

Untersuchungen zum Alterungsmechanismus und zur Langzeitstabilität von Y-TZP-Al₂O₃-Dispersionskeramiken (ATZ) für die Anwendung in der Hüft-Endoprothetik

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing)

an der Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jens Schneider
aus Eisenach

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps
Prof. Dr. rer. nat. Rainer Telle
Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr

Tag der Disputation: 13.11.2012

Danksagung

Mein Dank für das Gelingen der vorliegenden Doktorarbeit gilt in erster Linie meinem Doktorvater Prof. Dr. Ch. Kaps für seine stetige Diskussionsbereitschaft und sein großes Engagement bei der Fertigstellung der Arbeit. Großer Dank geht an Frau Dr. S. Begand und Herrn T. Oberbach von der Mathys Orthopädie GmbH für die finanzielle und materielle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Fachkollegen bedanken, die mir bei der Durchführung und Interpretation von Messungen Hilfe leisteten. Insbesondere danke ich Dr. D. Grambole vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf für die Durchführung der NRA-Messungen, Dr. J.D. Schnapp von der Universität Jena für die Hilfe bei der Auswertung der Knoop-Mikrohärte-Messungen, Frau Dr. U. Kremling von der IMA Dresden für die Durchführung der Kugel-auf-Scheibe-Verschleißtests, Herrn D. Rohländer vom Fraunhofer IKTS für die FESEM Aufnahmen und Dr. R. Kriegel vom Fraunhofer IKTS, der diese Arbeit initiiert hat.

Natürlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich in jeder Hinsicht unterstützt und so zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Symbolverzeichnis

A	Fläche
a, b, c	Gitterkonstanten
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Aktivität des Wassers
a_k	Diagonale des Härteeindrucks
b	Präexponentieller Faktor des Umrechnungsfaktors von 134 °C auf Jahre in vivo
$c^{\text{Dampf}}_{\text{H}_2\text{O}}$	volumenbezogene Stoffmengenkonzentration H_2O in der Dampfphase
$c^{\text{Wasser}}_{\text{H}_2\text{O}}$	volumenbezogene Stoffmengenkonzentration H_2O im Wasser
$c_{\text{-ZrO}_2}$	Konzentration der tetragonalen Phase
$d_{1/e}$	Informationstiefe der GIXRD Messungen bei Intensitätsabschwächung um $1/e$
d_{hkl}	Netzebenenabstand
d_K	plastische Tiefe des Härteeindrucks
d_{NRA}	NRA-Messtiefe
d_{XRD}	XRD-Messtiefe
ΔE	Energiedifferenz bei der NRA
E_a	Aktivierungsenergie der Transformationskonstante
$E_{a\kappa}$	Aktivierungsenergie der Schichtwachstumsgeschwindigkeit κ
E_{eff}	effektiver E-Modul
E_i	Elastizitätsmodul des Körpers i
E_{res}	Resonanzenergie bei der NRA
f	laterale Annäherung von zwei Körpern unter Hertzschem Kontakt
F_{jh}	Strukturfaktor
F_K	Prüfkraft der Härtemessung
F_N	Normalkraft
f_n	Atomformfaktor
F_R	Reibungskraft
F_{RG}	Gleitreibungskraft
F_{RH}	Haftreibungskraft
g	Reibfaktor
G	freie Enthalpie

G^*	Energiebarriere während des Reaktionswegs
G_m	freie Enthalpie der monoklinen Phase
G_t	freie Enthalpie der tetragonalen Phase
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
$\Delta G^{t \rightarrow m}$	Änderung der freien Umwandlungsenthalpie
$\Delta G_{\text{chem}}^{t \rightarrow m}$	Änderung der chemischen freien Umwandlungsenthalpie
$\Delta G_{\text{Oberfl}}^{t \rightarrow m}$	Änderung der freien Oberflächenenthalpie bei der Phasenumwandlung
$\Delta G_{\text{Verzerr}}^{t \rightarrow m}$	Änderung der freien Verzerrungsenthalpie bei der Phasenumwandlung
H_{jh}	Multiplizität der XRD-Reflexe
$HK(i)$	Knoop-Mikrohärte bei einer Eindrucklast i in kp
$[hkl]$	Netzebenen-Normalenvektor
hkl	Millersche Indizes
i	imaginäre Zahl
$I(\Gamma)$	Intensität der Röntgenstrahlung als Funktion der Weglänge Γ an Luft
$I(\ell)$	Intensität der Röntgenstrahlung als Funktion der Weglänge ℓ im Festkörper
I_0	Intensität des Röntgen-Primärstrahls
j	Verhältnis von Jahren in vivo pro Alterungsstunde bei 134 °C in Wasserdampf
J	Gesamtheit der gemessenen Punkte
K	Gleichgewichtskonstante
k	Transformationskonstante (Reaktionskonstante)
k_0	Präexponentieller Faktor
K_I	Spannungsintensität
K_{IC}	Bruchzähigkeit
ℓ	Allgemeine Weglänge
L	Lorenz-Polarisationsfaktor
m	Masse
${}^mN(t)$	Anzahl der Keime der monoklinen Phase zur Zeit t
mN_0	Anzahl der Keime zu Beginn der Reaktion
Δn_{H_2O}	Änderung der Stoffmenge an H_2O
n	Avrami-Exponent
p	Druck

