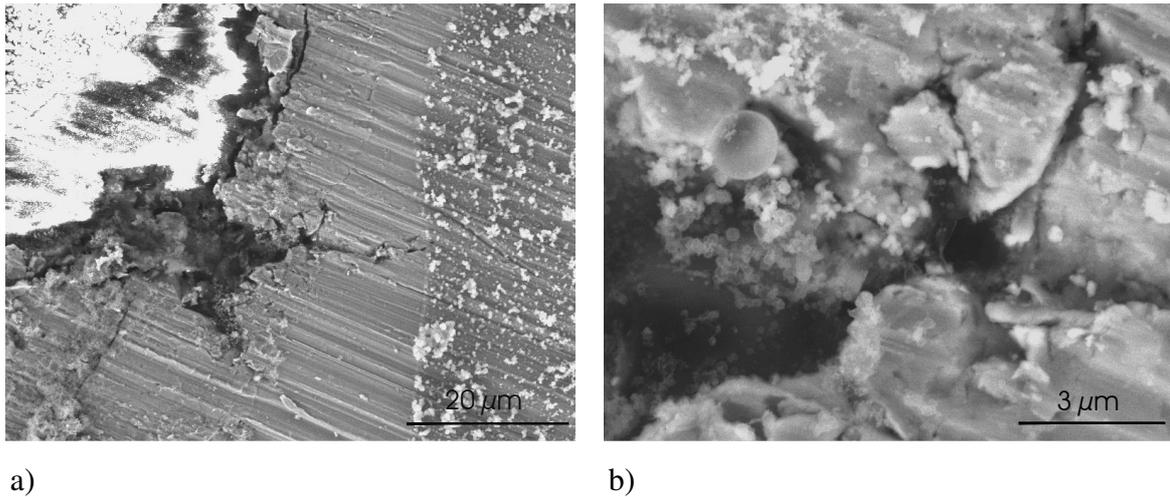


Bild 50: Spaltkorrosion und interkristalline Korrosion an Ti-35Zr-10Nb nach potentiodynamischer Polarisation bis $+6,53 \text{ V}_{\text{SCE}}$ in PBS im REM-Bild bei unterschiedlichen Vergrößerungen (Scanrate 1 mV/s , $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 1200er SiC geschliffene Proben)

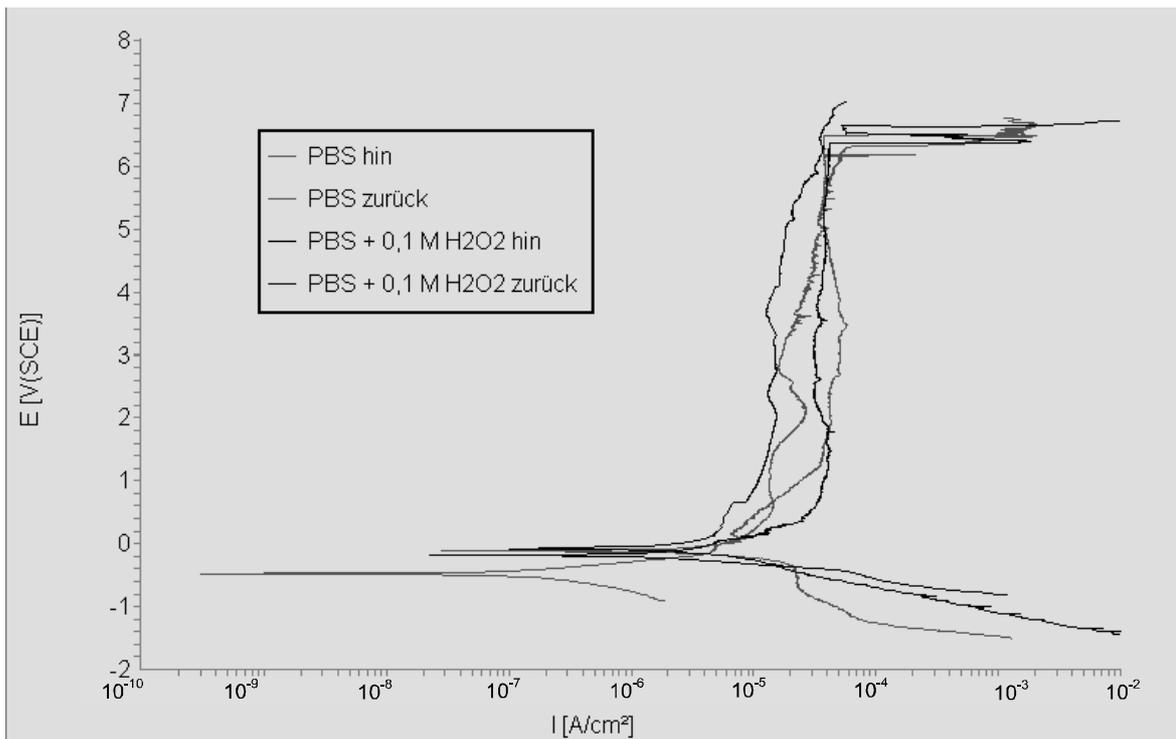


Bild 51: Potentiodynamische Polarisation für Ti-35Zr-10Nb in PBS und PBS + $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ mit Passivierungs- und Repassivierungsverhalten (Scanrate 1 mV/s , $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 1200er SiC geschliffene Proben)

Unterschiede zwischen PBS und PBS mit $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ zeigen sich im Aktivbereich und teilweise in der ersten Passivstufe. In PBS liegt kathodische Kontrolle vor, in PBS mit H_2O_2 anodische Kontrolle (β_A , β_C in Tabelle 28), die durch Verringerung der Überspannung durch Wasserstoffperoxid entsteht. Ab dem Durchbruchpotential der ersten Stufe sind die Unterschiede in PBS und PBS mit H_2O_2 durch die überlagerte

Wasseroxidation nicht signifikant. In der ersten Passivstufe zeigen sich gleiche passive Reststromdichten, was auf einen gleich elektronen- und ionendichten Aufbau der Oxidschichten schließen lässt, während die Potentiale in PBS mit H₂O₂ aufgrund der anodischen Kontrolle zu positiveren Werten verschoben sind, was einer Verkürzung des Passivbereichs entspricht, welches zu einer höheren Anfälligkeit gegen tendenziell relativ stärker reduzierende Potentiale führt.

Kennwert	Einheit	PBS	s	PBS + H ₂ O ₂	s
i_{corr}	[A/cm ²]	$6,83 \cdot 10^{-8}$	$4,10 \cdot 10^{-8}$	$6,76 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$
E_{corr}	[V _{SCE}]	-0,509	0,124	-0,244	0,050
i_{crit}	[A/cm ²]	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$
E_{crit}	[V _{SCE}]	-0,135	0,160	0,001	0,087
i_{pRd1}	[A/cm ²]	$5,06 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$5,90 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$
E_{D1}	[V _{SCE}]	0,156	0,149	0,150	0,096
i_{pRd2}	[A/cm ²]	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$9,39 \cdot 10^{-6}$	$6,51 \cdot 10^{-6}$
E_{D2}	[V _{SCE}]	6,53	0,29	6,77	0,176
E_{prot}	[V _{SCE}]	5,54		6,33	
β_{A}	[V/Dekade]	0,153	0,051	0,180	0,042
β_{C}	[V/Dekade]	-0,222	0,140	0,142	0,029
KR	[mm/a]	6,46	3,88	64,0	11,5
R_{p}	[Ω cm ²]	$8,96 \cdot 10^5$	$8,85 \cdot 10^5$	$5,20 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^4$

Tabelle 28: Korrosionskennwerte für Ti-35Zr-10Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ aus potentiodynamischer Polarisation (Scanrate 1 mV/s, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben)

Ein Vergleich der aus der Polarisationskurve und EIS-Spektrum im Einschichtmodell (Bild 13b und Bild 18) berechneten Schichtdicken (Bild 20 und Bild 21) zeigt für Ti-35Zr-10Nb in PBS bei niedrigen Potentialen unter +4 V_{SCE} für die EIS-Analyse größere Schichtstärken als aus der Berechnung über die Gleichstrommessung. Für PBS mit H₂O₂ bei +6 V_{SCE} verstärkt sich dieser Effekt stark.

4.3.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bild 52 und Bild 53 zeigen für Ti-35Zr-10Nb in PBS die Messwerte der EIS über den Verlauf einer Woche im Bode- und Nyquist-Diagramm, Bild 54 und Bild 55 für PBS mit 0,1 M H₂O₂-Zusatz.

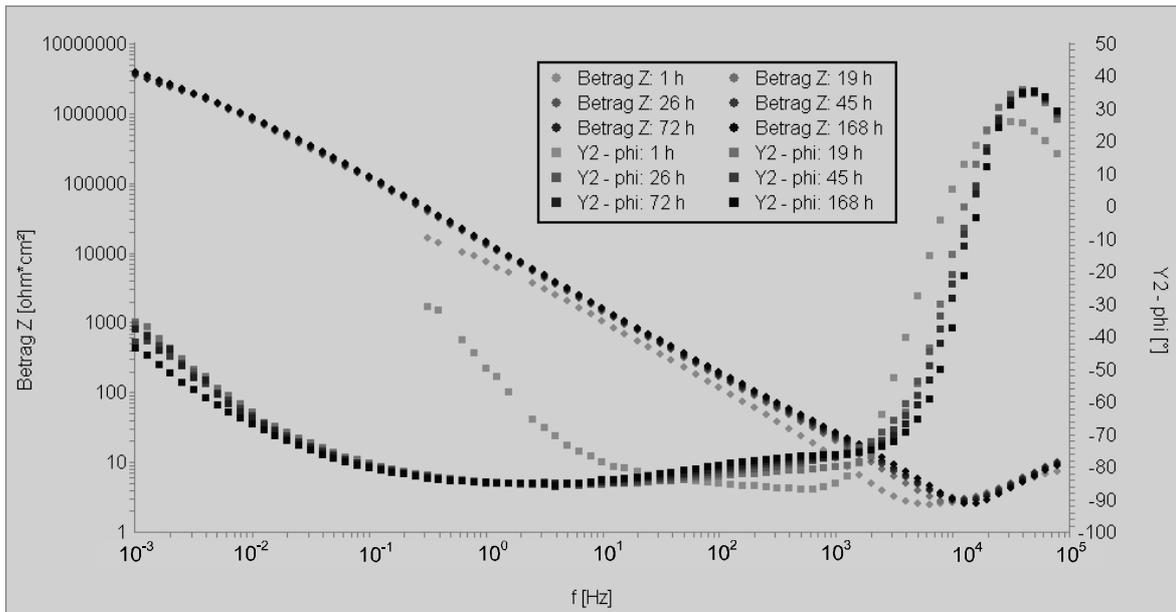


Bild 52: Bode-Diagramm über 168 h für Ti-35Zr-10Nb in PBS
(37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben, E_{OC} , $\Delta E = 7$ mV rms)

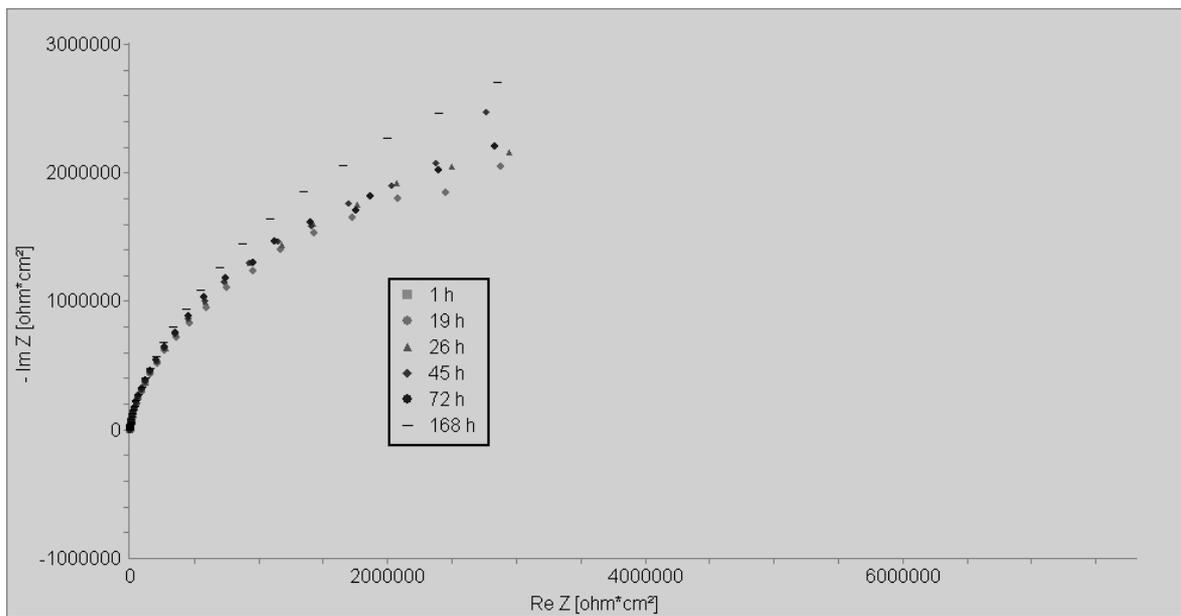


Bild 53: Nyquist-Diagramm über 168 h für Ti-35Zr-10Nb in PBS
(37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben, E_{OC} , $\Delta E = 7$ mV rms)

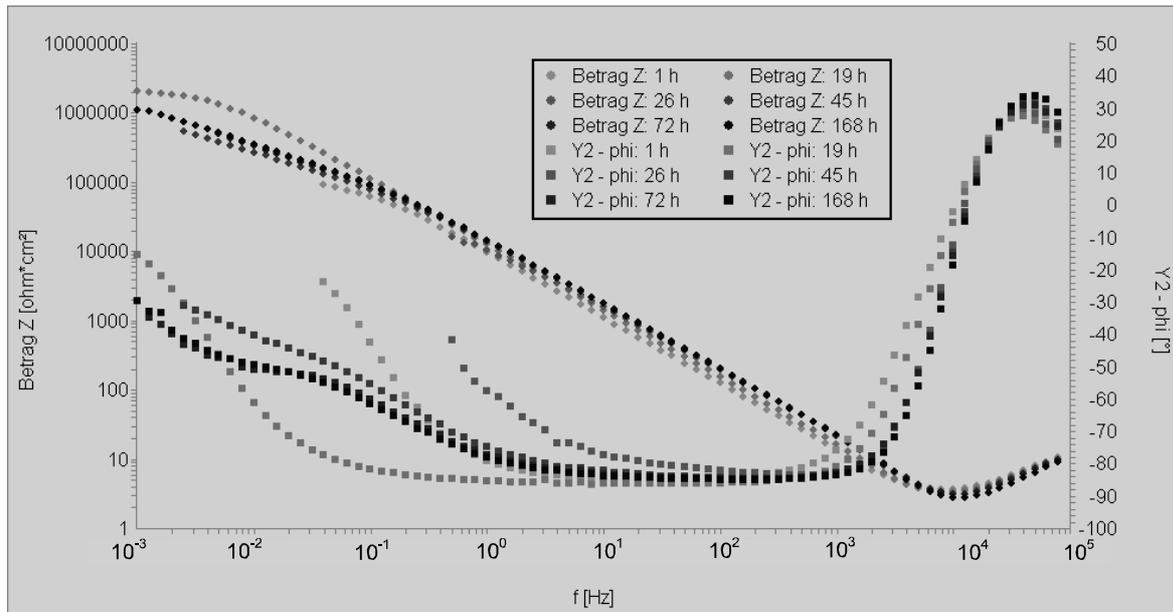


Bild 54: Bode-Diagramm über 168 h für Ti-35Zr-10Nb in PBS + 0,1 M H₂O₂ (37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben, E_{OC}, ΔE = 7 mV rms)

