Beitrag zur Entwicklung eines biokompatiblen Aktivlotes zum Fügen von Oxidkeramik an TiAl6V4

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur
Raimund Sicking
aus
Gelsenkirchen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. techn. E. Lugscheider
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. W. Dahl

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1999

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Werkstoffwissenschaftliche Schriftenreihe

Band 42

Raimund Sicking

Beitrag zur Entwicklung eines biokompatiblen Aktivlotes zum Fügen von Oxidkeramik an TiAl6V4

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Sicking, Raimund:
Beitrag zur Entwicklung eines biokompatiblen Aktivlotes zum Fügen von Oxidkeramik an TiAl6V4 / Raimund Sicking.
Aachen : Shaker, 2000
(Werkstoffwissenschaftliche Schriftenreihe ; Bd. 42)
Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 1999
ISBN 3-8265-8111-3

Copyright Shaker Verlag 2000
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8111-3
ISSN 1437-8450

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter und Leiter der Gruppe „Löttechnologie“ am Lehr- und Forschungsgebiet Werkstoffwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Herrn Univ.-Prof. Dr. techn. Dr. h. c. (RC) E. Lugscheider danke ich für die Themenstellung, für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für den Freiraum, den er mir bei meinen Tätigkeiten gewährt hat. Mein Dank gilt auch Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. e. h. W. Dahl für die Übernahme des Korreferates sowie Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Dilger für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. M. Murray von der Firma Morgan Matroc (GB) und Herrn Dr. A. Facchini von der Firma Lima Lto (I) für die anregenden Diskussionen und die Bereitstellung von Versuchsmaterialien. Herrn Dr. N. Specchia von der Universitätsklinik in Ancona (I) danke ich für die Durchführung der In-Vitro-Versuche zur Bestimmung der Biokompatibilität. Darüber hinaus gilt mein Dank den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Gemeinschaftslabors für Elektronenmikroskopie der RWTH für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Allen Mitarbeitern des Lehr- und Forschungsgebietes Werkstoffwissenschaften, insbesondere den Mitarbeitern der Gruppe Löttechnologie, sei an dieser Stelle für Ihre Kooperation gedankt. Während unserer gemeinsamen Institutstätigkeit erfuhr ich besondere Unterstützung durch Frau Dr.-Ing. B. Kötzing, die meine Arbeit stets interessiert und kompetent begleitet hat. Für ihre fachlichen und organisatorischen Ratschläge bedanke ich mich bei den Herren Dr.-Ing. U. Broich, Dr.-Ing. H. Schmoor, Dr.-Ing. W. Tillmann und Dr.-Ing. P. Jokiel. Ebenso danke ich den Herren Dr.-Ing. M. Knepper und Dr.-Ing. A. Nyland für die Einführung in die Welt der Biowerkstoffe sowie Herrn D. Koch für die kompetente Begleitung aller metallographischen Präparationen.

Für Ihren persönlichen Einsatz möchte ich mich besonders bei meinen ehemaligen Studien- und Diplomarbeitern sowie studentischen Hilfskräften H. Wagner, R. Müller-Courté, C. Hasenkamp, Th. Krehl, J. Lüdecke, P. Jaschinski, Ch. Ragoß, J. Koopmann, R. Aeckersberg und D. Nèsic bedanken. Sie haben einen wichtigen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Silke für ihre stetige und liebevolle Unterstützung während der Erstellung der Arbeit. Meinen Eltern danke ich, daß sie mir das Studium der Metallurgie und Werkstofftechnik ermöglicht haben.

Kurzfassung

Aktivlötverfahren erlangen in jüngster Zeit zunehmend an Bedeutung als stoffschlüssige Fügeverfahren für ingenieurkeramische Werkstoffe in speziellen Anwendungsbereichen mit hoher Wertschöpfung. Ein großes Potential, die spezifischen Vorteile von Metallen und Keramiken durch den Einsatz der Aktivlöttechnik gleichzeitig nutzen zu können, bietet die Prothetik. Die Titanlegierung TiAl6V4 sowie die Oxidkeramiken Al_2O_3 und ZrO_2 sind bewährte Biowerkstoffe, die für die Herstellung einer innovativen Knieendoprothese sinnvoll kombiniert werden können.