P	Richtungsvektor des gebeugten Röntgenstrahls
P_0	Richtungsvektor des Röntgen-Primärstrahls
P_{jh}	Geräteprofilfaktor
p_{max}	Maximale Flächenpressung
Q	Beugungsvektor
$q(\Omega)$	Faktor zur Beschreibung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in der Nähe des kritischen Winkels
R	allgemeine Gaskonstante
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R_a	Arithmetische (mittlere) Rauheit
R_z	Mittenrauwert
R_{eff}	effektive Krümmungsradius
R_1	Krümmungsradius des Körpers 1
R_2	Krümmungsradius des Körpers 2
R_N	Radius des Kristallkeimes
R_q	Quadratische Rauheit
ΔS	Entropieänderung
s	Sättigungsgrenze
s_f	Fließspannung
S_j	Skalierungsfaktor
S_p	linearer Schwächungskoeffizient für $^{15}\text{N}^{2+}$ Ionen
T	Temperatur
t	Zeit
t_0	Initialisierungszeit
$t_{0,5}$	Halbwertsalterungszeit
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
V_{kugel}	Volumen der Kugel
V^{EZ_i}	Volumen der Elementarzelle der Phase i
${}^m V_{meas}^\Omega$	Bei einem Winkel Ω gemessenes integrales Volumen der monoklinen Phase
${}^t V_i$	Volumen der tetragonalen Phase in der Schicht i
${}^m V_i$	Volumen der monoklinen Phase in der Schicht i

v_R	Wachstumsgeschwindigkeit des Kristallkeims
w_i	Wichtungsfaktor bei der Rietveld-Verfeinerung
W_m	spezifische Verschleißmasse
W_V	spezifisches Verschleißvolumen
Υ	Geometrischer Faktor für die Bestimmung der Weglänge des Ein- und Ausfallenden Röntgenstrahls
$y_{BG,i}$	Intensität des Backgrounds bei der Rietveld-Verfeinerung
$y_{cal,i}$	berechnete Intensität
y_i	Intensität am Punkt i
$y_{meas,i}$	gemessene Intensität am Punkt i
mX	Anteil der monoklinen Phase
mX_e	expandierender Anteil der monoklinen Phase
tX	Anteil der tetragonalen Phase
x, y, z	Raumkoordinaten
α	Exponent für die Zeitabhängigkeit des Schichtwachstums
β	Gitterwinkel monoklines System
γ	Gammastrahlung
Γ	Weglänge des gebeugten Strahls
δ	Realteil des komplexen Brechungsindex der Röntgenstrahlung
η	dynamische Viskosität
θ	allgemein Beugungswinkel Röntgenstrahlung
κ_m	Schichtwachstumsgeschwindigkeit monoklinen Phase
κ_{m0}	Präexponentieller Faktor von κ_m
λ	Wellenlänge
μ	Massenschwächungskoeffizient
$\mu^\circ_{H_2O}$	chemisches Standardpotential des Wassers
μ_{H_2O}	chemisches Potential des Wassers
μ_G	Gleitreibungskoeffizient
μ_H	Haftreibungskoeffizient
ν	Poisson-Zahl

$\bar{\Pi}(hkl)$	Vorzugsorientierungsfaktor einer Fläche hkl einer Phase i
σ	Standardabweichung
${}^m\sigma_{\text{ges}}$	aufsummierte Standardabweichung
$\sigma_{\text{Riet},i}$	Standardabweichung der Ergebnisse aus der Rietveld-Verfeinerung
σ_F	Fließspannung
τ	Keimbildungsperiode
τ_R	Schubspannung in Reibrichtung
τ_i	diskrete Schichttiefen bei der Tiefenprofilberechnung
υ	Keimbildungswahrscheinlichkeit
ϕ	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex der Röntgenstrahlung
ψ	Volumenbezogene Keimbildungsrate
ω	Komplexer Brechungsindex der Röntgenstrahlung
Ω	Einfallswinkel des Primärstrahls beim GIXRD