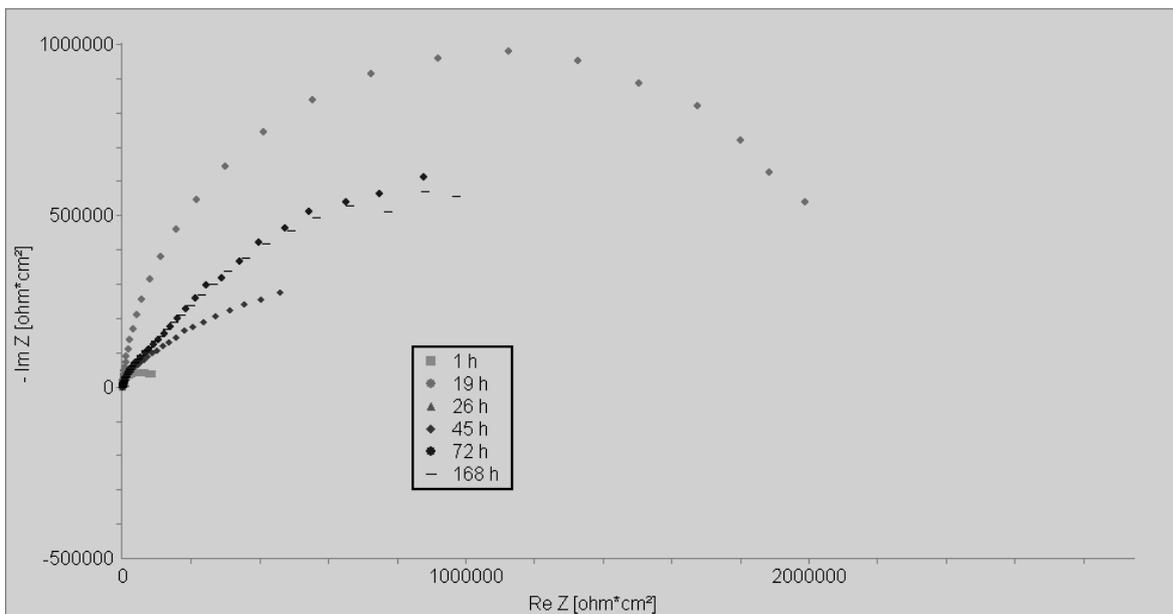


Bild 55: Nyquist-Diagramm über 168 h für Ti-35Zr-10Nb in PBS + 0,1 M H₂O₂ (37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben, E_{OC}, ΔE = 7 mV rms)

Auffallend in PBS sind neben einem Eintaucheffekt bei der 1 h-Messung, dass die Werte über die Zeit nahezu konstant bleiben. Es zeigen sich in PBS weder eine Abnahme der Oberfläche durch Abtrag der Schleifriefen wie für Reintitan und Ti-45Nb noch nennenswerte Änderungen der Kapazitäten. Auf die Zugabe von Wasserstoffperoxid reagiert Ti-35Zr-10Nb dagegen deutlich mit starken Impedanzänderungen, sowohl im

Betrag der Impedanz als auch in der Phasenverschiebung bzw. in der Nyquistdarstellung in Halbkreissehnenänderungen.

Die Unterschiede zwischen PBS und PBS mit H_2O_2 spiegeln sich in der Modellierung der EIS mit dem Modell (RR-L)(CPEP-(CR)) wieder, wobei bei der Berechnung der Schichtstärken die Permittivitätszahl, wie bereits diskutiert, vermutlich nicht als konstant angenommen werden kann, so dass die Auftragung der Schichtstärken (Bild 56) nur begrenzt aussagefähig ist. Ab 45 Stunden Eintauchzeit zeigt sich konstantes Verhalten. Auffallend ist die Umkehr zwischen idealer Kondensatorschicht 2, die beim Eintauchen den Hauptteil der Gesamtschicht darstellt, und nichtidealer Schicht 1, die nach 168 Stunden den Hauptteil der Schichtstärke trägt. Vermutlich findet die für den Langzeitimmersionstest diskutierte Zirkoniumverarmung in der Kondensatorschicht statt, was wie gemessen bei einer Schichtauflösung zur leichten Zunahme der spezifischen Schichtkapazität führt durch eine Zunahme des TiO_2 oder Nb_2O_5 -Anteils mit erhöhten Permittivitätszahlen. Die Unterschiede zwischen PBS und PBS mit H_2O_2 sind durch den Messvorgang verursacht und daher nicht signifikant, da im reinen Immersionstest nach 168 Stunden ohne zwischenzeitliche EIS-Messungen nahezu keine Unterschiede zwischen PBS und PBS mit H_2O_2 bestehen (Bild 30).

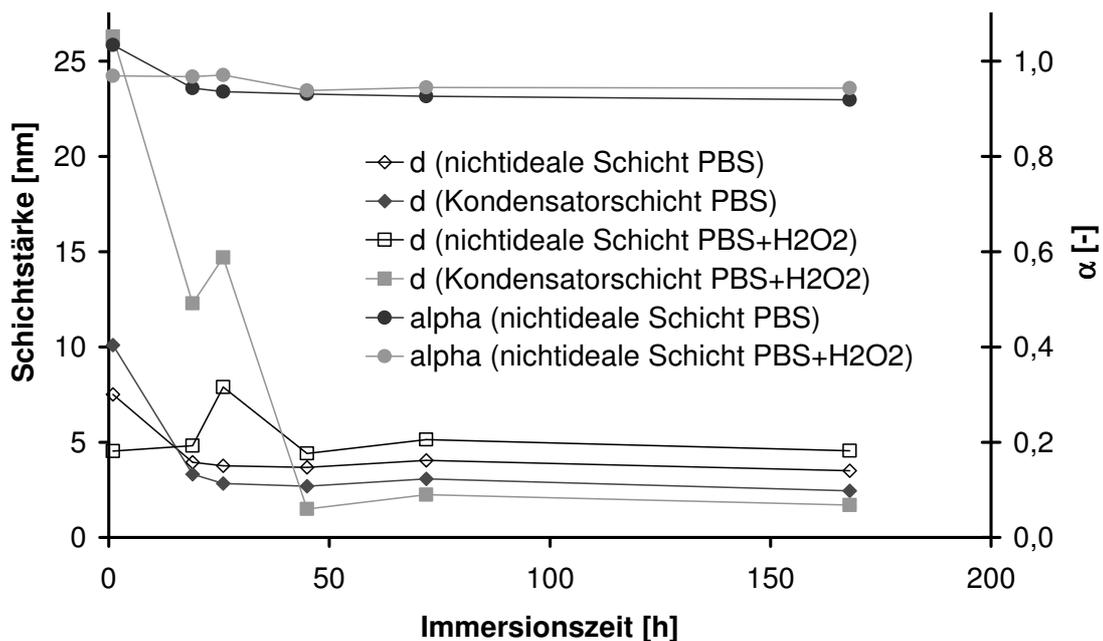


Bild 56: Theoretisch berechnete Entwicklung der Schichtstärken (unter der Annahme $\epsilon_r = \text{const}$) von Ti-35Zr-10Nb in PBS und PBS + 0,1 M H_2O_2 nach dem Modell (RR-L)-(CPEP-(CR)) für 1 bis 168 Stunden Immersionszeit unter Berücksichtigung des Parameters α der nichtidealen Schicht ($\Delta E = 7 \text{ mV rms}$, E_{OC} , 1200er SiC geschliffene Proben, $37 \text{ }^\circ\text{C}$)

Beim Eintauchen in PBS wird ab 19 Stunden ein stationärer Zustand erreicht (Bild 56). Die nichtideale Schicht verhält sich nahezu ideal (Bild 57). Parallel zum leichten Schichtabbau steigt die Kapazität. Ein Schichtumbau findet in PBS vermutlich nicht statt.

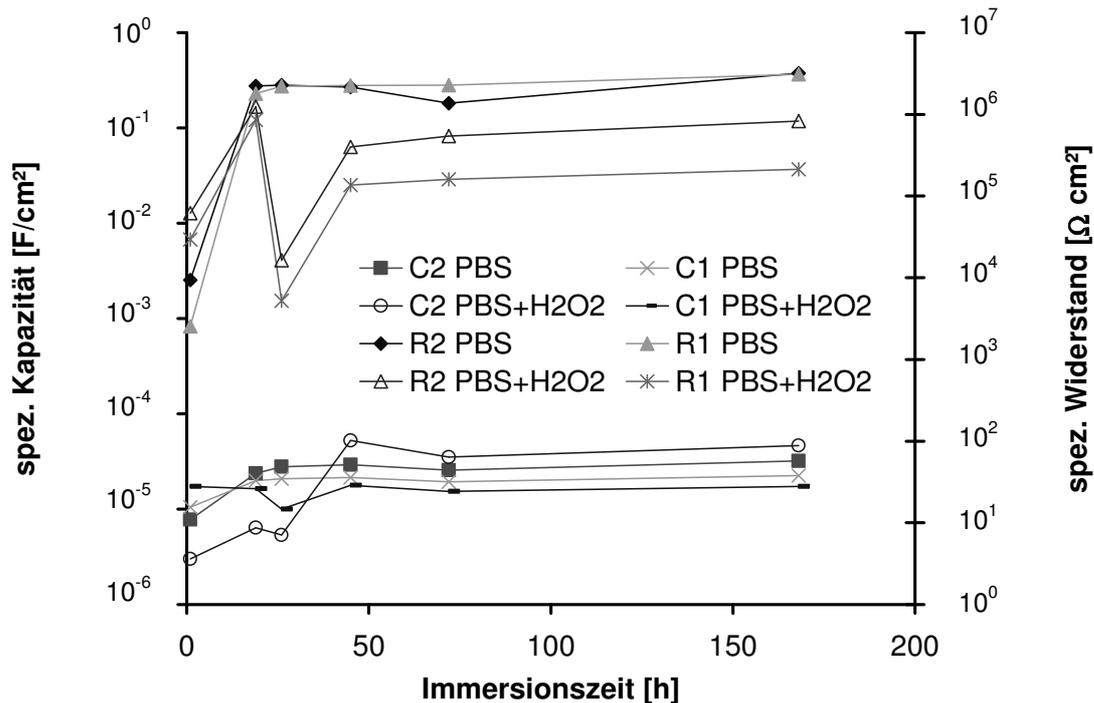


Bild 57: Entwicklung der Kapazitäten und Widerstände von Ti-35Zr-10Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ nach dem Modell (RR-L)-(C_{PER}-(C_R)) für 1 bis 168 Stunden Immersionszeit (2: Kondensatorschicht, 1: nichtideale Schicht berechnet aus Y1 und α mit ω''_{\max} , $\Delta E = 7$ mV rms, E_{OC} , 1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C)

In PBS mit 0,1 M H₂O₂ dagegen kommt es zu einem anderen Einschwingvorgang als in PBS, bevor ab 45 Stunden ein stationärer Zustand erreicht wird. Zwischen 19 und 45 Stunden Immersionszeit findet im Gegensatz zu PBS ein signifikanter Abfall und Wiederanstieg der Schichtwiderstände statt, wobei gleichzeitig der Kapazitätsanstieg gedämpft wird. Dies würde ähnlich wie bei Reintitan und Ti-45Nb auf einen Abbau der Diffusionshemmung in der inneren Schicht hinweisen, indem eine Erhöhung der Permittivitätszahl unter H₂O₂-Einwirkung zum Abbau der Ladungstrennung führt, was einer Dämpfung des Kapazitätsanstiegs C1 entspricht. Eine Erhöhung der Permittivitätszahlen kann nicht durch die verstärkte Oxidation von Zirkonium geschehen, sondern durch Wassereinlagerung und / oder verstärkte Oxidation von Titan und Niob. Für die innere nichtideale Schicht wäre aufgrund der Permittivitätszahlen eine Anreicherung von TiO₂ und Nb₂O₅ denkbar, für die äußere Kondensatorschicht Wassereinlagerung und ebenfalls die verstärkte Bildung von TiO₂ und Nb₂O₅. Die Ergebnisse des Langzeitimmersionstests bzw. der Messungen des freien Korrosionspotentials mit Extrapolation auf längere Zeiten mit Verschiebung des freien Korrosionspotentials in den Aktivbereich sprechen ebenfalls für diese Vermutung. Da Niob nur zu 3 Gew.-% in Ti-35Zr-10Nb vorhanden ist, könnte schnell eine Niobverarmung auf Gefügesseite entstehen, die wie gemessen, das Schichtwachstum ab 45 Stunden Immersionszeit zum Stillstand bringen würde.

Für die polarisierten Ti-35Zr-10Nb-Proben zeigt sich ein ideales Kondensatorverhalten für beide Schichten (Bild 58). Anhand der Schichtwiderstände und unter Berücksichtigung der gelben Probenfarbe zeigt sich bei der Polarisation auf +6 V_{SCE} in PBS ein Wachstum

sowohl der Kondensatorschicht als auch der nichtidealen Schicht, was sich in reduzierten Kapazitäten (Bild 57) widerspiegelt, evtl. unter gleichzeitigem Abtrag der Schleifriefen. Wie schon für Ti-45Nb diskutiert, kann dies bei polarisierte Ti-35Zr-10Nb mechanische Spannungen verursachen, die zu Hohlraumbildung und zum Abplatzen der äußeren Kondensatorschicht führen können, wie bei der potentiodynamischen Polarisation gemessen und am Schadensbild festgestellt worden ist.

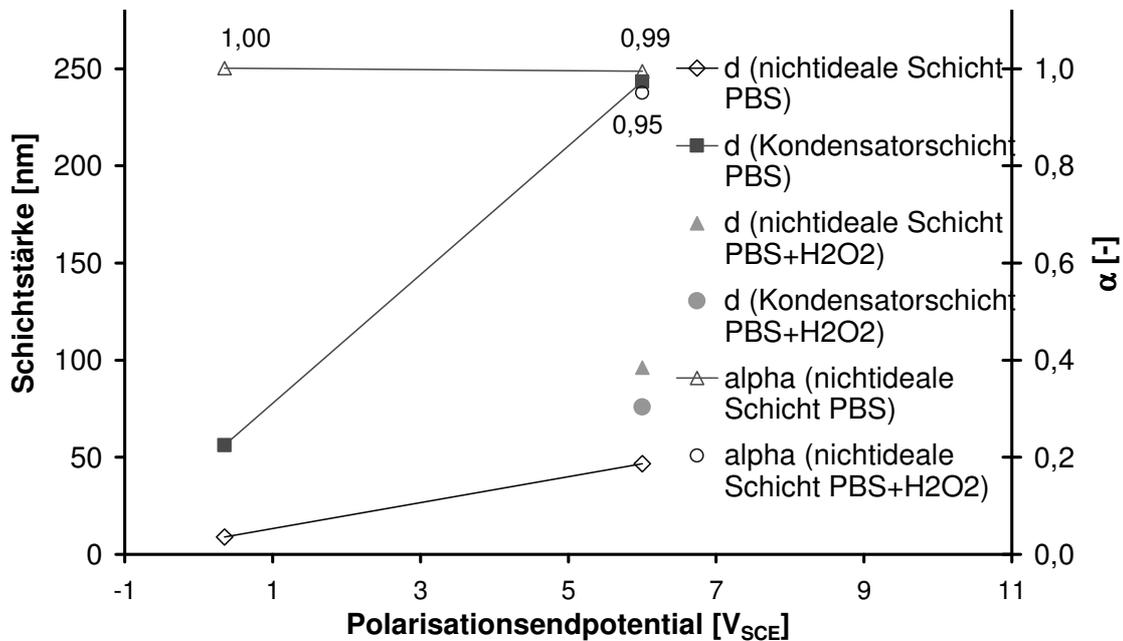


Bild 58: Theoretische Schichtstärkenentwicklung (berechnet unter der Annahme $\epsilon_r = \text{const}$) von Ti-35Zr-10Nb in PBS und PBS + 0,1 M H₂O₂ nach potentiodynamischer Polarisation (1 mV/s Scangeschwindigkeit von -0,8 V_{SCE} bis zum Polarisationsendpotential) aus der Modellierung (RR-L)-(RCPE)-(RC)) (1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C, E_{DC} = Polarisationsendpotential, $\Delta E = 7$ mV rms)

Bei der Berechnung der Kondensatorschicht erscheint ein viel stärkerer Anstieg der Schichtstärke als real gegeben, da bei der Polarisation aufgrund der gelben Probenfarbe nicht von konstanten Permittivitätszahlen ausgegangen werden kann. Zu hoch angenommene Schichtstärken resultieren aus zu hoch angenommenen Permittivitätszahlen. Da eine Reduzierung der Permittivitätszahl in so hohem Maße in diesem Korrosionssystem nur durch Bildung von Ti₂O₃ oder ZrO₂ hervorgerufen werden kann, gleichzeitig jedoch keine Violettfärbung durch dreiwertige Titanionen stattfindet, was die Bildung von Ti₂O₃ unwahrscheinlich macht, muss bei der Polarisation hauptsächlich ZrO₂ in der Kondensatorschicht gebildet werden, um eine so hohe Reduzierung der Permittivitätszahl hervorzurufen. Diese Anreicherung von ZrO₂ in der Kondensatorschicht würde das stationär zu negativen Potentialen fallende freie Korrosionspotential induzieren, während für Ti-45Nb durch die Nb₂O₅-Anreicherung in der äußeren Kondensatorschicht eine Verschiebung zu positiveren stationären freien Korrosionspotentialen entsprechend der Reihenfolge der Standardpotentiale (Tabelle 16) stattfindet.

