Tribologische Untersuchungen an Ti-6Al-4V mit und ohne Calciumtitanat-Reaktionsschicht

Tribological tests at Ti-6Al-4V without and with calcium titanate reaction zone

Implantate im menschlichen Körper werden vielfältigen Beanspruchungen (biologisch, chemisch, mechanisch) ausgesetzt. Eine reaktiv auf Titanlegierungen erzeugte Randzone kann das Anwachsen an den Knochen fördern. Dieses Anwachsen ist für ausgewählte Applikationen notwendig für die Funktionalität des Systems im menschlichen Körper. Wenn jedoch Osteosyntheseplatten oder Fixateur Extern verschraubt werden, können Mikrobewegungen auftreten, so dass die Kenntnisse des tribologischen Verhaltens von außerordentlicher Bedeutung sind. Voraussetzung ist damit ein günstiges tribologisches Verhalten (hoher Verschleißwiderstand). Durch tribologische Laboruntersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass das tribologische Verhalten von Calciumtitanat-Reaktionszonen auf Ti-6Al-4V Proben bei reversierendem Gleiten mit hohen Beanspruchungen nicht verschlechtert wird, bei niedrigen Beanspruchungen wird das Verschleißverhalten sogar deutlich verbessert.

Dieter Klaffke¹,
Georg Berger²,
Manfred Hartelt¹

Schlagerworte:

Reibung - Verschleiß -
Ti-6Al-4V - Calcium-
titanat

Keywords:

Friction - wear -
Ti-6Al-4V - calcium
titanate

Einleitung

Titanlegierungen werden infolge ihrer seit Jahrzehnten [1, 2] im klinischen Einsatz nachgewiesenen Biokompatibilität als Implantatwerkstoff sowohl in der Chirurgie bzw. Traumatologie als auch im Dental-Bereich mit Erfolg eingesetzt. Insbesondere in der Hüftgelenkendoprothetik, nicht zuletzt wegen der geringeren Dichte, jedoch auch für weniger anspruchsvolle Anwendungen, wie der Fixateure externe, Osteosyntheseplatten oder einfache chirurgische Schrauben, kommen diese Werkstoffe zur Applikation. Um die Knochenanlagerung weiter zu verbessern, wurden in der Literatur verschiedene Wege zur Anreicherung von Calcium an der Titanoberfläche vorgeschlagen [3, 4]. Wenn zwischen derartigen Komponenten Relativbewegungen auftreten können, sind Kenntnisse über das tribologische Verhalten dieser Werkstoffe (Reibungs- und Verschleißverhalten) erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich auf das Reibverhalten zwischen den gleichartig beschichteten Werkstoffen eingegangen, d. h. das Reibverhalten zwischen dem Knochen und beschichteten Implantaten wird hingegen nicht untersucht.

Ziel

Zur Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten metallischer Werkstoffe für Implantate im menschlichen Körper soll das tribologische Verhalten von Ti-6Al-4V Proben bei oszillierender Gleitbewegung charakterisiert werden. Als erster Schritt werden die Versuche zunächst in destilliertem Wasser und in Ringerlösung auf Laborprüfständen bei Raum-

temperatur durchgeführt. Diese Versuche dienen der Steuerung der Optimierung der Beschichtung zur Planung weiterer Versuche bei Körpertemperatur und mit längerer Laufzeit. Versuche mit variierten Prüfparametern sollen die Basis für ein aussagekräftiges Prüfkonzept liefern.

Experimentelles

Tribologische Prüftechnik

Die tribologische Charakterisierung der Werkstoffpaarungen erfolgt auf einem Tribometer mit reversierender Gleitbewegung, das in [5] näher beschrieben ist. Werkstoffgleiche zylindrische Proben mit 8 mm Durchmesser und 20 mm Länge werden unter einem Winkel von 90° zueinander in Kontakt gebracht, so dass eine Probe parallel zur Bewegung ausgerichtet ist, die andere senkrecht dazu. Die Probenpaarung wird mit einer Normalkraft F_n (2, 5, 10 N) belastet und relativ zueinander sinusförmig mit der Schwingweite Δx (0,3 mm) und der Frequenz ν (0,5, 1,2 Hz) bewegt. Die Prüfkörperpaarung befindet sich in einer Wanne, die mit Wasser bzw. Ringerlösung gefüllt werden kann. Die Wanne ist auf einem Heiztisch befestigt, so dass das Bad auf Körpertemperatur temperiert werden kann.