Abkürzungsverzeichnis

3Y-TZP	mit 3 mol-% Y_2O_3 stabilisiertes Tetragonales Zirkonoxid
8YSZ	mit 8 mol-% Y_2O_3 vollstabilisiertes Zirkonoxid
12Ce-TZP	mit 12 mol-% CeO_2 stabilisiertes tetragonales Zirkonoxid
AFM	Atomic Force Microscopy
ATZ	Alumina Toughened Zirconia
BBXRD	Bragg-Brentano X-Ray Diffraction
EBSA	Electron Backscattering Diffraction
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
FOX	Fiber Optics for X-Ray
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
HIP	Heißisostatisches Pressen
ISE	Indenter Size Effect
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
LTD	Low Temperature Degradation
NRA	Nuclear Reaction Analysis

OI	Optical Interferometer
SEM	Scanning Electron Microscope
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie
SHO	Spherical Harmonics Order
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystal
UHMWPE	Ultra High Molecular Weight Polyethylen
VO	Vorzugsorientierung
XPS	X-Ray Photon Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
ZTA	Zirconia Toughened Alumina

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	12
1.1	Einleitung	12
1.2	Zielsetzung	14
2	Stand des Wissens	15
2.1	Polymorphie des ZrO_2	15
2.2	Umwandlungsverstärkung in TZP-Keramik	17
2.3	Verstärkungsmechanismen in TZP- Al_2O_3 -Dispersionskeramiken	20
2.4	Hydrothermale Alterung (LTD)	22
2.4.1	Mechanistische Modelle	22
2.4.2	Thermodynamik der hydrothermal induzierten Phasentransformation	24
2.4.3	Kinetik der hydrothermalen Phasentransformation	26
2.4.4	Messung und Bewertung der kinetischen Prozesse	31
2.4.5	Hydrothermale Stabilität von Y-TZP- Al_2O_3 -Dispersionskeramik	34
2.4.6	Tiefenauflösende Messung der monoklinen Phase	35
2.5	Tribologie	37
2.5.1	Hertzscher Kontakt	39
2.5.2	Verschleißmechanismen	41
2.5.3	Reibungskoeffizient und spezifischer Verschleiß	42
2.5.4	Verschleißtests	43
3	Probenherstellung	45
3.1	Allgemeiner Herstellungsprozess	45
3.2	Probekörpergeometrie	45
4	Untersuchungsmethoden	48
4.1	Rauhigkeitsmessung	48
4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	48
4.2.1	θ/θ -Diffraktometer	50
4.2.2	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)	52
4.2.3	Rietveld-Analyse	55
4.2.4	Quantitative Tiefenprofilberechnung	59
4.3	Charakterisierung und Simulation	59
4.3.1	Künstliche Alterung	59
4.3.2	Tiefengemittelte Alterungskinetik	60
4.3.3	Statistik	60
4.3.4	Tiefenaufgelöste Alterungskinetik	61
4.4	Mechanische Oberflächencharakterisierung	61
4.4.1	Knoop-Mikrohärte	62
4.4.2	Ring auf Scheibe	63
4.5	Kompositionelle und mikrostrukturelle Oberflächencharakterisierung	64
4.5.1	Nuclear Reaction Analysis (NRA)	64
4.5.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	66