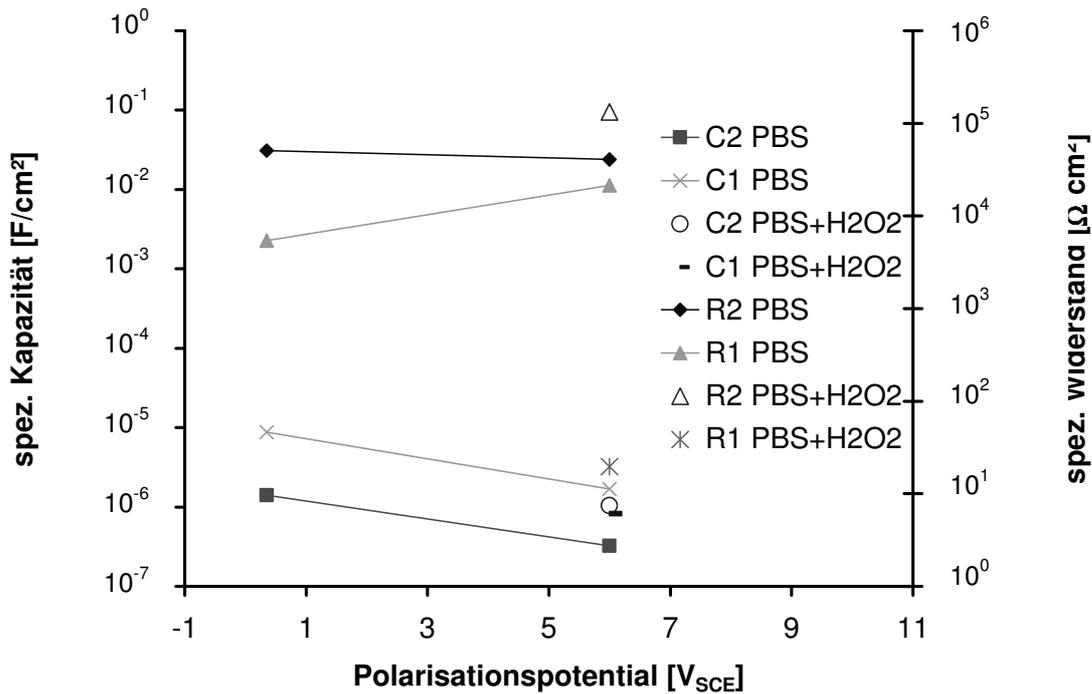


Bild 59: Entwicklung der spezifischen Kapazitäten und Widerstände von Ti-35Zr-10Nb in PBS und in PBS mit 0,1 M H₂O₂ Zusatz im Vergleich nach potentiodynamischer Polarisation (1 mV/s Scangeschwindigkeit von -0,8 V_{SCE} bis zum Polarisationsendpotential) nach dem Modell (RR-L)-(C_{PER}-(CR)) für +0,35 V_{SCE} und +6 V_{SCE} (2: Kondensatorschicht, 1: nichtideale Schicht berechnet aus Y1 und α mit ω'_{max}, ΔE = 7 mV rms, E_{DC} = Polarisationsendpotential, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben)

Der Zusatz von Wasserstoffperoxid führt für Ti-35Zr-10Nb wie bei Reintitan und Ti-45Nb zu niedrigeren Schichtstärken, so dass auch hier unter Polarisation von einer Minderung der Diffusionshemmung in der inneren Schicht ausgegangen werden kann. Auch in PBS mit H₂O₂ kommt es vermutlich zu inneren mechanischen Spannungen im Schichtsystem, was zum Versagen der Schicht durch die Polarisation führen könnte, da die innere Schicht bei hohen Potentialen den größeren Teil der Gesamtschicht darstellt. Dies zeigt sich an den Kapazitätswerten.

Im Gegensatz zu nicht polarisiertem Ti-35Zr-10Nb kommt es in PBS mit H₂O₂ bei +6 V_{SCE} zur Leitung in der Kondensatorschicht, erkennbar am niedrigen Widerstand, da dieses hohe Potential bereits nahe am Spaltkorrosionspotential liegt, so dass vermutlich die äußere Schicht bereits durchgängig ist, während die innere Schicht noch Schutzfunktion hat. Folglich beginnt das Initialstadium der Spalt- bzw. interkristallinen Korrosion für Ti-35Zr-10Nb in PBS mit H₂O₂ vermutlich durch Löchrigwerden der äußeren Schicht, was nach einem Spaltkorrosionsmechanismus nach Sauerstoffverarmung in den Löchern zur Ausbildung eines Lokalelements zwischen äußerer Kathode und innerer Anode führt mit Wasserhydrolyse und Ansäuerung im Spalt.

4.3.2.5 Mott-Schottky-Messungen

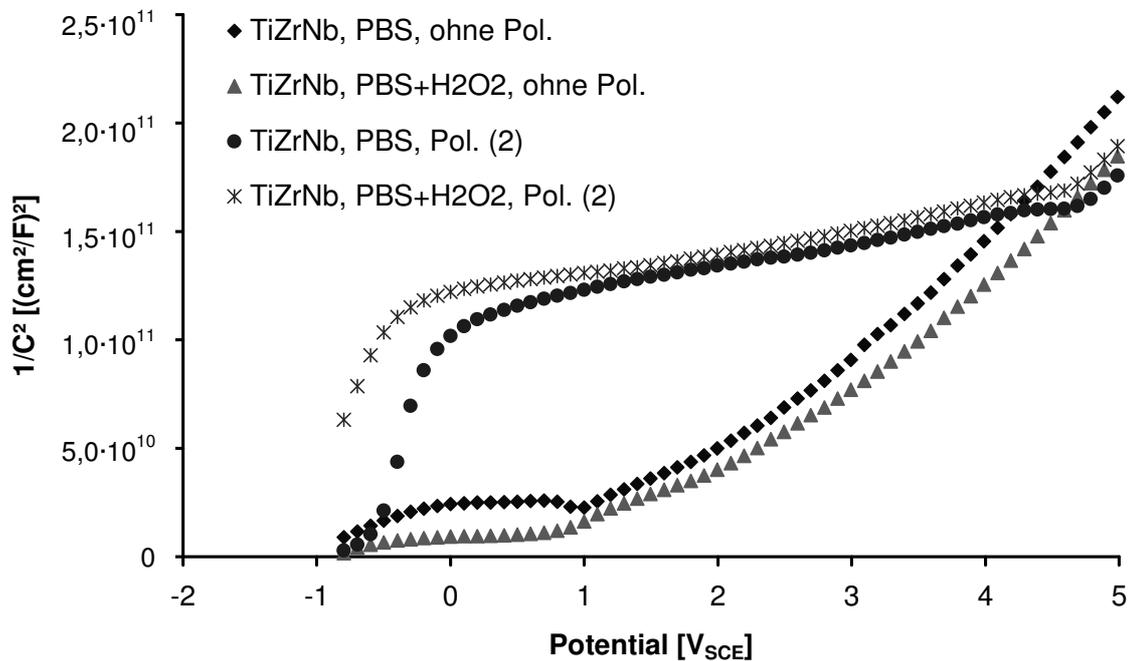


Bild 60: Mott-Schottky-Diagramme für Ti-35Zr-10Nb (ohne Pol.: Immersionstest bei 37 °C über 168 h, Pol. (2): potentiodynamische Polarisation -0,8 V_{SCE} bis +6 V_{SCE} mit 1 mV/s Scangeschwindigkeit, 1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, 100 Hz, 37 °C)

Bild 60 zeigt die Mott-Schottky-Diagramme von Ti-35Zr-10Nb in PBS und in PBS mit H₂O₂ nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Proben. Wie bereits für Reintitan und Ti-45Nb beschrieben, verschiebt die Polarisation die Flachbandpotentiale (Bild 32) in positive Richtung bei wesentlich höheren Steigungen von $1/C^2$. Dies bedeutet für Ti-35Zr-10Nb in PBS durch die Polarisation eine Verringerung der negativen Ladung an der Oberfläche, während für Ti-35Zr-10Nb in PBS mit H₂O₂ eine Verstärkung der negativen Ladung durch die Polarisation erfolgt. Dieses Phänomen entspricht der Entwicklung der Kapazitätswerte der EIS-Modellierung (Bild 59). In PBS besitzt die nichtideale Schicht von nichtpolarisiertem Ti-35Zr-10Nb die höhere Kapazität C1, während in PBS mit H₂O₂ die nichtideale Schicht von nichtpolarisiertem Ti-35Zr-10Nb die niedrigere Kapazität C1 aufweist. Dies spricht weiterhin dafür, dass der zunächst mathematisch gewählte Parameter α der Übertragungsfunktion (Tabelle 19) der nichtidealen Schicht das physikalische Halbleiterverhalten der Gesamtschicht widerspiegelt.

Unter einer angenommenen konstanten Helmholtzkapazität von $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ verringert die positive Verschiebung des Flachbandpotentials von +0,38 V (Bild 32) durch den H₂O₂-Zusatz für nicht polarisiertes Ti-35Zr-10Nb die negative Ladung an der Oberfläche um $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ C}/\text{cm}^2$, was einer verringerten Koordination der TiO₂-Oberfläche mit Wasserstoffperoxidionen HO₂⁻ von $9,5 \cdot 10^{13}$ Ionen pro cm² entspricht. Für polarisiertes Ti-35Zr-10Nb dagegen verstärkt der H₂O₂-Zusatz die negative Ladung um $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ C}/\text{cm}^2$

bei einer Flachbandpotentialverschiebung von $-0,58$ V, was einer verstärkten Belegung der Oberfläche mit HO_2^- von $1,5 \cdot 10^{14}$ Ionen pro cm^2 entspricht.

Für Zirkoniumdioxid, insbesondere an großen Oberflächen, kann Wasserstoffperoxid neben der Anlagerung als Ion HO_2^- auch als Zwischenstufe HO_{ads} adsorbiert werden. Dies würde zu einem höheren Oxidationspotential des Wasserstoffperoxids führen, was höhere Korrosionsraten auslösen könnte [Cahn 1994], was nicht gemessen worden ist. Da polarisiertes Ti-35Zr-10Nb kurz vor dem Durchbruchpotential polarisiert worden ist, ist anzunehmen, dass durch einen Abtrag der Schleifriefen eine kleinere Oberfläche besteht, auch wenn sie im REM aufgrund der in diesem Fall zu niedrigen Sensitivität des Verfahrens nicht auflösbar ist. Diese kleinere Oberfläche wäre aufgrund der berechneten Ladungszunahme verstärkt mit HO_2^- mit negativer Ladung belegt, während bei nichtpolarisiertem Ti-35Zr-10Nb verstärkt HO_{ads} ohne Ladung vorläge. Die raueren Oberflächen von nichtpolarisiertem Ti-35Zr-10Nb würden sich stärker aufladen als die von polarisiertem Ti-35Zr-10Nb, was sich in den Kapazitäten der EIS-Modellierung allerdings in den Kapazitäten beider Schichten für beide Elektrolyte zeigt. Daher sind die Oberflächenunterschiede vermutlich nicht die Ursache für die unterschiedlichen Flachbandpotentialverschiebungen, wobei zu berücksichtigen bleibt, welche Rolle die Korrelation zwischen Kapazitäts- und Widerstandsverlauf in biokompatiblen Systemen spielt, die ebenfalls durch Oberflächenänderungen verursacht sein könnten.

Im Vergleich zu Reintitan und Ti-45Nb fehlt bei polarisiertem Ti-35Zr-10Nb, wie in der potentiodynamischen Polarisation festgestellt, der Reduktionseffekt auf die Oxidschicht durch die Wasseroxidation, so dass der Wasserstoffperoxidzusatz einen größeren Effekt hat als auf Reintitan und Ti-45Nb. Gleichzeitig gibt es keine ausgeprägte nichtideale Schicht in der EIS-Modellierung, und die Bandlücke für ZrO_2 zeigt Isolatoreigenschaft. Es scheint, dass die Anlagerung von HO_2^- bei hohen Potentialen die Korrosionsanfälligkeit verstärkt, während TiO_2 und Nb_2O_5 einen Teil des Oxidationspotentials der äußeren Polarisationsenergie zur Verschiebung der Energiezustände der Elektronen kompensiert, so dass der Korrosionsschaden im Vergleich zu ZrO_2 -haltigen Schichten erst bei höheren Potentialen auftritt. Für ZrO_2 kann die Polarisierungsenergie durch die Isolatoreigenschaft nicht zur Anregung der Elektronen in das Leitungsband genutzt werden.

Das Wasserstoffperoxidion HO_2^- gibt bei der Zersetzung zu Sauerstoff (Gleichung 4.5) zwei Elektronen an das Leitungsband ab, was für ZrO_2 aufgrund der großen Bandlücke nicht möglich ist, so dass die negative Ladung an der Oberfläche von Ti-35Zr-10Nb verbleibt und das Oxidationspotential von Wasserstoffperoxid nicht abgebaut werden kann, eventuell verstärkt durch die Bildung von HO_{ads} anstatt HO_2^- . Durch die anodische Polarisation wird die Energiedifferenz für die Abgabe der Elektronen an das Leitungsband erhöht, während bei nichtpolarisiertem Ti-35Zr-10Nb im Wesentlichen TiO_2 wie bei Reintitan wirksam die HO_2^- -Konzentration reduzieren kann.

Die signifikante positive Flachbandpotentialverschiebung des nichtpolarisierten Ti-35Zr-10Nb durch H_2O_2 könnte ein Effekt der weniger reduzierten Überspannung an ZrO_2 durch Wasserstoffperoxid sein, so dass das Flachbandpotential in PBS mit H_2O_2 zu positiveren Potentialen verschoben ist. Dies würde unter Berücksichtigung der geringeren Überspannung an ZrO_2 für das polarisierte Ti-35Zr-10Nb eine noch kleinere Flachbandpotentialverschiebung durch H_2O_2 als gemessen bedeuten. Dennoch wäre das Flachbandpotential immer noch signifikant zu negativeren Potentialen verschoben.

4.3.3 Korrosionsmodell Ti-35Zr-10Nb

In PBS erfolgt nach dem Eintauchen von Ti-35Zr-10Nb bereits am Ruhepotential ein Abbau der idealen Kondensatorschicht bis zu einem stationären Zustand, vermutlich mit einem Herauslösen von Zirkonium als unedelstem Legierungselement, was sich in den Kapazitäten zeigt. Die Nichtidealität der zweiten Schicht ist nahezu nicht gegeben, so dass die diffusionshemmende innere Sperrschicht hier nicht zur Korrosionshemmung beitragen kann. Auch in PBS mit Wasserstoffperoxid baut sich innerhalb der ersten Woche Immersionszeit der Schutz der Diffusionshemmung und Ladungstrennung der inneren nichtidealen Schicht ab. Durch die anodische Kontrolle durch die Reduzierung der Überspannung unter H_2O_2 -Einwirkung ist somit im Vergleich zu PBS ein geringer Korrosionsschutz gegeben, was allerdings mit einer Verkürzung des Passivbereichs mit einer höheren Empfindlichkeit gegen oxidierende Bedingungen erkauft wird.