Gegenstand der dargestellten Untersuchungen ist ein Beitrag zur Entwicklung eines biokompatiblen Aktivlotes zum stoffschlüssigen Fügen von TiAl6V4 an die Oxidkeramiken Al_2O_3 und ZrO_2. Hierzu werden zunächst die medizinischen, werkstoffwissenschaftlichen und löttechnischen Grundlagen dargestellt, aus denen sich die Randbedingungen für eine Lotentwicklung ableiten. Auf Basis der Randbedingungen und der verfügbaren thermodynamischen Daten werden verschiedene neue Legierungssysteme theoretisch konzipiert. Diese werden zusammen mit ausgewählten kommerziell verfügbaren Loten im Hinblick auf relevante Eigenschaften überprüft.

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit umfaßt zunächst die Herstellung und Analyse der theoretisch konzipierten Versuchslote auf Gold- und Silberbasis hinsichtlich Schmelzverhalten, Mikrohärte und Gefüge. Im Rahmen einer klassischen, iterativen Vorgehensweise werden die erfolgversprechenden Legierungen weitergehenden Untersuchungen zugeführt. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Charakterisierung der Benetzungseigenschaften auf den Oxidkeramiken als notwendige Voraussetzung für eine stoffschlüssige Verbindung. Lötversuche werden durchgeführt, um die mechanischen Eigenschaften der Keramik-Metall-Verbunde anhand von 4-Punkt-Biegeproben zu bestimmen. Die entsprechenden Verbunde werden in metallurgischer Hinsicht charakterisiert und es werden Abhängigkeiten zwischen Fügezonenausbildung, dem verwendeten Aktivlot, den Lötparametern sowie den resultierenden Eigenschaften herausgestellt. Parallel hierzu werden auch Versuche mit Loten ohne Aktivelement und mit einem Titanbasislot durchgeführt.

Vor dem Hintergrund der geplanten Anwendung ist die Biokompatibilität der Keramik-Metall-Verbindung von zentraler Bedeutung. Neun qualifizierte Lote werden anhand von 135 Proben einer Charakterisierung der Biokompatibilität in Form von fünf verschiedenen Zellkulturtests zugeführt.

Abstract

Active brazing as a technique for ceramic joining has increasingly gained importance in recent years. Ceramic-metal joints can be produced for highly sophisticated applications in order to use the specific advantages of both, ceramics and metals in one part. A promising application field is the manufacturing of prostheses. The titanium alloy TiAl6V4 as well as the oxide-ceramics Al_2O_3 and ZrO_2 are approved biomaterials which can be combined for an innovative knee-prosthesis.

Subject of the investigation described is a contribution for the development of a biocompatible active braze in order to braze TiAl6V4 to the oxide ceramics Al_2O_3 and ZrO_2. Margin conditions for the development of a new active braze are concluded from the medical, materials science and brazing technique basics. Using this as a basis and with the available thermodynamic data, new alloying systems have been developed theoretically. Together with commercially available brazes these new alloys have been characterised.

The experimental approach comprises the production and testing of all employed gold and silver based brazes concerning melting behaviour, microhardness and microstructure. Within an iterative procedure further investigations have been performed with the most promising alloys. Most important hereby is the wetting behaviour on the two oxide ceramics. It is an essential condition for a good bonding. Brazing trials have been performed in order to allow the determination of 4-point-bending strength. Corresponding joints have been metallurgically characterised and interdependences between joint formation, the employed active braze, the applied brazing parameters and the resulting properties have been analysed. Parallel to this, experiments employing brazes without acitve elements and one titanium based braze have been conducted.

Against the background of the intended application, biocompatibility of the ceramic-metal-joint is most important. 135 samples of nine qualified brazes have been characterised concerning biocompatibility employing five different cell culture tests.