4.6	Strukturelle Untersuchungen an Verschleißpaarungen	66
4.6.1	Kugel-auf-Scheibe-Geometrie	66
4.6.2	Untersuchung der Verschleißfläche.....	69
5	Ergebnisse und Diskussion.....	70
5.1	Charakterisierung der Proben im Ausgangszustand.....	70
5.2	Tiefengemittelte Alterungskinetik von ATZ und 3Y-TZP	70
5.2.1	ATZ	70
5.2.2	3Y-TZP.....	75
5.2.3	Untersuchungen an Explantat-Köpfen aus 3Y-TZP	79
5.2.4	Diskussion	82
5.3	Tiefenaufgelöste Alterungskinetik an ATZ	86
5.3.1	Tiefenprofil der monoklinen Phase.....	86
5.3.2	Wachstumsgeschwindigkeit der monoklinen Randschicht	88
5.3.3	Diskussion	90
5.4	Mechanische Oberflächencharakterisierung.....	91
5.4.1	Knoop-Mikrohärte	91
5.4.2	Verschleißtests an gealterten ATZ-Proben.....	96
5.5	Mikrostrukturelle Charakterisierung.....	97
5.5.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	98
5.5.2	NRA Wasserstoff-Analyse.....	100
5.5.3	Kristallitgrößenanalyse der tetragonalen Phase.....	104
5.5.4	Vorzugsorientierung der tetragonalen und monoklinen Phase.....	106
5.5.5	Zusammenfassende Bemerkung.....	107
5.6	Einfluss der Tribologie auf ungealterte ATZ-Oberflächen	108
5.6.1	Verschleißraten.....	109
5.6.2	GIXRD-Analyse der Verschleißfläche.....	109
5.6.3	Ferroelastisches Verhalten der tetragonalen Phase	111
5.6.4	Knoop-Mikrohärte-Messungen an der Verschleißfläche	112
5.6.5	REM- und AFM-Untersuchungen an der Verschleißfläche.....	113
5.6.6	Diskussion	114
6	Zusammenfassung und Ausblick	116
7	Literaturverzeichnis.....	119
8	Anhang.....	125
8.1	Messergebnisse, Regressionen und Parameteranalyse der Messreihe ATZ Dampf	126
8.2	Messergebnisse, Regressionen und Parameteranalyse der Messreihe ATZ Wasser	135
8.3	Messergebnisse, Regressionen und Parameteranalyse der Messreihe 3Y-TZP Dampf.....	144
8.4	Messergebnisse, Regressionen und Parameteranalyse der Messreihe 3Y-TZP Wasser	147
8.5	Umrechnung von 134 °C auf Körpertemperatur.....	150

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Die Anzahl der jährlich implantierten Gelenkprothesen nimmt stetig zu. Vor allem der Anteil jüngerer Patienten ist im Wachstum begriffen. Ein Grund dafür sind vor allem immer bessere Prothesen mit längerer Lebensdauer und geringerer Ausfallwahrscheinlichkeit. Insbesondere die modernen Werkstoffe sorgen für eine erheblich höhere Zuverlässigkeit. Die am häufigsten implantierten Gelenkprothesen sind Hüft-Endoprothesen mit deutschlandweit 157 000 Erstimplantationen und Knie-Endoprothesen mit 147 000 Erstimplantationen im Jahr 2008 [1]. Die Anzahl der Erstimplantationen ist in den letzten Jahren kontinuierlich über alle Altersschichten gestiegen (berücksichtigt Erstimplantationen ab dem 20. Lebensjahr, nicht frakturbedingt). Das Altersprofil der Erstimplantierten hat sich in den letzten vier Jahren nicht verändert und ist in Abb. 1 dargestellt.

Die durchschnittliche Lebensdauer eines Hüftimplantats beträgt zwischen 10 und 15 Jahre, dank Hochleistungswerkstoffen und verbesserten Operationstechniken teilweise über 15 Jahre. Wie man aus Abb. 1 entnehmen kann, haben mind. 20 % der Erstimplantierten aufgrund ihres Alters mit einer Revisionsoperation zu rechnen, die immer

ein riskanter Eingriff ist. Es ist das Bestreben der Hersteller sowie der Operateure, eine möglichst hohe Lebensdauer der Implantate zu garantieren. Einen Teil tragen die Werkstoffe dazu bei, die von den Herstellern entwickelt werden und immer höheren Anforderungen genügen müssen. Deshalb werden die Prothesen nicht nur in ihrem Design den neuen Gegebenheiten angepasst, sondern es kommen auch immer neue hochentwickelte, hochfeste Werkstoffe zur Anwendung. Da ein menschliches Gelenk technisch ein Gleitlager darstellt, spricht man in der Gelenkendoprothetik auch von Gleitpaarung.