Im Schadensverlauf reichert sich in PBS mit Wasserstoffperoxid zunächst vermutlich ZrO_2 in der äußeren Kondensatorschicht an, was als unedelstes Oxid herausgelöst werden kann. Die niedrigen Durchbruchpotentiale im Vergleich zu Reintitan und Ti-45Nb entstehen unter Polarisation durch eine verminderte Möglichkeit, die Energie des aufgebracht äußeren Potentials durch eine Anregung der Elektronen in das Leitungsband abzubauen, da die Bandlücke von ZrO_2 im Vergleich zu TiO_2 und Nb_2O_5 zu groß ist und ZrO_2 als Isolator wirkt.

Im Kontakt von polarisiertem Ti-35Zr-10Nb zu Wasserstoffperoxid ist die negative Ladung an der Oberfläche verstärkt, was in Kombination mit adsorbiertem HO_{ads} zur höheren Korrosionsanfälligkeit führt. Im Schadensverlauf zeigt sich neben Spaltkorrosion auch interkristalline Korrosion, welche auf Energiespitzen an der Korngrenze zurückgeführt werden kann.

Im Langzeitimmersionstest zeigt sich ein partieller Zusammenbruch der Passivität. Das stationär fallende freie Korrosionspotential erreicht Werte im Aktivbereich der Legierung. Vermutlich durch eine Zirkoniumverarmung verschiebt sich der Zustand der Ti-35Zr-10Nb-Legierung zurück in den Passivbereich entsprechend des höheren Titanoxidgehalts.

4.4 Gefüge- und Legierungselementeinfluss im Vergleich

Eine Aufstellung der diskutierten Eigenschaften und Korrosionsmerkmale der untersuchten Legierungen zeigt zusammenfassend schematisch Tabelle 29.

In Bezug auf die Phasengehalte lässt sich zusammenfassend feststellen, dass α -Titan durch niedrigere passive Reststromdichten eine geringere Korrosion aufweist, bei für biokompatible Systeme typischen Systemschwankungen jedoch anfälliger für einen Korrosionsschaden ist als die β -Titan-Legierungen. Eine Zweiphasigkeit erhöht die Anfälligkeit gegen Korrosionsschäden bei hohen Potentialen, da sich der Schaden leichter ausbreiten kann.

Merkmale	Reintitan	Ti-45Nb	Ti-35Zr-10Nb
Phase	α einphasig, hdp	β pseudoeinphasig, krz	$\beta(+\alpha)$ zwei-phasig, krz(+hdp)
Gefüge	feinkristallin, Textur	sehr feinkristallin, Textur	grobkristallin, Textur
Ti-Gehalt [Gew.-%]	100 absolut	55 absolut	58 absolut
Nb-Gehalt [Gew.-%]	0 absolut	45 absolut	3 absolut
Zr-Gehalt [Gew.-%]	0 absolut	0 absolut	39 absolut
Langzeitverhalten		Massenabnahme ohne Stufe	Massenabnahme mit Stufe
Freies Korrosionspotential	passiv, $E_{OC, PBS+H_2O_2} > E_{OC, PBS}$		
$E_{OC, PBS+H_2O_2} - E_{OC, PBS}$	Ti-35Zr-10Nb > Ti > Ti-45Nb		
stationär	ab 96 h	ab 48 h	ab 48 h
Polarisation	spontane Passivierung		
Schaden	Spaltkorrosion	Spaltkorrosion	Spaltkorrosion, interkristalline Korrosion
Anfälligkeit gegen Spaltkorrosion (aus E_D)	Ti-45Nb < Ti < Ti-35Zr-10Nb (Ti-45Nb ist empfindlicher gegen das Initialstadium der Spaltkorrosion, nicht aber gegen den Spaltkorrosionsschaden selbst ($i_{PRD2, Ti-45Nb} \approx i_{PRD1, Ti}$))		
Diffusionskontrolle	kathodisch	kathodisch	PBS: kathodisch, PBS + H ₂ O ₂ : anodisch
Edel (aus E_{corr} und KR)	Ti > Ti-45Nb > Ti-35Zr-10Nb (wie hochlegierte Edelstähle)		
Repassivierungssicherheit	Ti-45Nb > Ti (> Ti-35Zr-10Nb)		
Schichtmodell	zwei Schichten mit idealer äußerer Kondensatorschicht (2) und nichtidealer innerer Schicht (1) entsprechend einer idealen Oxidschicht und einer Halbleiterschicht		
Schichtstärke	(2) dick (1) dünn	(2) dick (1) dünn	Beginn: (2) dick, (1) dünn, später: (2) dünn, (1) dick
vermutliche Elementanreicherung		(2) Nb, (1) Ti	PBS: (2) Ti, (Nb), PBS + H ₂ O ₂ : (2) Zr
Ladungstrennung an E_{OC}	stabil	stabil	Instabil

Merkmal	Reintitan	Ti-45Nb	Ti-35Zr-10Nb
Schadensentwicklung	erst Schichtumbau von (1), dann Aufhebung der Ladungstrennung	erst Schichtumbau von (1), dann Aufhebung der Ladungstrennung	PBS + H ₂ O ₂ : kein Schichtumbau, Aufhebung der Ladungstrennung von (2) aus
Effekt von H₂O₂ auf Schichtversagen (ohne Polarisation)	schützend durch diffusionsdichte Schicht (1)	schützend durch optimale Sperrschicht (1)	Verstärkung der schützenden negativen Ladung bei selektiver Korrosion
Effekt von H ₂ O ₂ auf Schichtversagen (unter Polarisation)	geringere Überspannung mit schnelleren Diffusionsprozessen	geringere Überspannung mit schnelleren Diffusionsprozessen	geringere Überspannung verkürzt Passivbereich
mech. Schichtspannung durch Elektrolytwechsel	nein	möglich	möglich

Tabelle 29: Eigenschaften und Korrosionsmerkmale der untersuchten Legierungen ((1) nichtideale Schicht, (2) ideale Kondensatorschicht)

Für die Legierungsbestandteile gilt, dass sich Reintitan durch das TiO₂ robuster gegen ein Initialstadium der Korrosion erweist, bei ersten Schäden im Vergleich zu Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb mit Nb₂O₅ und ZrO₂ jedoch die Elektronendichtheit der Schicht verliert. Der Niobgehalt erweist sich als schützend gegen den Korrosionsschaden, der bei sehr hohen Potentialen auftritt. Zirkonium erhöht die Elektronendichtheit der Schicht stark, aber auch die Anfälligkeit gegen Potentialschwankungen.

4.4.1 Korrosionsschaden

Titan cp2 mit reiner α -Phase zeigt in der potentiodynamischen Polarisation bei niedrigen Potentialen, wie sie im ungestörten biokompatiblen Systemen vorkommen, niedrigere passive Reststromdichten (Bild 18) als die β -Titan-Legierungen Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb. Tritt jedoch ein erster Schaden auf, der z.B. bei Spaltbildung eine pH-Verschiebung hervorruft oder falls durch eine Entzündung im Stoffwechsel Wasserstoffperoxid gebildet wird, erhöhen sich die passiven Reststromdichten der α -Titan-Legierung bei wesentlich niedrigeren Potentialen auf erheblich höhere passive Reststromdichten als Maß für den Ionenübergang in das umliegende Gewebe, so dass eventuell für den Körper problematische Ionen verstärkt in Lösung gehen.

Die Anfälligkeit gegen Potentialverschiebungen durch von außen wirkende Faktoren auf das Korrosionssystem mit α -Titan ist durch die geringere Bandlücke von TiO_2 im Vergleich zu Nb_2O_5 und ZrO_2 reduziert, wie in den Mott-Schottky-Messungen festgestellt. Dies ist allerdings ein Einfluss der Legierungsbestandteile, weniger des Gefüges.

Trotz höherer Anfälligkeit der beiden β -Titan-Legierungen für erste Potentialverschiebungen ergibt sich für Ti-45Nb erst bei viel größeren (Potential-) Auslenkungen aus dem Gleichgewicht ein Korrosionsschaden, da die Diffusion laut EIS-Analyse durch die TiO_2 -Anreicherung in der nichtidealen Schicht bzw. durch die Nb_2O_5 -Anreicherung in der Kondensatorschicht behindert ist, so dass Ti-45Nb die am meisten robuste Legierung gegen Systemveränderungen darstellt. Dieser Effekt ist nach der Modellierung der EIS auf den Niobgehalt zurückzuführen, so dass sich für die zweite β -Titan-Legierung Ti-35Zr-10Nb durch den nahezu fehlenden Niobgehalt die höchste Anfälligkeit zeigt. Der Zirkoniumgehalt führt zwar zur elektronendichtesten Schicht, die jedoch relativ anfällig gegen Systemschwankungen ist, da die Energie nicht zur Anregung der Elektronen in das Leitungsband genutzt werden kann, was ebenfalls an höheren passiven Reststromdichten bei vergleichbaren Potentialen erkennbar ist. Dies zeigt sich auch an niedrigeren Durchbruchpotentialen im Vergleich zu α -Reintitan und β -Ti-45Nb, die durch den α -Anteil in β -Ti-35-Zr-10Nb vermutlich durch Lokalelementbildung zwischen α - und β -Phase zusätzlich verringert sind, wie in der Stufenbildung der Massenabnahme im Immersionstest diskutiert worden ist.

Für Ti-35Zr-10Nb liegt in Bezug auf Wasserstoffperoxid ein qualitativ anderer Mechanismus vor, erkennbar an der anodischen Kontrolle der Korrosionsreaktion in der potentiodynamischen Messung und einem zusätzlichen Mechanismus der Anlagerung von Wasserstoffperoxid besonders an poröse ZrO_2 -Oberflächen. Die Bedeutung für die Praxis bleibt unklar, da bei den Versuchen nicht genau genug definierte Oberflächen vorlagen, so dass die Effekte nicht mit Sicherheit zuzuordnen sind.

4.4.2 Diffusionskontrolle

In Bezug auf die Diffusionskontrolle zeigt sich in der potentiodynamischen Polarisationsmessung im Aktivbereich sowohl für Reintitan in PBS, für Ti-45Nb in PBS und in PBS mit 0,1 M H_2O_2 und für Ti-35Zr-10Nb in PBS eine kathodische Kontrolle der Korrosionsreaktion, d.h. eine elektrolytseitige Diffusionskontrolle. Dagegen zeigt sich für Ti-35Zr-10Nb in PBS mit 0,1 M H_2O_2 eine anodische Kontrolle, so dass sich in diesem Fall diese Werkstoffauswahl als ungünstig erweist, da die Ausbildung von Evans-Belüftungselementen in der hydrodynamischen Grenzschicht gefördert wird [Kaesche 1990]. In biokompatiblen Systemen sind diese durch die möglichst fehlende Relativbewegung wahrscheinlicher als in nichtbiokompatiblen Systemen, und auch die Grenzschichten sind dicker ausgebildet. Bei physiologischen Potentialen bilden sich lokale Sauerstoffkonzentrationsgradienten, die eine Vorstufe der Spaltkorrosion bilden, und zwar stärker als in strömenden Medien. Die besondere Korrosionsbeständigkeit der Ti-35Zr-10Nb-Legierung in Kontakt mit Wasserstoffperoxid im kerntechnischen Anlagenbau bleibt in ruhenden biokompatiblen Systemen bei physiologischer

Wasserstoffperoxidkonzentration durch die anodische Kontrolle der aktiven Korrosion durch Reduzierung der Überspannung durch H_2O_2 nicht erhalten.

4.4.3 Farbentstehung

Die Probenfarben von Titan-Legierungen geben einen Hinweis auf die Bestandteile der Oxidschichten, da Abweichungen vom idealen TiO_2 -Gitterzustand zu einer Aufweitung der Absorptionsbanden von UV bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich führen. Tabelle 30 zeigt die Farbentwicklung im Vergleich.

System	geschliffen und 1. Stufe	2. Stufe	Schaden	Anod. Repass.	Kathodische Repassivierung
Ti PBS	Grau	Gelb	Violett	Violett	violette + weiße Schlieren
Ti-45Nb PBS	Grau	Gelb	Violett	Orange	Blau mit weißen Schlieren
Ti-45Nb PBS + H_2O_2	Grau	Gelb	Blau	Orange	Gelb-violett-blau- violett-gelb
Ti-35Zr-10Nb PBS	Grau	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb mit weißen Schlieren
Ti-35Zr-10Nb PBS + H_2O_2	Grau	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb mit weißen Schlieren

Tabelle 30: Probenfarben nach potentiodynamischer Polarisierung im Vergleich (1mV/s, 37 °C, 1200er SiC geschliffene Proben, Anod. Repass.: Anodische Repassivierung)

Die Probenfarbe von Ti-45Nb in PBS wechselt von Silbergrau bei einem Potential bis +1 V_{SCE} zu Gelb bei +4 V_{SCE} bis zu Violett bei +11 V_{SCE} wie bei Reintitan. In der Repassivierung folgt ein Farbwechsel zu Orange bei bis zu +1,5 V_{SCE} und Blau mit weißen Schlieren des Korrosionsprodukts bei bis zu -1,5 V_{SCE} im Gegensatz zu Reintitan mit Violett bis zum Endpotential von -1,5 V_{SCE} . Orange entspricht dem Pertitanylion TiO_2^{2+} [Pourbaix 1974] mit einem dem Versuchspotential entsprechenden chemischen Potential μ_0 (Tabelle 14). Blau könnte entweder zum Ti_3O_5 (+III,3) gehören oder zum wasserfreien Rutil TiO_2 (+IV), was vermutlich abhängig von der Scangeschwindigkeit ist, da im Gleichgewicht aufgrund des chemischen Potentials die Bildung von TiO_2 wahrscheinlicher ist, unter Kinetikeinfluss jedoch auch die Bildung von Ti_3O_5 denkbar ist. Auch die weißen Spuren aus vermutlich hydratisiertem $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sprechen dafür. Das stabile Niobpentoxid Nb_2O_5 ist ebenfalls Weiß und würde als Mischoxid durch die partielle Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} eine violette Farbe hervorrufen.

Die Farb- und Potential- bzw. Stromdichteunterschiede von Ti-45Nb in PBS im Vergleich zu Reintitan sprechen für eine veränderte Chemie der Passivschichten: In Reintitan ist die violette Ti_2O_3 -Schicht so stabil, dass eine Reduktion während der potentiodynamischen Repassivierung nicht erfolgt. In Ti-45Nb resultiert eine Schwächung der Passivschicht, vermutlich entweder durch eine Dotierung der Passivschicht mit Niob, wie für die Mott-Schottky-Messungen diskutiert, oder durch parallele Bildung von Ti_2O_3 und Nb_2O_5 . Dies könnte zur stufenweisen Reduktion von +III zu +II führen bei gleichzeitiger Wasseroxidation und weiterer Oxidation zu +IV durch kathodische Sauerstoffreduktion zu OH^- , wobei der kritische Schritt in der Reduktion des Ti_2O_3 zum TiO_2^{2+} liegt, d.h. in der Reduktion des Titanions von Ti^{3+} zu Ti^{2+} . Von Rutil ist bekannt [Johnson 1949], dass Niob als Nb^{5+} als Dotierung der Rutilschicht zur partiellen Reduktion des Ti^{4+} zu Ti^{3+} führt, was zur hohen dielektrischen Konstante ($\epsilon_r = 110$ [Bartels 1959]) bei elektrischer Leitfähigkeit beiträgt, da das entstehende Elektron beweglich ist.