Beitrag zur Entwicklung eines biokompatiblen Aktivlotes zum Fügen von Oxidkeramik an TiAl6V4

Inhalt Seite

1 Einleitung und Zielsetzung 1

2 Medizinische Grundlagen 7

2.1 Aufbau und Funktion des menschlichen Kniegelenkes 7

2.2 Indikationen für einen Kniegelenkersatz 11

2.3 Knieendoprothesen 12

2.3.1 Historische Entwicklung und Einteilung 12

2.3.2 Kraftübertragung und mechanische Belastung 18

2.3.3 Werkstoffkonzepte für den Gleitverschleiß 21

2.4 Biokompatibilität 27

3 Biowerkstoffe 29

3.1 Einteilung der Biowerkstoffe 29

3.2 Titan und seine Legierungen 31

3.3 Aluminiumoxid 37

3.4 Zirkonoxid 39

3.4 Dentallegierungen und Dentallote 42

4 Grundlagen des Lötens 46

4.1 Einteilung der Lötverfahren 46

4.2 Löten von Titan und Titanlegierungen 47

4.3 Aktivlöten 51

4.3.1 Einordnung des Verfahrens 51

4.3.2 Grundlagen 53

4.3.3 Thermodynamische Berechnung 57

4.3.4 Aktivlöten in der Medizintechnik 59

Inhalt **Seite**

5 Versuchsmethodik und experimentelle Grundlagen 61

5.1 Herstellung der Versuchslegierungen 61

5.2 Differenz-Thermo-Analyse (DTA) 62

5.3 Vakuumofenlötversuche 63

5.4 Benetzungsversuche 65

5.5 Metallographische Präparation und Analysemethoden 66

5.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 67

5.5.2 Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA-WDS) 68

5.6 Röntgendiffraktometrie 68

5.7 Mikrohärtemessung 69

5.8 Nanoindentation 70

5.9 Vier-Punk-Biegeprüfung 71

6 Theoretische Legierungskonzeption 72

6.1 Anforderungen an ein biokompatibles Aktivlot 72

6.2 Ausschluß von Legierungselementen 74

6.3 Kommerziell erhältliche Aktivlotsysteme 75

6.4 Basiselemente 77

6.4.1 Silber 78

6.4.2 Gold 79

6.5 Auswahl der Legierungselemente 79

6.5.1 Aktivelemente 80

6.5.2 Aluminium 83

6.5.3 Indium 85

6.5.4 Gallium 87

6.5.5 Palladium 88

6.5.6 Zinn 90

6.5.7 Silizium 91

6.5.8 Kupfer 93

6.5.9 Titanbasislot TiCuNi20 93

Inhalt **Seite**

7 Charakterisierung der Lotwerkstoffe 95

7.1 Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens von der Oberflächenrauheit der Oxidkeramiken 95

7.2 Loteigenschaften 96

7.2.1 Ag-Basislegierungen mit Al, In oder Ga 97

7.2.2 AgPd-Basislegierungen mit Al, In oder Sn 105

7.2.3 AgAu- und Au-Basislegierungen mit Al 108

7.2.4 AgAu- und Au-Basislegierungen mit In 111

7.2.5 Au-Basislegierungen mit Al, In und/oder Ga sowie AuCuTi 112

7.2.6 AuSn-, AuSi- und AuAgSi-Basislegierungen sowie TiCuNi 115

7.3 Zusammenfassende Darstellung der Lotwerkstoffeigenschaften 120

8 Charakterisierung der gelöteten Werkstoffverbunde 123

8.1 Vier-Punkt-Biegefestigkeit 123

8.1.1 Al_2O_3-TiAl6V4-Verbunde 123

8.1.2 ZrO_2-TiAl6V4-Verbunde 125

8.1.3 Prozeßparametereinfluß auf ZrO_2-TiAl6V4-Verbunde 129

8.1.4 Einfluß der Probengeometrie 130

8.2 Metallurgische Wechselwirkungen 132

8.2.1 Lot AgIn15Zr1 132

8.2.2 Lot AgPd5Al5Ti3 136

8.2.3 Lot AgAu10Al5Ti3 144

8.2.4 Lot TiCu20Ni20 158

8.3 In-Vitro-Biokompatibilität 162

8.3.1 Herstellung der In-Vitro-Proben 162

8.3.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse 163

9 Zusammenfassung und Ausblick 168

10 Literaturverzeichnis 171