Die klassisch verwendeten Paarungen bestehen zum größten Teil aus sogenannten Hart-Weich-Komponenten, d. h. aus einer harten, konvexen und einer weichen, konkaven Artikulationsfläche. Für die weiche Komponente des Hüftgelenks, das sogenannte Inlay, wurde bisher UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylen) verwendet. Für die harte Kom-

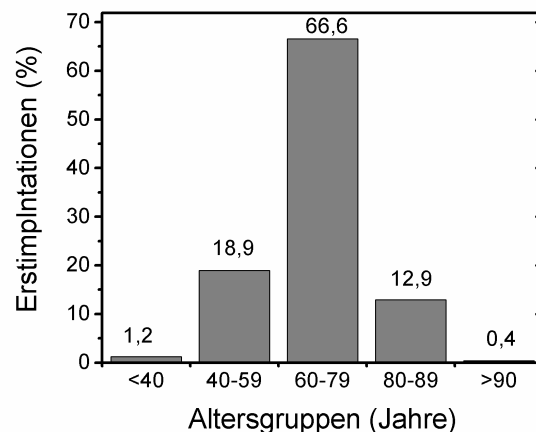


Abb. 1: Verteilung der Erstimplantationen auf bestimmte Altersgruppen nach [1]

ponente bzw. den Gelenkkopf wurden bisher unterschiedliche harte Werkstoffe wie Metall (CoCr) oder Keramik (Al_2O_3 , 3Y-TZP) eingesetzt. Der Einsatz von Nichtoxid-Keramik wie SiC oder Si_3N_4 für die totale Hüft-Arthroplastie ist derzeit noch Gegenstand der Forschung und Entwicklung [2].

Die Lebensdauer einer solchen Hart-Weich-Paarung ist durch die Abnutzung der weichen Komponente bestimmt und beträgt selten mehr als 15 Jahre [3]. Darum werden von den meisten Herstellern inzwischen Hart-Hart-Paarungen entwickelt, bei denen das Inlay und der Kopf aus einem harten Werkstoff bestehen. Dabei werden Keramik-gegen-Keramik- und Metall-gegen-Metall-Paarungen in den Fokus der Forschung gerückt. Besonders Keramik-gegen-Keramik-Paarungen zeichnen sich gegenüber den Hart-Weich-Paarungen durch einen deutlich reduzierten Verschleiß aus [4].

Bei den keramischen Paarungen wurden anfangs nur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und 3Y-TZP/3Y-TZP-Paarungen untersucht. 3Y-TZP weist gegenüber dem spröden Al_2O_3 die besseren mechanischen Eigenschaften wie hohe Bruchzähigkeit und Festigkeit auf. Allerdings wiesen laut [5] Al_2O_3 -Paarungen in Ring-auf-Scheibe-Tests einen sehr geringen und die 3Y-TZP-Paarungen einen „katastrophalen“ Verschleiß auf. Andere Autoren berichteten dagegen von hervorragenden Verschleißseigenschaften des 3Y-TZP [6]. Begründet wurden die desaströsen Verschleißseigenschaften mit der im Vergleich zu Al_2O_3 geringeren Härte und der hydrothermalen Alterung, die in der Literatur als Low-Temperature-Degradation (LTD), bezeichnet wird. Als im Jahr 2001 mehrere Chargen von Hüftköpfen der Firma Saint Gobain Advanced Ceramics Desmarquest aufgrund von ungewöhnlich vielen Versagensfällen zurückgerufen wurden [7], war das Urteil bereits klar. Obwohl eine mangelnde Kontrolle des Herstellungsprozesses als die wahre Ursache ausgemacht wurde, stand für viele fest, dass es sich um die LTD handelt, und 3Y-TZP geriet als Implantatwerkstoff in Verruf.

Seitdem versuchen die Hersteller die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von 3Y-TZP und die hohe Härte sowie Inertheit des Al_2O_3 in sogenannten Komposit- bzw. Dispersionskeramiken zu kombinieren und die unerwünschte LTD damit zu reduzieren. Dispersionskeramiken mit einer Matrix aus 3Y-TZP und einer dispergierten Al_2O_3 -Phase werden als ATZ (Alumina Toughened Zirconia) bezeichnet und zählen zu den festesten keramischen Werkstoffen überhaupt. Obwohl diese Materialien ebenfalls der hydrothermalen Alterung unterliegen, werden in der Endoprothetik große Hoffnungen in diesen Werkstoff gesetzt, denn damit lassen sich bisher nicht realisierbare feingliedrige Bauteile fertigen, wie z. B. Hüftköpfe mit einem Durchmesser < 28 mm.