Ti_2O_3 dagegen hat mit $\epsilon_r = 30$ [Lide 2000] eine wesentlich niedrigere dielektrische Konstante mit entsprechend geringer Leitfähigkeit, Nb_2O_5 mit $\epsilon_r = 280$ [Bartels 1959] eine hohe Konstante. Eine Dotierung verringert die elektrische Leitfähigkeit der Passivschicht nur gering [Johnson 1949], so dass auch die hohe dielektrische Konstante von Rutil mit Dotierung bei violetter Farbe erhalten bleibt. Auch die Bandlücke von Rutil bleibt unter Dotierung im Wesentlichen erhalten, so dass auch die elektrolytseitige Verbiegung von Leitungs- und Valenzband durch die Potentialaufgabe kaum verändert wird [Kaesche 1990]. Wachsen jedoch im Fall von Ti-45Nb Ti_2O_3 und Nb_2O_5 parallel zueinander auf dem Substrat auf (Paralleloxid), werden die Bandverbiegungen durch das geringer halbleitende Nb_2O_5 und das nicht leitende Ti_2O_3 reduziert [Diggle 1973], während der Effekt der dielektrischen Konstante aufgrund der unbekannt Anteile der Oxide in der Passivschicht schwer einzuschätzen ist. Die geringeren Bandverbiegungen führen bei gleichem aufgegebenen Potential zu einer geringeren Spannung zwischen Gefüge und Elektrolyt [Kaesche 1990], so dass eine Reduktion von +III auf +II möglich werden würde. Daher liegt die Ursache für die violette Farbe von Reintitan in PBS vermutlich in einer partiellen Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} , bei Ti-45Nb vermutlich in der Ausbildung eines Paralleloxids aus Nb_2O_5 und Ti_2O_3 und / oder einer Dotierung von TiO_2 mit Niob parallel zu Nb_2O_5 . Ein Blick auf das Phasendiagramm (Bild 9) hilft hier nicht weiter, da es sich bei potentiodynamischen Messungen durch das aufgegebene Potential als treibende Kraft um einen Nichtgleichgewichtszustand handelt.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid erzeugt im Potentialbereich des Korrosionsschadens von Ti-45Nb eine blaue Probenfarbe, die wasserfreiem Ti_3O_5 oder TiO_2 entspricht. Bei diesen hohen Potentialen ist aufgrund der chemischen Potentiale μ_0 die Bildung von Ti_3O_5 wahrscheinlicher. Im Fall einer potentiellen Dotierung würde Blau einer Vorstufe von Violett entsprechen aufgrund der Wellenlänge und deren Wechselwirkung mit dem durch Dotierung aufgeweiteten Gitter. Die Farbabfolge Gelb-blau-violett würde dieser zunehmenden Dotierung mit abnehmender Absorptionsbandenaufweitung entsprechen, unabhängig von den aus der Polarisierung resultierenden Oxidationsstufen. Gegen diese Hypothese sprechen die höheren passiven Reststromdichten der ersten Passivstufe in PBS mit Wasserstoffperoxid. Wenn der Ionen- und Elektronenübergang durch größere Gitterstörungen bzw. erhöhte Diffusion erleichtert ist, sollte auch für Ti-45Nb wie in PBS auch in PBS mit 0,1 M H_2O_2 eine violette Farbe bereits bei Potentialen unter dem Durchbruchpotential der zweiten Stufe auftauchen, was nicht beobachtet worden ist.

Einleuchtender erscheint eine Erklärung der Probenfarben von Ti-45Nb in PBS mit H₂O₂ durch die Veränderung der Oxidationsstufen des Titans. Die Nioboxide werden hier nicht betrachtet, da das einzig stabile Oxid Nb₂O₅ mit weißer Farbe ist und daher die Probenfarben nicht beeinflusst. Die Farbfolge Gelb-blau entspricht einer Reduktion von +VI zu +IV, während der Wechsel von Gelb zu Violett einer Reduktion von +VI zu +III, also einer stärkeren Reduktion, entspricht. Diese stärkere Reduktion erfordert im Gleichgewicht eine zusätzliche treibende Oxidationskraft, die entweder durch das aufgegebene Potential oder durch den Elektrolyten zur Verfügung stehen muss. Da das aufgegebene Potential jeweils gleich ist, kommt als Ursache der Elektrolyt in Frage. Da im PBS mit H₂O₂ - Elektrolyten mehr H₂O₂ vorhanden ist als in PBS, verschiebt sich das elektrochemische Gleichgewicht der Wasseroxidation nach Le Chatelier nach links zu Wasser (Gleichung 4.6), so dass für die Reduktion zu +III mehr Elektronen gebraucht werden, die bei gleichem aufgegebenem Potential aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung nicht zur Verfügung stehen. Dies erklärt die blaue Farbe (+IV) auf Ti-45Nb in PBS mit 0,1 M H₂O₂ bei hohen Potentialen.



Repassiviertes Ti-45Nb zeigt sowohl für PBS als auch für PBS mit Wasserstoffperoxid im anodischen Passivbereich eine orange Färbung durch das TiO₂²⁺-Ion, während sich nach der Rückpolarisation in den kathodischen Bereich in PBS eine blaue Farbe mit weißen Schlieren und in PBS mit H₂O₂ ein gelb-violett-blau-violett-gelber Farbverlauf zeigt. Die Unterschiede lassen sich durch den unterschiedlichen Korrosionsschaden erklären: In PBS zeigt sich im REM bei 1 kV Anregungsspannung auf der Oxidschicht in der Nähe der Ätzstellen ein dünner Belag, der (optisch nicht sichtbar) repassiviert, was anhand der Polarisationskurve (Bild 18) deutlich wird, während in PBS mit H₂O₂ Lochkorrosion vorliegt (Bild 38). In beiden Elektrolyten werden durch die hohen anodischen Polarisationspotentiale Teile der Oxidschicht am Spalttrand als Ätzeffekt mechanisch weggesprengt, so dass hier eine kleine Anode an der Ätzstelle und eine große Kathode an der Oxidschicht vorliegt, was den Schaden in der Tiefe hervorruft. In PBS mit H₂O₂ ist die blanke Stelle mit einer dünnen Schicht überzogen, während in PBS die Schüppchen der Schlieren aus dem Gefüge 100 µm tief mit 150 µm lateralem Durchmesser frei geätzt werden, was einem viel stärkeren chemischen Angriff entspricht als in PBS mit H₂O₂, wo stattdessen Lochkorrosion in der Oxidschicht vorliegt. Im Verlauf der Repassivierung wechseln die Orte auf der Probe (Oxidschicht, Spalt, Ätzstelle), welche als Kathode oder Anode wirken. In PBS erfolgt in der Oxidschicht eine Reduktion von +III (Violett) über +II (Orange) während der anodischen Repassivierung zu einer Oxidation von +II (Orange) zu +IV (Blau) während der kathodischen Repassivierung, was jeweils der Polung bei der Polarisation entspricht. Die Ätzstelle wirkt während der kathodischen Polarisation als Anode im Aktivbereich.

In PBS mit H₂O₂ dagegen erfolgt für Ti-45Nb während der anodischen Repassivierung eine stärkere Reduktion von +IV (Blau) zu +II (Orange) als in PBS, was dem höheren Oxidationsausgangszustand beim Spaltkorrosionspotential entspricht. Während der kathodischen Repassivierung dagegen wirken die Löcher der Lochkorrosion in der Oxidschicht als kleine Anoden, so dass neben der Oxidschicht um die Löcher herum auch die Ätzstelle als Kathode wirken kann. Daher kommt es dort zu keinem nennenswerten Ätzeffekt im Aktivbereich im Vergleich zu PBS. Der von den Oxidationszahlen unlogische Farbverlauf Gelb (+VI) – Violett (+III) – Blau (+IV) ist durch die Lage der Ätzstellen mit

dem entsprechend daneben liegenden Lochkorrosionsareal bedingt. Das Oxidationspotential ist im Lochkorrosionsgebiet am geringsten, da bei der aktiven Lochkorrosion freiwerdende Elektronen den kathodischen Teilstrom im anodischen Aktivbereich verstärken, so dass der anodische Summenstrom der Repassivierung reduziert ist, was zu einer lokal schwächeren Oxidation der Probe führt. Im gelben Farbbereich wird die Oxidschicht anodisch oxidiert, während Sauerstoff reduziert wird. Über den Lochkorrosionsstellen dagegen ist das Oxidationspotential reduziert, was zur violetten Farbe führt. Zwischen den violetten Bereichen ist das schwächere Oxidationspotential durch die Distanz zu den Lochkorrosionsstellen auf einem mittleren Niveau, was zur blauen Farbe führt.

Für Ti-45Nb kommt es in PBS mit H_2O_2 im Vergleich zu PBS vermutlich zu Lochkorrosion, weil die Ätzstelle nicht wie in PBS entsprechend des verringerten Reduktionspotentials an der blauen Oxidschicht auf dem Hinweg der Polarisation anodisch aufgelöst wird. Stattdessen bilden sich viele kleine Löcher als Anode, die besonders korrosionsgefährdete Lokalelemente mit hohen Strömen zur jeweils großen umgebenden kathodischen Oxidschicht bilden.

Für die Frage, ob es sich bei dem Lochkorrosionseffekt in PBS mit H_2O_2 um einen Effekt der Elektrolytchemie bei hohen Potentialen handelt oder ob dieser Effekt auch bei niedrigeren Potentialen auftritt, ist bei verdoppelter H_2O_2 -Konzentration am Ruhepotential eine potentiostatische Wechselstrom-Impedanzspektroskopie mit einer Amplitude von 7 mV rms als Messung über 168 Stunden wie bei den anderen EIS-Spektren durchgeführt worden. Durch die höhere H_2O_2 -Konzentration, wie sie bei hohen Potentialen durch die Wasseroxidation [Pourbaix 1974] entsteht, kommt es zur ständigen Aktivierung und Passivierung der Oxidschicht, was sich als Lochkorrosion mit nanoskalig strukturierter fraktaler Oberflächenmorphologie (Porendurchmesser ≈ 100 nm, Bild 61) zeigt, so dass der Lochkorrosionseffekt auf die hohen Potentiale der potentiodynamischen Polarisation zurückgeführt werden kann. In PBS mit 0,1 M H_2O_2 lässt sich dieser Effekt nicht erzeugen, so dass die Korrosionsbeständigkeit der Ti-45Nb-Legierung unter physiologischer Wasserstoffperoxidkonzentration bei niedrigen Potentialen gegeben ist.

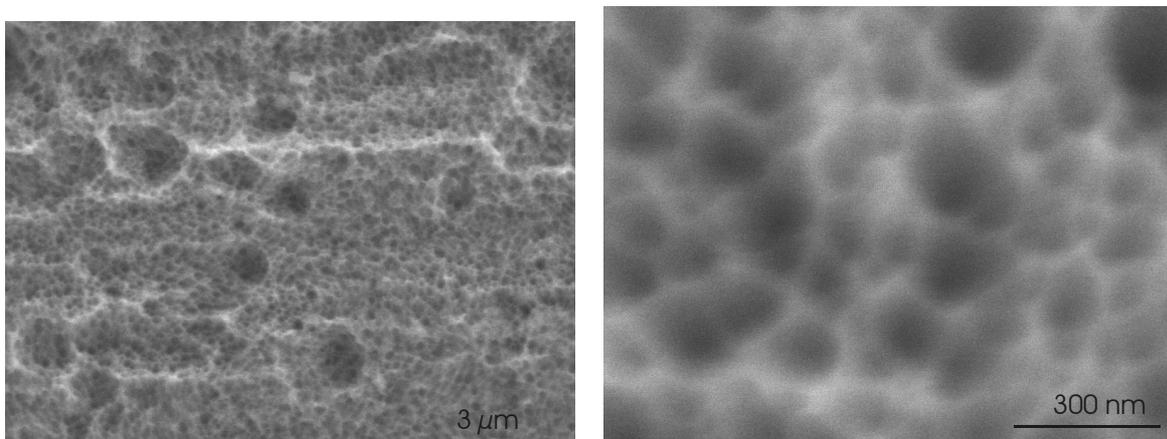


Bild 61: Oberflächenmorphologie im Sekundärelektronenbild von Ti-45Nb nach EIS in PBS + 0,2 M H_2O_2 über 168 h (37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, E_{OC}). Bei hoher Vergrößerung (b) kommt es im REM zur Aufladung der Schicht, was zu einem geringen Kontrast führt.

Der Farbwechsel von Ti-35Zr-10Nb während der potentiodynamischen Polarisierung von Grau im geschliffenen Zustand und bei der ersten Passivstufe zu Gelb erklärt sich durch die Oxidation der Reinelemente (Grau) zum hydratisierten Titanperoxid $\text{TiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Gelb). Da Zirkonium als ZrO_2 mit der Oxidationszahl +IV stabil ist, führt dies nicht zur Reduktion des Ti^{4+} zu Ti^{3+} , so dass auch keine violette Farbe auftritt. Dass keine blaue Farbe auftritt, deutet bei den hohen auftretenden Potentialen auf eine verringerte Reduktionskraft durch die Wasseroxidation hin.

Im Vergleich zu Ti-45Nb verbessert der Zirkoniumzusatz in Ti-35Zr-10Nb den Schutz vor reduzierenden Bedingungen, was aufgrund des Passivverhaltens von Reinzirkonium mit sehr negativen kritischen Potentialen zu erwarten ist. Dieser Schutz gegen reduzierende Bedingungen erweist sich gegenüber oxidierenden Bedingungen als nachteilig, da der Passivbereich in der potentiodynamischen Polarisierung verkürzt ist, was sich in weniger hohen Spaltkorrosionspotentialen als bei Reintitan und Ti-45Nb zeigt.

Unter physiologischen Bedingungen sind reduzierende Bedingungen wenig kritisch zu sehen, so dass sich der Zirkoniumzusatz im Vergleich zum Niobzusatz in Ti-45Nb bezüglich der Korrosionspotentiale aufgrund der potentiodynamischen Polarisationsmessung als unkritisch erweist. Kritisch wird die Situation erst durch das sich quasistationär zu negativen Potentialen verändernde freie Korrosionspotential, welches in der potentiodynamischen Polarisationsmessung nur temporär erfasst wird. Aufgrund der fehlenden Reduktion des Peroxids auf dem Hinweg der Polarisierung und bei der Repassivierungspolarisation zeigen sowohl Ti-35Zr-10Nb als auch die Korrosionsprodukte eine gelbe Färbung.

Unterschiede im Aktivbereich von Ti-35Zr-10Nb mit der zehnfachen Korrosionsrate in PBS mit H_2O_2 im Vergleich zu PBS entstehen durch die veränderte Kinetik im Reduktionsmechanismus. Die Sauerstoffreduktion erfolgt zweistufig mit Wasserstoffperoxid als Zwischenstufe [Kaesche 1990], wobei die Ionisation des Sauerstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Gleichung 4.7, 4.8 und 4.9).



Liegt nun bereits H_2O_2 im Elektrolyt vor mit Verringerung der Überspannung, ist kein Diffusionsgrenzstrom zur H_2O_2 -Bildung möglich, der zur kathodischen Kontrolle der Korrosionsreaktion führen könnte, so dass die Reaktion in PBS mit 0,1 M H_2O_2 anodisch kontrolliert wird. Für Ti-45Nb wird in PBS mit H_2O_2 im Vergleich zu Ti-35Zr-10Nb der Diffusionsgrenzstrom reduziert, was zur reduzierten kathodischen Kontrolle führt (Tabelle 26 und Tabelle 28), nicht aber zur Verschiebung zur anodischen Kontrolle. Der letzte Schritt (Gleichung 4.9) der Sauerstoffreduktion verläuft im Vergleich zu den ersten Schritten schnell, was durch die große Oberfläche der geschliffenen spontan passivierten Oberflächen verstärkt wird, da H_2O_2 auch als 2HO_{ads} an der großen Oberfläche adsorbiert wird [Cahn 1994], bevor eine Elektronenaufnahme zum Hydroxylion erfolgt.

Die Korrosionsrate von Ti-35Zr-10Nb in PBS ist im Vergleich zu Ti-45Nb und Reintitan signifikant reduziert. Auch die Korrosionspotentiale sind in PBS zu negativen Potentialen entsprechend des Zirkoniumzusatzes im Vergleich zu Reintitan und Ti-45Nb verschoben, so dass negativere Potentiale zur Oxidation ausreichen. Um Zirkonium zu ionisieren, ist

aufgrund der Vierwertigkeit als stabiles Ion [Cahn 1996] ein höheres Oxidationspotential notwendig als für Titan oder Niob (Tabelle 14), so dass die Korrosionsrate von Ti-35Zr-10Nb aus diesem Grund reduziert sein könnte. Denkbar wäre auch, dass durch die sehr schnelle potentiodynamische Polarisation bei 1 mV/s Scanrate das ursprünglich auf der Probe vorhandene amorphe Oxid noch nicht abgebaut war.