Erzeugung der Reaktionsschicht

Es ist hinreichend untersucht, dass sobald das reine Titan bzw. seine Legierungen mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, sich eine Titanoxid-Schutzschicht $[\text{TiO}_2]$ bildet. Die reaktive Erzeugung der calciumreichen Randzone in zylindrischen Ti-6Al-4V Proben erfolgt in einer Salzsäuremelze aus Calciumnitrat $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ bei 585°C 4h lang in einem Ofen unter Stickstoffatmosphäre. Bei diesem Prozess wird die infolge der Temperaturbehandlung sich verstärken-

¹ Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Dipl.-Ing. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Manfred Hartelt Labor VIII.12 „Schwingungverschleiß; Mikrotribologie; Kryotribologie“
² Dr. sc. techn. Georg Berger, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Projektgruppe V.4901 „Biowerkstoffe und Implantate“

de TiO_2 -Schicht reaktiv mit dem Calcium des Nitrates zu Calciumtitanat $[\text{CaTiO}_3]$ umgesetzt. Dabei entsteht in der Reaktion mit der erwähnten, dem metallischen Implantat vorgelagerten Titanoxid-Schicht das calciumreiche Calciumtitanat, was allerdings bislang technisch weniger bekannt ist als das calciumärmere, nämlich der auch in der Natur vorkommende Perowskit $[\text{CaTiO}_3]$. Die Gesamtdicke der Schichten beträgt etwa 2 bis 3 μm , wobei die calciumhaltige Schicht eine Dicke im Bereich zwischen 1,7 und 2,4 μm aufweist. Die verfahrensbedingte Verbreiterung der TiO_2 -Schicht ist zusätzlich günstig.

Prüfstrategie

Tribologische Prüfungen im Labormaßstab dienen der Charakterisierung des Reibungs- und Verschleißverhaltens von Werkstoffpaarungen. Sie stellen damit ein unverzichtbares Hilfsmittel für die Entwicklung von Maßnahmen zum Verschleißschutz dar. Eine notwendige Voraussetzung für die Übertragbarkeit der Laborergebnisse in die Praxis ist dabei die Anpassung der Prüfparameter an die Beanspruchungssituation der realen Bauteile im praktischen Einsatz. Da die Beanspruchungsbedingungen von tribologisch beanspruchten Implantatkomponenten im menschlichen Körper nicht genau bekannt sind und auch Schwankungen unterliegen, empfiehlt es sich, Prüfreihe mit variierten Parametern durchzuführen. Umfangreiche Versuchsreihen mit rostbeständigen Stählen [6] haben gezeigt, dass für Versuche mit reversierender Gleitbewegung sowohl die Schwingweite als auch die Frequenz und die Normalkraft die Verschleißergebnisse signifikant beeinflussen können. Als Prüfprogramm mit reduzierter Anzahl von Versuchen wurde ein Konzept entwickelt [7], das eine Variation des „Leistungsparameters“ vorsieht. Der Leistungsparameter P ist dabei das Produkt der Prüfparameter Schwingweite Δx , Frequenz ν und Normalkraft F_N . Für die Überprüfung der Eignung verschiedener Werkstoffe für schwingungsverschleiß-gefährdeter Bauteile (z. B. Marknagel/Schenkelhalschraube) wurden Laborversuche mit gekreuzten Zylindern durchgeführt.

Prüfprogramm

Die Versuche auf einem Laborprüfstand werden mit kleiner Schwingweite bei unterschiedlichen Belastungen und mit unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt. Die Beanspruchungsparameter werden so variiert, dass der Leistungsparameter (Produkt aus Schwingweite, Normalkraft und Frequenz) in möglichst weiten Grenzen variiert wird. Mit jeder Paarung wurden drei Versuche in destilliertem Wasser und in Ringerlösung bei Raumtemperatur durchgeführt (Tab. 1).

Tribologische Kennwerte

Reibung

Die Reibung wird mit der Reibungszahl f quantitativ beschrieben, die definiert ist als der Quotient der Beträge von

Prüfkörper-Anordnung	Gekreuzte Zylinder (8 mm Durchmesser)					
Beanspruchungsparameter						
Schwingweite	0.3 mm					
Normalkraft	2 N	5 N	10 N	2 N	5 N	10 N
Frequenz	0.5 Hz	1 Hz	2 Hz	0.5 Hz	1 Hz	2 Hz
Zwischenstoff	destilliertes Wasser			Ringerlösung		
Temperatur	24 °C					

Tab.1: Prüfparameter

Abb. 1: Zeitlicher Verlauf von Reibungszahl f (links) und linearem Verschleiß W_l (rechts) in einem Versuch mit gekreuzten Ti-6Al-4V - Zylindern in Ringerlösung

Abb. 2: Abtastung der Zylinder-Verschleißspur (schematisch) und deren Profil (rechts)

Reibungskraft und Normalkraft. Zur Beschreibung des stationären Reibungsverhaltens wird der Mittelwert $\pm$ Standardabweichung der Werte der zweiten Versuchshälfte verwendet (Abb. 1, links)

Verschleiß

Der Verschleiß kann während des Versuchs über induktive Wegaufnehmer online als „linearer Verschleißbetrag W_l “ erfasst werden (Abb. 1, rechts).