Der Farbverlauf während der Polarisation entspricht einer unterschiedlichen Aufladung der Probe im REM. Anodisch passivierte Proben zeigen im REM eine starke Aufladung, so dass es zur Abbildung des Elektronenstrahls bei 1 kV Anregungsspannung und hohen Vergrößerungen aufgrund der relativ hohen Schichtdicken bei geringen Permittivitätszahlen kommt, während die repassivierten Proben durch niedrige Schichtdicken und hohe Permittivitätszahlen keine Aufladungen zeigen.

4.4.4 Schichtstärkenvergleich aus Polarisation und EIS-Modellierung

Näherungsweise Schichtdickenberechnungen aus den Polarisationsversuchen bis +6 V_{SCE} zeigen für Ti-45Nb in PBS dickere Schichtstärken als für Reintitan, während die Berechnungen aus der EIS für Reintitan dickere Schichtstärken ergeben (Bild 20). Ursache ist die stärkere Aufladung der Ti-45Nb Proben, wie sie sich in einer Aufweitung des Halbkreises im Nyquist-Diagramm darstellt. Dies entspricht einer kleineren Permittivitätszahl des Oxids auf Ti-45Nb, wie sie durch nicht gleichmäßige Korrosion entsteht, wenn Titan ($\epsilon_{r, \text{TiO}_2} = 110$) stärker oxidiert wird als Niob ($\epsilon_{r, \text{Nb}_2\text{O}_5} = 280$). Bei Potentialen unter +4 V_{SCE} zeigt sich das umgekehrte Bild, so dass hier Niob stärker oxidiert wird. Dieser Effekt ist bereits durch Yu [Yu 1996] in 5 M HCl durch XPS-Messungen beschrieben worden.

Zwischen PBS und PBS mit 0,1 M H₂O₂ bestehen für Ti-45Nb bei den Berechnungen der Schichtdicken aus der EIS keine signifikanten Unterschiede, während aus der Polarisationsmessung für PBS für bis zu +4 V_{SCE} polarisierte Proben im Vergleich zur EIS-Auswertung im Einschichtmodell dickere Schichtstärken als in PBS mit H₂O₂ berechnet werden. Die Aufladung ist in PBS stärker als in PBS mit H₂O₂, so dass bei erhaltener Permittivitätszahl (aufgrund der EIS-Schichtstärke) nur bei hohen Potentialen durch H₂O₂ der Ladungsdurchtritt erleichtert wird, die Schichtstärke aber nicht signifikant erhöht wird. Dies entspricht einem Einfluss auf die Kinetik der Korrosionsreaktion mit einer elektronen- und ionendichteren Schicht in PBS mit H₂O₂ als in PBS und nicht einer Verschiebung des Gleichgewichts bei hohen Potentialen. Anschaulicher ist die Vorstellung, dass bei gleicher passiver Reststromdichte in PBS eine dickere Schicht entstehen würde als in PBS mit H₂O₂, diese Schicht aber nicht so elektronendicht wäre wie in PBS mit H₂O₂.

Ein Vergleich der aus der Polarisationskurve und aus dem EIS-Spektrum im Einschichtmodell berechneten Schichtdicken (Bild 20) zeigt für Ti-35Zr-10Nb in PBS bei niedrigen Potentialen unter +4 V_{SCE} größere Schichtstärken für die EIS-Analyse als für die aus der Gleichstrommessung berechneten Werte. Diese Diskrepanz entsteht durch stärkere Aufladungen, was aus dem Nyquist-Diagramm anhand hoher Imaginärteile ersichtlich wird und direkt über die Kapazität in die Berechnung der Schichtstärke eingeht. Stärkere Aufladungen entsprechen in diesem Fall nicht gleichmäßiger Korrosion, sondern selektiver Auflösung von Zirkonium. Dies entspricht einer niedrigeren Permittivitätszahl der Gesamt-

schicht, wie sie durch verstärkte Bildung von ZrO_2 anstatt TiO_2 oder Nb_2O_5 entsteht. Für Ti-35Zr-10Nb in PBS mit H_2O_2 bei $+6 V_{SCE}$ verstärkt sich dieser Effekt stark, da durch die Gleichgewichtsverschiebung der Wasseroxidation durch H_2O_2 -Zugabe die Oxidationskraft erhöht ist, so dass verstärkt Zirkonium oxidiert wird. Dieser Effekt ist bereits für den Langzeitimmersionstest und die Messung des freien Korrosionspotentials diskutiert worden.

4.4.5 Schichtaufladung

Die Mott-Schottky-Plots der drei Werkstoffe in PBS der potentiodynamischen Polarisation von $-0,8 V_{SCE}$ bis $+4 V_{SCE}$ (Reintitan und Ti-45Nb) bzw. bis $+6 V_{SCE}$ (Ti-35Zr-10Nb) zeigt Bild 62. Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb verhalten sich bezüglich des Flachbandpotentials ähnlich, während das Flachbandpotential für Reintitan stark zu negativen Potentialen verschoben ist (Bild 32) entsprechend der im Vergleich zu Nb_2O_5 niedrigeren Permittivitätszahl für TiO_2 .

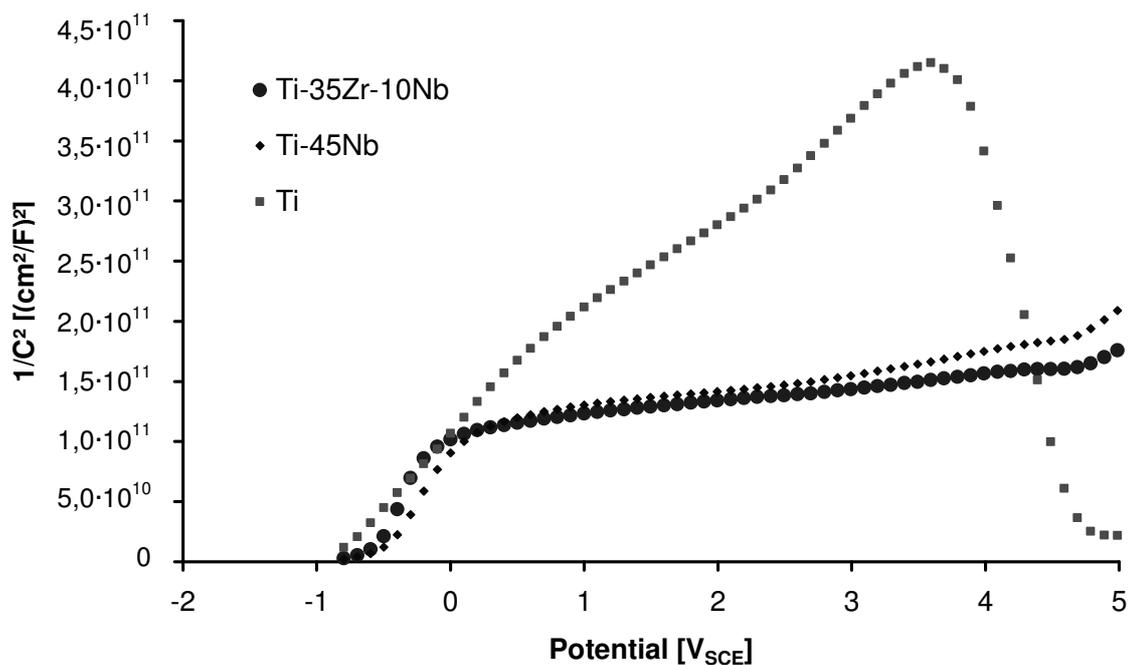


Bild 62: Mott-Schottky-Diagramm in PBS nach potentiodynamischer Polarisation von $-0,8 V_{SCE}$ bis $+4 V_{SCE}$, für Ti-35Zr-10Nb bis $+6 V_{SCE}$ (1200er SiC geschliffene Proben, $37\text{ }^\circ\text{C}$, Scangeschwindigkeit 1 mV/s , $\Delta E = 7\text{ mV rms}$, 100 Hz)

Aufgrund der niedrigen Permittivitätszahl von ZrO_2 müsste sich für Ti-35Zr-10Nb ein stark negatives Flachbandpotential im Vergleich zu Ti-45Nb einstellen, was allerdings nur für die nicht polarisierten Legierungen gemessen worden ist (Bild 32). Ursache für das positivere Flachbandpotential von polarisiertem Ti-35Zr-10Nb ist vermutlich die Nähe des Polarisationsendpotentials zum Durchbruchpotential. Wie bei der Modellierung der EIS für

hohe Potentiale gezeigt, entsteht bereits ein erster Korrosionsschaden, so dass vermutlich bereits Elektrolyt in die Schicht eindringt, welches die Permittivitätszahl ähnlich wie für Nb_2O_5 erhöht, so dass nicht alleine die Oxide ZrO_2 , TiO_2 und Nb_2O_5 eine Rolle spielen, sondern auch der Elektrolyt.

Zusätzlich verschiebt sich der pH-Wert durch beginnende Spalt- und interkristalline Korrosion durch Wasserhydrolyse im Spalt zu niedrigen Werten kleiner 1. Dies verschiebt die Flachbandpotentiale theoretisch um +59 mV pro pH zu positiveren Potentialen, bei einer Verschiebung um angenommene 8 pH-Einheiten um +472 mV.

Die Mott-Schottky-Geraden zeigen im Niedrigpotentialbereich für alle Legierungen leichte Schwankungen, was auf sehr schnelle Oberflächenreaktionen hinweist. Bei niedrigen Potentialen zeigt sich im linearen Bereich nach der Mott-Schottky-Gleichung für Ti-45Nb eine geringere Steigung im Vergleich zu Ti-35Zr-10Nb, was der niedrigeren Dichte der „Surface States“ entspricht.

Ohne Polarisation dagegen (Bild 63) zeigt sich bezüglich der Steigung der Mott-Schottky-Geraden ein anderes Bild mit einer abnehmenden Steigung in der Reihenfolge Reintitan über Ti-35Zr-10Nb zu Ti-45Nb. Aus den Flachbandpotentialen wäre eine Reihenfolge Ti-35Zr-10Nb, Reintitan, Ti-45Nb logisch. In Anbetracht der wesentlich niedrigeren Schichtdicken für Ti-35Zr-10Nb im Vergleich zu Reintitan resultiert für Ti-35Zr-10Nb eine hohe Aufladung mit negativerem Flachbandpotential, so dass die Flachbandpotentialverschiebung von 0,1 V in diesem Fall in Bezug auf die Permittivitätszahlen als nicht signifikant einzustufen ist. Bei gleichen Schichtdicken wäre das Flachbandpotential von nicht polarisiertem Ti-35Zr-10Nb vermutlich leicht positiver als das Flachbandpotential von Reintitan, so dass die Reihenfolge der Steigungen der Mott-Schottky-Geraden aufgrund der „Surface States“ wieder logisch wäre. Reintitan hat die meisten „Surface States“, dann folgt Ti-35Zr-10Nb und anschließend Ti-45Nb, wie es aufgrund der Permittivitätszahlen auch zu erwarten ist.

Der nichtlineare Bereich der Mott-Schottky-Kurve zur Beschreibung der Kondensatorschicht zeigt in der Reihenfolge Reintitan, Ti-35Zr-10Nb, Ti-45Nb sowohl für die polarisierten wie auch nicht polarisierten Proben einen abgeschwächten Effekt der Aufladung der Kondensatorschicht: Die Energie, die durch die Polarisation dem Korrosionssystem von außen zugeführt werden muss, um die Kondensatorschicht vollständig aufzuladen, ist für Reintitan und Ti-35Zr-10Nb um eine Größenordnung größer als für Ti-45Nb (ca. 1 V zu ca. 0,1 V bei einer Scanrate von 1 mV/s), was auf die Nb_2O_5 -Anreicherung in der Kondensatorschicht von Ti-45Nb hinweist, wie in der Modellierung der Impedanzspektroskopie diskutiert. Nb_2O_5 verringert durch die höhere Permittivitätszahl im Vergleich zu TiO_2 und ZrO_2 vermutlich den Durchtrittswiderstand, so dass eventuell weniger Energie notwendig ist, um die Kondensatorschicht aufzuladen.

Ti-35Zr-10Nb und Ti-45Nb zeigen im Vergleich zu Reintitan in diesem Potentialbereich kein Umschlagen von n- auf p-Halbleitung, da die Bandlücke von Nb_2O_5 und ZrO_2 größer ist als für TiO_2 .

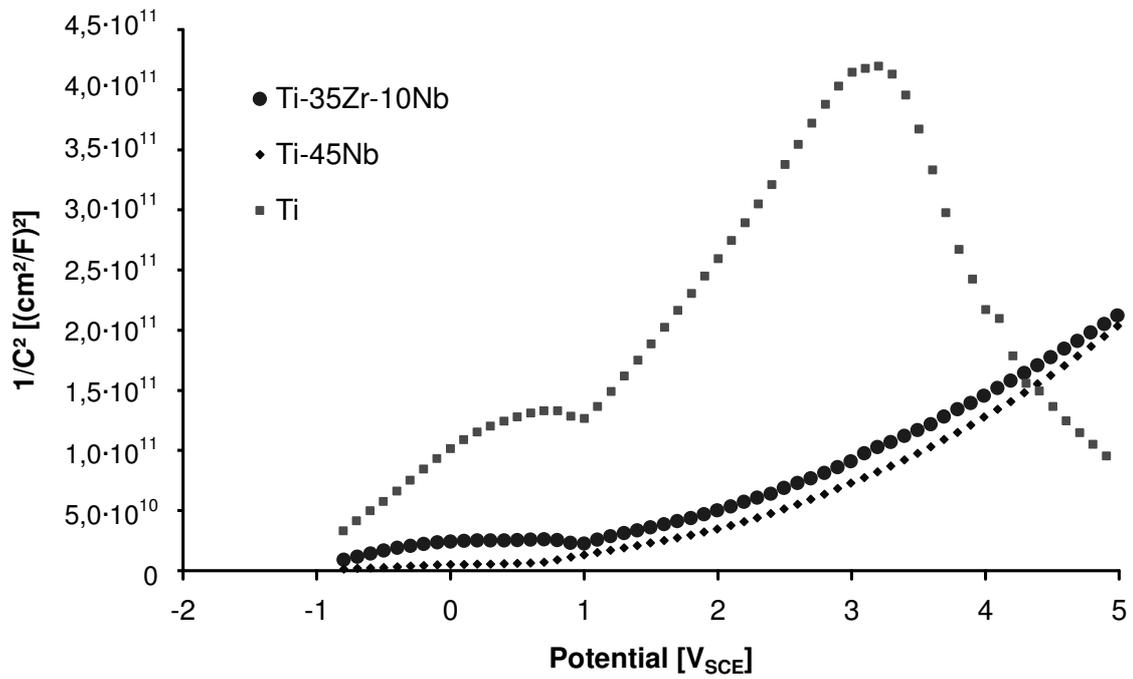


Bild 63: Mott-Schottky-Diagramm in PBS ohne Polarisation
(1200er SiC geschliffene Proben, 37 °C, $\Delta E = 7$ mV rms, 100 Hz)

5 Zusammenfassung

Für die technischen, biokompatiblen β -Titan-Legierungen Ti-45Nb und Ti-35Zr-10Nb (TiadyneTM 3510) ist im Vergleich zu Titan cp2 die Korrosionsbeständigkeit in phosphatgepufferter Kochsalzlösung (PBS) mit und ohne einen physiologischen Wasserstoffperoxid-Zusatz diskutiert worden.

Testmethoden sind neben Immersionstests potentiodynamische Gleichstrommessungen (DC), Mott-Schottky-Messungen (AC) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mit einer Modellierung und Simulation des Halbleiteroxid-Schichtaufbaus.

Die sehr hohe Korrosionsbeständigkeit der mit Ausnahme der Bioadhäsion des Zirkoniums vollständig biokompatiblen Legierungen entspricht einer reduzierten Zellmembranwechselwirkung bzw. Gewebelastung im menschlichen Körper. Sie ist auf ein nanostrukturiertes Zweischichtsystem auf dem Substrat zurückzuführen.

Die β -Phase erweist sich im Vergleich zur α -Phase als nicht korrosionsbestimmend. Der Anteil der Legierungselemente führt zur Ausbildung einer unterschiedlich diffusionsdichten Schichtaufbaus, der aus einer inneren, in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften nichtidealen Schicht und einer äußeren, idealen Kondensator-Oxidschicht besteht. Die Beständigkeit wird durch die Ladungstrennung der inneren Schicht bestimmt, die in Abhängigkeit von den Legierungselementen als Sperrschicht wirkt oder durchlässig ist.

Im Vergleich zu bisher bekannten Korrosionsmodellen ist in dieser Arbeit erstmals durch die Modellierung und Interpretation der elektrochemischen Impedanzspektroskopie nachgewiesen worden, dass der nichtideale Schichtanteil, der bisher mathematisch als CPE-Element modelliert worden ist, einer Verschiebung der Donatorenterme in der Halbleiter-Oxidschicht entspricht. Der Exponent α in der Übertragungsfunktion ist mit der Geradensteigung der Mott-Schottky-Geraden korreliert.

Wasserstoffperoxid in physiologischer Konzentration wirkt korrosionsfördernd, da durch die reduzierte Überspannung ein schnellerer Schichtaufbau mit einer Verringerung der negativen Oberflächenladung erfolgt. Dies reduziert die Ladungstrennung im Schichtsystem.

Alle untersuchten Legierungen versagen durch einen Spaltkorrosionsmechanismus, der im Initialstadium erstmals anhand von Überlegungen zu Mott-Schottky-Untersuchungen an polarisierten und nicht polarisierten Proben diskutiert worden ist. Ti-35Zr-10Nb versagt zusätzlich durch die Zweiphasigkeit der Legierung durch interkristalline Korrosion, was anhand der Oberflächenmorphologie aus REM-Untersuchungen diskutiert worden ist.

Für α -Titan reduziert die kleinere Bandlücke von TiO_2 die Anfälligkeit gegen äußere Potentialverschiebungen im Korrosionssystem im Vergleich zu Nb_2O_5 und ZrO_2 , was anhand der Mott-Schottky-Messungen diskutiert worden ist. Dies ist ein Einfluss der Legierungsbestandteile, weniger des Gefüges. Trotz höherer Anfälligkeit der beiden β -Titan-Legierungen für erste Potentialverschiebungen zeigt sich für Ti-45Nb erst bei viel höheren (Potential-) Auslenkungen aus dem Gleichgewicht ein Korrosionsschaden, da die Diffusion entsprechend der Analyse des Impedanzspektrums durch die TiO_2 -Anreicherung

in der nichtidealen Schicht bzw. aufgrund der Nb_2O_5 -Anreicherung in der Kondensatorschicht behindert ist. Hierdurch stellt Ti-45Nb die im Vergleich robusteste Legierung gegen Systemveränderungen dar. Dieser Effekt ist nach der Modellierung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie auf den Niobgehalt zurückzuführen, so dass sich für die zweite β -Titan-Legierung Ti-35Zr-10Nb durch den nahezu fehlenden Niobgehalt die höchste Anfälligkeit zeigt. Der Zirkoniumgehalt in Ti-35Zr-10Nb führt zwar zur elektronendichteren Schicht mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit. Diese ist jedoch anfällig gegen Systemschwankungen, da die Energie nicht zur Anregung der Elektronen in das Leitungsband genutzt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [Aleksyeyeva 2004] T. Aleksyeyeva, O. Lazarenko, I. Homolyao, L. Mikhalovska, "Various Inorganic Coatings of the Metal Stent's Surface", Vortrag beim "7th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 6.-8.10.2004, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202004.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Allameh 2002] S.M. Allameh, R.W. Hayes, M. Li, E.A. Loria, D.J. Srolovitz, W.O. Soboyejo, "Microstructure and Mechanical Properties of a β Nb-Ti Based Alloy", Mater. Sci. Eng. A **328** (2002), 122
- [Arsov 1991] L.D. Arsov, C. Kormann, W. Plieth, "In Situ Raman Spectra of Anodically Formed Titaniumdioxide Layers in Solution of H₂SO₄, KOH and HNO₃", J. El. Soc. **138** (1991), 2964
- [Ask 1988] M. Ask, J. Lausmaa, B. Kasemo, "Preparation and Surface Spectroscopic Characterization of Oxide Films on Ti6Al4V", Appl. Surf. Sci. **35** (1988), 283
- [Ask 1990] M. Ask, U. Rolander, J. Lausmaa, B. Kasemo, "Microstructure and Morphology of Surface Oxide Films on Ti-6Al-4V", J. Mater. Res. **5** (1990), 1667
- [Aziz-Kerrzo 2001] M. Aziz-Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell, C.B. Breslin, "Electrochemical Studies on the Stability and Corrosion Resistance of Titanium-Based Implant Materials", Biomaterials **22** (2001), 1531
- [ASTM 1953] Swanson, Fuyat, NBS Circular **539** (1953), 3
- [ASTM 1993] R. Sailer, G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota (USA), ICCD Grant-in-Aid, 1993
- [ASTM E 92, 1982] ASTM E 92, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", ASTM International, Pennsylvania, 1982
- [ASTM F 2129, 2001] ASTM F 2129, "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices", ASTM International, Pennsylvania, 2001
- [Awakowicz 2006] P. Awakowicz, persönliche Mitteilung bei der "Clusterinitiative zum wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Potential von Biomaterialien und funktionellen Implantaten", Life Technologies Ruhr e.V., 24.05.2006, Bochum
- [Baden 2004] R. Baden, Robert Zapp GmbH & Co. KG, persönliche Mitteilung beim Workshop "Titan-Legierungen", Buehler GmbH, Düsseldorf, 20.07.2004
- [Bartels 1959] J. Bartels, P. Ten Bruggencate, H. Hausen, K.H. Hellwege, K.I. Schäfer, E. Schmidt, "Landolt-Börnstein", II. Band, 6. Teil, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1959
- [Bearinger 2003] J.P. Bearinger, C.A. Orme, J.L. Gilbert, "Effect of Hydrogen Peroxide on Titanium Surfaces: In Situ Imaging and Step-Polarization Impedance Spectroscopy of Commercially Pure Titanium and Titanium, 6-Aluminum, 4-Vanadium", J. Biomed. Mater. Res. A **67** (2003), 702

- [Beutner 2005] R. Beutner, persönliche Mitteilung beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen
- [Bierwerth 1997] W. Bierwert, "Tabellenbuch Chemietechnik", Verlag Europa-Lernmittel, Haan-Gruiten 1997
- [Blackwood 1989] D.J. Blackwood, L.M. Peter, "The Influence of Growth Rate on the Properties of Anodic Oxide Films on Titanium", *Electrochim. Acta* **34** (1989), 1505
- [Bogdanski 2005] D. Bogdanski, T.A. Schildhauer, M. Epple, O. Prymak, M. Bram, G. Muhr, M. Köller, "Generation of Soluble Mediators and Periimplant Cell Activation after Adherence of Leucocytes to Biomaterials", Vortrag beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202005.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Bomberger 1985] H.B. Bomberger, F.H. Froes, P.H. Marten, "Titanium Technology: Present Status and Future Trends", in: F.H. Froes, D. Eyland, H.B. Bomberger, O.H. Dayton, *The Titanium Development Association*, S. 3-18, 1985
- [Breme 1989] J. Breme, V. Wadewitz, "Comparison of Titanium-Tantalum and Titanium-Niobium Alloys for Application as Dental Implants", *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* **4** (1989), 113
- [Breme 1995] J. Breme, "Beitrag zur Oberflächenmodifikation von dentalen Implantaten für eine optimierte Osteointegration", in: J. Bossert, N. Claussen, R. Nitsche, "Verbundwerkstoffforschung", Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, S. 217, 1995
- [Breme 2000] J. Breme, E.Eisenbarth, , V. Biehl, "Metalle und mechanische Oberflächenmodifikationen", *Biomaterialien* **1** (2000), 48
- [Brown 1954] F.H. Brown, P. Duwez, "The Zirconia-Titania System", *J. Amer. Cer. Soc.* **37** (1954), 129
- [Brunette 2001] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomson, "Titanium in Medicine", Springer-Verlag, Berlin 2001
- [Bühlmann 1981] A.A. Bühlmann, E.R. Froesch, "Pathophysiologie", Springer Verlag, Berlin 1981
- [Butler 1977] M.A. Butler, D.S. Ginley, M. Eibschutz, "Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO₂", *J. Appl. Phys.* **48** (1977), 1914
- [Butler 1978] M.A. Butler, D.S. Ginley, "Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities", *J. El. Soc.* **125** (1978), 228
- [Cahn 1994] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, "Materials Science and Technology - Nuclear Materials", Nr. 10B, Teil II, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994
- [Cahn 1996] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, "Materials Science and Technology – Structure and Properties of Nonferrous Alloys", Nr. 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996

- [Clechet 1976] P. Clechet, J. Martin, R. Oliver, C. Vallony, "Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion", Acad. Sci. (Paris) CR Ser. C **282** (1976), 887
- [Colbert 1946] W. Colbert, "Comparison of Effect of TiO₂ and PbO on Light Absorption of Some Colored Glasses", J. Amer. Cer. Soc. **29** (1946), 40
- [Cole 1941] K.S. Cole, R.H. Cole, "Dispersion and Adsorption in Dielectrics", J. Chem. Phys. **9** (1941), 341
- [De Rossi 1967] M. De Rossi, G. Pecci, B. Scrosati, in: Ric. Sci. **37** (1967), 342; gefunden in: G. Milazzo, S. Caroli, "Tables of Standard Electrode Potentials", John Wiley u. Sons, Chichester, S. 107, 1978
- [Diggle 1973] J.W. Diggle, "Oxides and Oxide Films", Nr. 2, Marcel Dekker, New York 1973
- [DIN EN ISO 10271 1999] prEN ISO 10271, "Dentale metallische Werkstoffe - Korrosionsprüfverfahren", Beuth-Verlag, Berlin 1999
- [Donarchie 1988] M.J.Jr. Donarchie, "Titanium, A Technical Guide", ASM International, Materials Park, OH, 1988
- [Eisenbarth 2001] E. Eisenbart, J. Breme, H. Hildebrandt, "Einfluss des Vanadiumgehalts von Ti-Al-V-Legierungen auf Zelladhäsion und Biokompatibilität", Biomaterialien **2** (2001), 203
- [EN ISO 8044] EN ISO 8044, 1999-11, "Korrosion - Grundbegriffe und Definitionen", Beuth-Verlag, Berlin 1999
- [Ferrer 1986] I.J. Ferrer, H. Muraki, P. Salvador, "Detection of Surface States Associated with Adsorbed Hydrogen Peroxide on TiO₂ by Impedance and Electrolyte Electroreflectance Measurements", J. Phys. Chem. **90** (1986), 13
- [Fleck 1995] C. Fleck, D. Eifler, "Zyklisches Verformungsverhalten von kortikalem Knochen", in: J. Bossert, N. Claussen, R. Nitsche, "Verbundwerkstoffforschung", Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, S. 230, 1995
- [Fonseca 2001] C. Fonseca, M.A. Barbosa, "Corrosion Behaviour of Titanium in Biofluids Containing H₂O₂ Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy", Corrosion Sci. **43** (2001), 547
- [Forker 1989] W. Forker, "Elektrochemische Kinetik", Akademie-Verlag, Berlin 1989
- [Froes 1985] F.H. Froes, D. Eylon, H.B. Bomberger (Hrsg.), "Titanium Technology: Present Status and Future Trends", The Titanium Development Association, Dayton, OH (USA), 1985
- [Gamry 1999] "Electrochemical Measurement System - Software Installation Manuals", Gamry-Instruments (USA), 1999
- [Genium 1999] R. Esposito, "Genium's Handbook of Safety, Health, and Environmental Data for Common Hazardous Substances, Sax Dangerous Properties of Industrial Materials", Genium Publishing, Schenectady (NY) 1999
- [Geetha 2004] M. Geetha, U. Kamachi Mudali, A.K. Gogia, R. Asokamani, B. Raj,

- "Influence on the Microstructure and Alloying Elements on Corrosion Behavior of Ti-13Nb-13Zr Alloy", *Cor. Sci.* **46** (2004), 877
- [Goethe 1981] J.W. Goethe, "Maximen und Reflexionen", Nr. 509, Hamburger Ausgabe Band 12, C.H. Beck Verlag, München 1981
- [Gottstein 2001] G. Gottstein, "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin 2001
- [Hamann 1985] C.H. Hamann, W. Vielstich, "Elektrochemie I", 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985
- [Hanada 1985] S. Hanada, M. Ozeki, O. Izumi, "Deformation Characteristics in β -Phase Ti-Nb Alloys", *Metall. T. A* **16** (1985), 789
- [Harris 1978] L.A. Harris, R.H. Wilson, "Semiconductors for Photoelectrolysis", *Ann. R. Mater.* **8** (1978), 99
- [Hartmann 1974] F. Hartmann, "Biopolymere und Biomechanik von Bindegewebsystemen", Springer-Verlag, Berlin 1974
- [Hatt 1968] B.A. Hatt, V.G. Rivlin, "Phase Transformations in Superconducting Ti-Nb Alloys", *J. App. Phys. D* **1** (1968), 1145
- [Herzog 1981] R. Herzog, "Transporterscheinungen in supraleitenden Übergangsmetallverbindungen des Systems Niob-Titan", Dissertation TU Dresden, 1981
- [Holleman 1985] A.F. Holleman, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1985
- [Hsu 2001] C.H. Hsu, F. Mansfeld, "Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance", *Corrosion* **57** (2001), 747
- [Hunger 1983] H. J. Hunger, "Ausgewählte Untersuchungsverfahren der Metallkunde", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983
- [Ibris 2002] N. Ibris, J.C.M. Rosca, "EIS Study of Ti and its Alloys in Biological Media", *J. Electroan. Chem.* **526** (2002), 53
- [ISO 5832-2 2000] ISO 5832-2, "Implants for surgery - Metallic Materials - Part 2: Unalloyed Titanium", Beuth-Verlag, Berlin 2000
- [Jennissen 2006] H.P. Jennissen, persönliche Mitteilung bei der "Clusterinitiative zum wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Potential von Biomaterialien und funktionellen Implantaten", Life Technologies Ruhr e.V., 24.05.2006, Bochum
- [JIS T 0304] JIS T 0304, "Testing Method for Metal Release from Metallic Biomaterials", Japanisches Institut für Normung, 2002
- [Johnson 1949] G. Johnson, W.A. Weyl, "Influence of Minor Additions on Color and Electrical Properties of Rutile", *J. Amer. Cer. Soc.* **32** (1949), 398
- [Jones 1999] R.M.F. Jones, L.A. Jackmann, "The Structural Evolution of Superalloy Ingots During Hot Working", *JOM* **52** (1999), 27
- [Jongejan 1969] A. Jongejan, A.L. Wilkins, "A Re-Examination of the System Nb_2O_5 - TiO_2 at Liquidus Temperatures", *J. Less-Comm. Met.* **19** (1969), 185
- [Jörres 2002] R. Jörres, "Stickstoffmonoxid und Wasserstoffperoxid in der Ausatemluft als