Es ergibt sich dabei meist ein parabelförmig gekrümmter Kurvenverlauf, der typisch ist für gekrümmte Prüfkörper-Oberflächen. Nach dem Versuch wird ein Profil der Verschleißspur mit einem Diamanttaster senkrecht zur Gleitrichtung erstellt und die Fläche unter der Nulllinie als planimetrischer Verschleiß W_q berechnet, wie schematisch in Abbildung 2 dargestellt ist.

Aus den Abmessungen der Verschleißspur und dem planimetrischen Verschleiß kann der zeitliche Verlauf des volumetrischen Verschleißes W_v berechnet werden [8]. Der zeitliche Verlauf des volumetrischen Verschleißes als Auswertung der Kurve in Abbildung 1 links, ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Materialabtrag (= volumetrischer Verschleiß) erfolgt in guter Näherung linear. Durch den Verschleiß vergrößert sich die Kontaktfläche ständig, dementsprechend nimmt die makroskopische Flächenpressung ab (Abb. 3, rechts).

Die wichtige Information aus Abbildung 3 ist, dass die Verschleißrate (Steigung der $W_v(n)$ -Kurve) praktisch konstant ist, obwohl die makroskopische Flächenpressung während des Versuchs von $p > 100 \text{ MPa}$ auf Werte $p < 10 \text{ MPa}$ abnimmt.

Die Steigung der $W_v(n)$ -Kurve entspricht dem Ver-

Abb. 3: Zeitlicher Verlauf von volumetrischem Verschleißbetrag W_v (links) und der makroskopischen Flächenpressung p (rechts) in einem Versuch mit gekreuzten Ti-6Al-4V - Zylindern in Ringerlösung

Abb. 4: Verschleißkoeffizient k (links) und Reibungszahl f (rechts) als Funktion des Leistungsparameters P für gekreuzte Ti-6Al-4V Zylinder in Ringerlösung und in destilliertem Wasser bei RT

Abb. 5: Verschleißkoeffizient k (links) und Reibungszahl f (rechts) als Funktion des Leistungsparameters P für gekreuzte Ti-6Al-4V + Calciumtitanat - Zylinder in Ringerlösung und in destilliertem Wasser bei RT

Abb. 6: Verschleißkoeffizient k (links) und Reibungszahl f (rechts) als Funktion des Leistungsparameters P für gekreuzte Stahl - Zylinder in Ringerlösung und in destilliertem Wasser bei RT

schleißkoeffizienten k , der definiert ist als volumetrischer Verschleiß W_v , dividiert durch die Normalkraft F_n und den Gesamtgleitweg s . Der Gesamtgleitweg s ist dabei gegeben durch das Produkt der doppelten Schwingweite Δx und der Zyklenzahl n .

$$k = W_v / (F_n * s) = W_v / (F_n * 2 \Delta x * n)$$

Ergebnisse

Ti-6Al-4V, unbeschichtet

Die Verschleiß- und Reibungskennzahlen der Versuche in destilliertem Wasser und in Ringer-Lösung sind in Abbildung 4 zusammengefasst.

Für diese Paarung ergeben sich unter diesen Prüfbedingungen nahezu konstante Werte des Verschleißkoeffizienten ($600 \dots 800 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) und konstante Reibungszahlen ($0,45 \dots 0,55$). Unterschiede zwischen den Ergebnissen in Ringer-Lösung und dest. Wasser sind sehr gering.

Ti-6Al-4V + Calciumtitanat

Die gleichen Versuche mit den beschichteten Proben ergeben die in Abbildung 5 dargestellten Ergebnisse.

Der Verschleißkoeffizient für die beschichteten Proben zeigt eine schwach steigende Tendenz für zunehmenden Leistungsparameter. Der Einfluss des Zwischenmediums ist gering, jedoch liegen alle Werte signifikant niedriger als für die unbeschichteten Proben. Die Reibungszahl fällt in beiden Zwischenmedien mit zunehmendem P geringfügig ab und ist in destilliertem Wasser in allen Versuchen geringfügig größer als in Ringer-Lösung. Ein signifikanter Unterschied zu den Versuchen mit unbeschichteten Proben ist nicht festzustellen.