- Marker entzündlicher Aktivität", Dissertation Hamburg, 2002
- [Kader 1981] J.M. Abd El Kader, F.M. Abd El Wahab, H.A. El Shayeb, M.G.A. Khedr, "Oxide Film Thickening on Titanium in Aqueous Solutions in Relation to Anion Type and Concentration", *Br. Corrosion J.* **16** (1981), 111
- [Kaesche 1990] H. Kaesche, "Die Korrosion der Metalle", Springer-Verlag, Berlin 1990
- [Kear 1986] B.H. Kear, "Advanced Metals", *Sci. Amer.* **255** (1986), 159
- [Kendig 1984] M.W. Kendig, A.T. Allen, F. Mansfeld, "Optimized Collection of AC Impedance Data", *J. El. Soc.* **131** (1984), 935
- [Kerchove 1979] F.V. Kerchove, J. Vandermolen, W.P. Gomes, F. Cardon, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **83** (1979), 230
- [Kieffer 1963] R. Kieffer, H. Braun, "Vanadium, Niob, Tantal", Springer-Verlag, Berlin 1963
- [Kim 2005] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, "Martensitic Transformation, Shape Memory Effect and Superelasticity of Ti-Nb Binary Alloys", *Acta Mater.* **53** (2005), 4545
- [Kirbs 2003] A. Kirbs, R. Lange, B. Nebe, R. Rychly, A. Baumann, H.G. Neumann, U. Beck, R. Nebe, "Methods for the Physical and Chemical Characterisation of Surfaces of Titanium Implants", *Mater. Sci. Eng. C* **23** (2003), 425
- [Klinger 1998] M.M. Klinger, F. Rahemtulla, C.W. Prince, L.C. Lucas, J.E. Lemons, "Proteoglycans at the Bone-Implant Interface", *Crit. R. Oral Biol. Med.* **9** (1998), 449
- [König 2005] S. König, Plus Orthopedics AG, Aarau, Schweiz, persönliche Mitteilung beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen
- [Kurzweil 1990] P. Kurzweil, "Computergestützte Impedanzspektroskopie als Routine-messverfahren für Elektrodenvorgänge und technische Elektrodenmaterialien", Dissertation TU München, 1990
- [Kung 1977] H.H. Kung, H.S. Jarrett, A.W. Sleight, A. Feretti, "Semiconducting Oxide Anodes in Photoassisted Electrolysis of Water", *J. Appl. Phys.* **48** (1977), 2463
- [Lausmaa 1989] J. Lausmaa, M. Ask, U. Rolander, B. Kasemo, "Preparation and Analysis of Ti and Alloyed Ti Surfaces Used in the Evaluation of Biological Response", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **110** (1989), 647
- [Lee 2002] C.M. Lee, C.P. Ju, J.H.C. Lin, "Structure-Property Relationship of Cast Ti-Nb Alloys", *J. Oral Reh.* **29** (2002), 314
- [Leyens 2003] C. Leyens, M. Peters, "Titanium and Titanium Alloys", Wiley VCH, Weinheim 2003
- [Lide 2000] D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 81. Auflage, CRC Press, Boca Raton 2000
- [Looser 2003] R. Looser, "Statistische Messdatenauswertung", Franzis Verlag, Poing 2003
- [Macdonald 1987] J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy", John Wiley and Sons,

New York 1987

- [Mansfeld 1988] F. Mansfeld, S. Lin, Y.C. Chen, H. Shih, "Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurements", *J. El. Soc.* **135** (1988), 906
- [Massalski 1986] T.B. Massalski et al., "Binary Alloy Phase Diagrams", Amer. Soc. Met., Ohio 1986
- [Mavroides 1975] J.G. Mavroides, D.I. Tchernev, J.A. Kafalas, D.G. Kolesar, "Photoelectrolysis of Water in Cells with TiO₂ Anodes", *Mater. Res. Bul.* **10** (1975), 1023
- [Morrison 1980] S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York 1980
- [Müller 2002] I. Müller, "Eigenschaften anodischer Oxidschichten auf Titan", Dissertation ETH Zürich, 2002
- [Mustafa 2001] K. Mustafa, J. Pan, J. Wroblewski, C. Leygraf, K. Arvidson, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Titanium Surfaces Cultured with Osteoblast-Like Cells Derived from Human Mandibular Bone", *J. Biomed. Mater. Res.* **59** (2001), 655
- [Nackenhorst 2005] U. Nackenhorst, "Computational Bio-Mechanics of Bones with Applications to Artificial Hip-Joint Replacement", Vortrag beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202005.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Naka 1995] S. Naka, M. Marty, T. Thomas, T. Khan, "Variation in the Degree of Order and its Influence on Mechanical Behavior in Complex B2 Aluminides of Refractory Metals", *Mater. Sci. Eng. A* **192/193** (1995), 69
- [Niinomi 1998a] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, "Design and Mechanical Properties of New β Type Titanium Alloys for Implant Materials", *Mater. Sci. Eng. A* **243** (1998), 244
- [Niinomi 1998b] M. Niinomi, "Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys", *Mater. Sci. Eng. A* **243** (1998), 231
- [Nozik 1978] A.J. Nozik, "Photoelectrochemistry - Applications to Solar-Energy Conversion", *Ann. R. Phys. Chem.* **29** (1978), 189
- [O.N.R. 1948] Office of Naval Research, Color of Minerals, O.N.R. Tech. Rep. **1** (1948), 32
- [Okazaki 1996] Y. Okazaki, Y. Ito, T. Tateishi, "Effects of Heat Treatment on Mechanical Properties and Corrosion Fatigue Strength in Physiological Saline Solution of New Titanium Alloys for Medical Implants", *Mater. Trans.* **37** (1996), 843
- [Okazaki 1996b] Y. Okazaki, Y. Ito, K. Kyo, T. Tateishi, "Corrosion Resistance and Corrosion Fatigue Strength of New Titanium Alloys for Medical Implants without V and Al", *Mater. Sci. Eng. A* **213** (1996), 138
- [Okazaki 2002] Y. Okazaki, E. Gotoh, "Implant Applications of Highly Corrosion-

- Resistant Ti-15Zr-4Nb-4Ta Alloy", Mater. Trans. **43** (2002), 2943
- [Pan 1994] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, "Electrochemical and XPS Studies of Titanium for Biomaterial Applications with Respect to the Effect of Hydrogen Peroxide", J. Biomed. Mater. Res. **28** (1994), 113
- [Pan 1996a] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application", Electrochim. Acta **41** (1996), 1143
- [Pan 1996 b] J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry, "Hydrogen Peroxide toward Enhanced Oxide Growth on Titanium in PBS Solution: Blue Coloration and Clinical Relevance", J. Biomed. Mater. Res. **30** (1996), 393
- [Pan 1997] J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry, A.M. Ektessabi, "Corrosion Resistance for Biomaterial Applications of TiO₂ Films Deposited on Titanium and Stainless Steel by Ion-Beamed-Assisted Sputtering", J. Biomed. Mater. Res. **35** (1997), 309
- [Pan 1998] J. Pan, H. Liao, C. Leygraf, D. Thierry, J. Li, "Variation of Oxide Films on Titanium Induced by Osteoblast-Like Cell Culture and the Influence of a H₂O₂ Pretreatment", J. Biomed. Mater. Res. **40** (1998), 244
- [Peters 2002] M. Peters, C. Leyens, "Titan und Titan-Legierungen", Wiley VCH, Weinheim 2002
- [Phenox 2005] H. Monstadt, Phenox GmbH, Bochum, Vortrag bei der "Clusterinitiative zum wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Potential von Biomaterialien und funktionellen Implantaten", Life Technologies Ruhr e.V., 24.05.2006, Bochum
- [Piltz 1966] H.H. Piltz, "Werkstoffzerstörung durch Kavitation", VDI-Verlag, Düsseldorf 1966
- [Pourbaix 1974] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston (Texas) 1974
- [Prokoshkin 1965] D.A. Prokoshkin, E.V. Vasil'eva, "Alloys of Niobium", Academy of Sciences of the U.S.S.R., Baikov 1965
- [Recum 1999] A.F. von Recum, "Handbook of Biomaterials Evaluation: Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials", 2. Auflage, Taylor & Francis, London 1999
- [Ricken 2005] T. Ricken, J. Bluhm, "A Four-Phasic Theory for Growth in Biological Tissue", Vortrag beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202005.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Schulze 2004] G. Schulze, "Die Metallurgie des Schweißens", 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin 2004
- [Schwerdtle 2005] T. Schwerdtle, H. Blessing, C. Thuy, G. Jahnke, I. Walter, A. Hartwig, "Zinc Finger Structures as Potential Targets for Toxic Metal Ions and Essential Trace", Vortrag beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics:

- Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202005.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Scully 2001 a] S.Y. Yu, J.R. Scully, C.M. Vitus, "Influence of Niobium and Zirconium Alloying Additions on the Anodic Dissolution Behavior of Activated Titanium in HCl Solutions", *J. El. Soc.* **148** (2001), 68
- [Scully, 1997] S.Y. Yu, J.R. Scully, "Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys", *Corrosion* **52** (1997), 965
- [Scully 2003] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", Marcel Dekker, New York 2003
- [Shibata 1995] T. Shibata, Y.C. Zhu, "The Effect of Film Formation on the Structure and Composition of Anodic Oxide Films on Titanium", *Corrosion Sci.* **37** (1995), 253
- [Stauch 1990] H. Stauch, "Elektrochemie und winkelaufgelöste Lichtreflexion als kombinierte Untersuchungsmethode zur in-situ Charakterisierung der Korrosions- und Passivschichten auf Reinst Eisen", Dissertation Tübingen, 1990
- [Steinbauer 2002] U. Steinbauer, "Phasenbildung und Oberflächeneigenschaften von ionenimplantierten, biokompatiblen Titan-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung", Dissertation Darmstadt, 2002
- [Taeger 2004] G. Taeger, "Particle Migration within Rabbit-Models during In-Vivo Testing", Vortrag beim "7th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 6.-8.10.2004, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202004.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Taeger 2005] G. Taeger, B. Hußmann, F. Grabellus, L. Podleska, A. Fischer, S. Ruchholtz, "Severity of Immunoinflammatory Tissue Response Following Plate Osteosynthesis of Stainless Steel and Titanium in Rabbits", Vortrag beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202005.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Tenckhoff 1980] E. Tenckhoff, "Verformungsmechanismen Textur und Anisotropie in Zirkonium und Zircaloy", Gebrüder Borntraeger, Berlin 1980
- [Tengvall 1989a] P. Tengvall, H. Elwing, L. Sjöqvist, I. Lundström, L.M. Bjursten, "Interaction between Hydrogen Peroxide and Titanium: A Possible Role in the Biocompatibility of Titanium", *Biomaterials* **10** (1989), 118
- [Tengvall 1989b] P. Tengvall, I. Lundström, L. Sjöqvist, H. Elwing, "Titanium-Hydrogen Peroxide Interaction: Model studies of the Influence of the Inflammatory Response on Titanium Implants", *Biomaterials* **10** (1989), 166
- [Tengvall 1992] P. Tengvall, I. Lundström, "Physico-Chemical Considerations of Titanium as a Biomaterial", *Clin. Mater.* **9** (1992), 115
- [Test 2006] Stiftung Warentest, "Kunst der kleinen Schnitte", *test* **4** (2006), 88

- [Thierse 2005] H.J. Thierse, "Linking Metalloproteomics to New Metal-Specific Immune Responses in Human Nickel Allergy", Vortrag beim "8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamentals and Clinical Applications", 21.-23.09.2005, Universität Duisburg-Essen, Abstract als pdf-Datei unter <http://www.biomaterials.uni-essen.de/PDF/Biomaterials%202005.pdf>, gefunden am 18.12.2006
- [Thomae 1990] E. Thomae, "Impedanzspektroskopie – eine neue Methode zur Untersuchung der Kinetik ausgewählter Festkörperreaktionen", Dissertation Essen, 1990
- [Thull 1995] R. Thull, K.D. Handke, E.J. Karle, "Tierexperimentelle Prüfung von Titan mit Oberflächenbeschichtungen aus (Ti,Nb)ON und (Ti,Zr)O", Biomed. Tech. **40** (1995), 289
- [Titanium 2002] TIG Titanium Information Group, "Technische Datenblätter", CD Version 5, Vertrieb über media hut, Nottingham, England, sales@mediahut.co.uk, 2002
- [Toepfer 1991] W. Toepfer, "Antioxidative Verteidigungsmechanismen von Endothelzellen gegen Wasserstoffperoxid: Gluthathion-Redox-Zyklus versus Katalase", Dissertation Giessen, 1991
- [Tosdale 1999] J. Tosdale, "Tiadyne 3510TM, Outlook 4th quarter 1999", Nr. 20 (4), Herausgeber: K. Richardson, Teledyne Wah Chang Inc., Oregon (USA), gefunden unter http://www.wahchang.com/WahChang/pages/outlook/html/bkissues/20_04.htm am 18.12.2006
- [Tsirlin 1976] M.S. Tsirlin, L.M. Kovba, "The Quasi-Ternary System Nb₂O₅-TiO₂-ZrO₂", Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorg. Mater. **12** (1976), 907
- [United 2003] "Analysenergebnis Ti-45Nb", United Titanium Inc., Ohio (USA), 2003
- [United 2006] www.unitedtitanium.com/alloy/titanium/index, gefunden am 18.12.2006
- [US 4,857,269; 1989] A. Kathy, K. Wang, L.J. Gustavson, J.H. Dumbleton, "United States Patent 4,857,269: High strength, low modulus, ductile, biocompatible titanium alloy", 1989
- [US 5,169,597; 1992] J.A. Davidson, P. Kovacs, "United States Patent 5,169,597: Biocompatible Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implants", 1992
- [US 5,545,227; 1996] J.A. Davidson, P. Kovacs, "United States Patent 5,545,227: Biocompatible Low Modulus Medical Implants", 1996
- [Waha 2006] www.wahchang.com, gefunden am 18.12.2006
- [Wahb 2006] Wah Chang Inc., "Tiadyne TM 3510 - Technical Data Sheet", ATI Wah Chang Inc., Ohio (USA) 2005
- [Weck 1986] E. Weck, "Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren", Band 77 / III: Nichteisenmetalle, Hartmetalle und Eisenwerkstoffe, Nickel-Basis- und Kobalt-Basis-Legierungen, Deutscher Verlag für Schweißtechnik DVS, Düsseldorf 1986

- [Wehner 1998] B.I. Wehner, "Oxidation von Quasikristallen und kristallinen Phasen im System Al-Cu-Fe", Dissertation Dortmund, 1998
- [Wieland 1999] M. Wieland, "Experimental Determination and Quantitative Evaluation of the Surface Composition and Topography of Medical Implant Surfaces and their Influence on Osteoblastic Cell-Surface Interactions", Dissertation ETH Zürich, 1999
- [Wilke 1994] A. Wilke, P. Griss, P. Kranke, "Vergleich der Zytotoxizität und Biokompatibilität von TiAl₆Nb₇ mit und ohne ODH-Behandlung in einer humanen Knochenmarkszellkultur", Prüfbericht Experimentelle Orthopädie, Universität Marburg, 1994
- [Windler 2003] M. Windler, "Korrosionsverhalten von modularen Verbindungen bei Hüftprothesen", Dissertation ETH Zürich, 2003
- [Yu 1996] S.Y. Yu, J.R. Scully, "Enhanced Resistance to Steady State Active Dissolution and Passivity of Ti Alloyed with Nb and Zr", *El. Soc. Proc.* **96** (1996), 258
- [Yu 1997] S.Y. Yu, J.R. Scully, "Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys", *Corrosion* **52** (1997), 965
- [Yu 1999] S.Y. Yu, C.W. Brodrick, M.P. Ryan, J.R. Scully, "Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behavior of Ti in Hydrochloric Acid", *J. El. Soc.* **146** (1999), 4429
- [Zander 2003] D. Zander, D.L. Olson, D. Eliezer, "Mutual Effects of Hydrogenation on Phase Stability and Microhardness in Ti-Nb", *Metal. Mater. T. A* **34** (2003), 2199
- [Zitter 1987] H. Zitter, H. Plenk, "The Electrochemical Behaviour of Metallic Implant Materials as an Indicator of their Biocompatibility", *J. Biomed. Mater. Res.* **21** (1987), 881
- [Zitter 1991] H. Zitter, "Schadensfälle an chirurgischen Implantaten und ihre Ursachen", *Werkst. u. Korrosion* **42** (1991), 455