Diskussion

Die Ergebnisse tribologischer Untersuchungen mit Labortribometern hängen von der Wahl der Prüfparameter ab. Insbesondere kann die Veränderung der Beanspruchungsparameter, des Zwischenmediums und der Temperatur zur Aktivierung unterschiedlicher Verschleißmechanismen führen. Änderungen des Verschleißmechanismus können (müssen nicht) zu Änderungen des Verschleißkoeffizienten führen. Deshalb ist eine Extrapolation von Ergebnissen über die Grenzen der Parametervariation hinaus prinzipiell nicht erlaubt. Ti-6Al-4V zeigt weder signifikante Einflüsse des Zwischenmediums noch der Prüfbedingungen, ist damit gegen beide Variationen relativ unempfindlich. Damit ist das tribologische Verhalten deutlich anders als bei rost- und säurebeständigen Stählen, die sowohl eine starke Verringerung des Verschleißkoeffizienten mit zunehmendem Leistungsparameter zeigen [6] als auch eine Verschiebung zu höheren Verschleißraten in Salzwasser im Vergleich zum destillierten Wasser, wie in Abbildung 6 dargestellt.

Wie die Untersuchungen zeigten, ergaben sich für die gewählten Versuchsparameter, einer vierstündigen Behandlung in einer Calciumnitrat-Schmelze, keine negativen Auswirkungen im Vergleich zu unbehandelten Proben, bei niedriger Beanspruchung sogar eine nennenswerte Reduzierung des Verschleißes um fast eine Größenordnung. Dies ist besonders unter dem Aspekt zu bewerten, dass bei derartigen Reaktionszeiten die unter dem Calciumtitanat befindliche Titanoxidschicht verbreitert wird. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Grundansatz, die Interface-Fläche Implantat zu lebendem Gewebe und insbesondere Knochengewebe mit Calcium anzureichern, auch unter tribologischen Gesichtspunkten positiv zu bewerten ist.

Ausblick

Die Versuche werden fortgesetzt, wobei zusätzliche Untersuchungen mit simulierter Körperflüssigkeit (SBF nach Kokubo) geplant sind und der Einfluss der Temperatur im Vergleich Raumtemperatur zu Körpertemperatur bestimmt werden soll.

Abstract

Implants in the human organism underlay a lot of demands e.g. biological, chemical, and mechanical. The bone contact of Ti-6Al-4V samples can be improved by a peripheral zone that is established by a reactive process using a calcium nitrate salt bath. Tribological tests with oscillating sliding showed that the friction and wear behaviour of this calcium titanate reaction zone is not degraded at high power input. At lower power even an improve of wear behaviour is found.

Danksagung

Herrn Uwe Waibel wird für die Assistenz bei der Herstellung der reaktiv gebildeten Schichten gedankt, Frau Christine Neumann für profilometrische Messungen.

Literatur

- [1] Cook S. D., Gianoli G. J., Clemow A. J., Haddad R. J. Jr.: Fretting corrosion in orthopaedic alloys. Biomater Med Devices Artif Organs. 11(4) (1983-84) 281-92
- [2] Rieu J., Pichat A., Rabbe L. M., Rambert A., Chabrol C., Robelet M.: Ion implantation effects on friction and wear of joint prosthesis materials. Biomaterials 12(2) (1991) 139-43
- [3] Hanawa T. et al.: Early Bone Formation around Calcium-Ion-Implanted Titanium Inserted into Rat Tibia. J Biomed Mater Res, 36 (1997) 131-136
- [4] Ploska U., Berger G., Willfahrt M.: A new procedure of a calcium-containing coating on implants of titanium alloy. Key Engineering Materials, Vols. 254-256 (2004) 411 - 414
- [5] Klaffke D., Hartelt M.: Tribological characterization of thin hard coatings by reciprocating sliding tests. Tribology Letters 1 (1995) 265-276
- [6] Klaffke D., Hartelt M.: Tribologische Untersuchungen an metallischen Implantatwerkstoffen. GfT-Tribologie-Fachtagung 2001, Band I, 16/1 bis 16/10
- [7] Klaffke D.: Test Concept for Tribological Characterisation of implant materials prone to fretting. Tribologia 22,1 (2003) 3-11
- [8] Klaffke D., Koesling F., Hartelt M.: Reversierender Gleitverschleiß; Methode zur Charakterisierung keramischer Werkstoffe. Tribologie und Schmierungstechnik 48, 4 (2001) 5-10

**Dr. - Ing.
Dieter Klaffke**

Korrespondenzadresse:
Dr.-Ing. Dieter Klaffke,
Fachgruppe VIII.1 Tribologie
und Verschleißschutz,
Bundesanstalt für Materialfor-
schung und -prüfung (BAM),
Berlin
Unter den Eichen 87
D 12203 Berlin

Akademischer Lebenslauf

1963-1970	Physikstudium an der TU Berlin
1970	Diplom (Dipl.-Phys.)
1971	Eintritt in die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
1978	Promotion zum Dr.- Ing. (TU Berlin)
1980	Leiter des jetzigen Laboratoriums „Schwingungsverschleiß, Kryotribologie, Mikrotribologie“ Schwerpunkt: Tribologische Charakterisierung von Tribo-Werkstoffen (Metalle, Beschichtungen, Keramiken, Werkstoffe für elektrische Kontakte und für medizinische Implantate)