Die hydrothermale Alterung von tetragonal stabilisiertem Zirkonoxid ist ein Prozess, der auf den Ungleichgewichtszustand der tetragonalen Phase bei Raumtemperatur zurückzuführen

ist und zur allmählichen Degradation des Materials führt. Dabei wandelt sich die metastabile tetragonale Phase in die stabile monokline Phase unter Vergrößerung des spezifischen Volumens martensitisch um. Die Phasentransformation wird durch Feuchtigkeit in der Umgebung an der Oberfläche des Materials ausgelöst und schreitet in das Volumen fort. Es gilt als gesichert, dass die Geschwindigkeit der Phasentransformation temperaturabhängig und selbst bei Körpertemperatur messbar ist. Darum wurde schon frühzeitig von 3Y-TZP-Eigenpaarungen in der Hüftendoprothetik Abstand genommen [4, 5]. Bisher ungeklärt ist der Einfluss der Wasserkonzentration in der Umgebung sowie die Tiefen- und Zeitabhängigkeit der Reaktion. Weiterhin besteht Klärungsbedarf bei den mechanischen Oberflächeneigenschaften von ungealterten und bereits gealterten Bauteilen sowie bei der Aufklärung mikrostruktureller Veränderungen während des hydrothermal induzierten Transformationsprozesses.

1.2 Zielsetzung

Gegenstand dieser Arbeit ist es, eine hochfeste ATZ-Keramik, bestehend aus 80 ma.-% 3Y-TZP und 20 ma.-% Al_2O_3 , hinsichtlich der hydrothermalen Alterung und der oberflächenmechanischen Eigenschaften zu charakterisieren und mit einer konventionellem 3Y-TZP-Keramik zu vergleichen. Die Untersuchungsmethoden sollen sich zwar an der praktischen Anwendung als Implantatwerkstoff für künstliche Hüftgelenke orientieren, aber im Wesentlichen zur Klärung grundlegender mechanistischer Probleme beitragen, die in anderen Anwendungsbereichen ebenfalls eine Rolle spielen.

Für die hydrothermale Alterung von ATZ soll ein quantitatives, empirisches Modell aufgestellt werden, das die Zeit- und Tiefenabhängigkeit der Kinetik der hydrothermal induzierten Phasentransformation beschreibt. Dazu werden tiefenauflösende Röntgenbeugung und die Rietveld-Verfeinerung angewendet. Der Mechanismus der tetragonal-monoklin-Phasenumwandlung in feuchter Atmosphäre und ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Oberfläche sollen mit Hilfe von weitgehend unabhängigen Mess- und Prüfmethoden, wie Knoop-Mikrohärte, Nuklear-Reaktions-Analyse, Ring-auf-Scheibe-Verschleißtest und Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden. Anhand neuentwickelter, realitätsnaher Verschleißprüfmethoden soll der Einfluss von Reibung und Verschleiß auf die strukturellen Eigenschaften von ATZ-Keramik untersucht werden.

Eine umfangreiche Analyse des Standes des Wissens soll dem analytischen Teil der Arbeit vorausgehen. Innerhalb dieses Teils werden die Erfordernisse für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen abgeleitet.

2 Stand des Wissens

2.1 Polymorphie des ZrO_2

Zirkonoxid wird aus dem natürlichen Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$) mit einer Reinheit von ca. 99 % gewonnen und bildet die Grundlage weiterer Zirkoniumverbindungen, vor allem der Zirkoniumsalze, die für die Herstellung von reinem bzw. dotiertem Zirkonoxid benötigt werden.

Zirkonoxid (ZrO_2) ist eine überwiegend ionisch gebundene Verbindung mit hoher chemischer Stabilität gegenüber Säuren und Basen und gehört zu den amphoteren Oxiden. Aufgrund sich stark ändernder Ionenradien bei steigender Temperatur, verändern sich die Koordinationen zwischen Zirkonium und Sauerstoff. Darum besitzt Zirkonoxid eine ausgeprägte Polymorphie. Mit steigender Temperatur nimmt die Symmetrie des Kristallsystems zu. Bei Raumtemperatur ist die monokline Phase stabil, beim Aufheizen über 1170 °C wandelt sich die monokline in die tetragonale Phase um, die wiederum bei etwa 2370 °C in die kubische Phase übergeht.

In der monoklinen Phase ist das Zirkonium mit sieben Atomen Sauerstoff koordiniert, was nur möglich ist, wenn drei Sauerstoffatome dreifach und vier Sauerstoffatome vierfach koordiniert sind [8]. In der tetragonalen Phase steigt die Koordinationszahl auf acht und es bildet sich eine tetragonal verzerrte Fluorit-Struktur. Das kubische Zirkonoxid kristallisiert in der Fluorit-Struktur mit der Koordinationszahl 8. Die Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase ist martensitisch-displaziv, d. h. die Atome legen bei der Phasentransformation Wege zurück, die deutlich kleiner als die Gitterparameter sind.

Die Transformation geht mit einer Scherung und einer Volumenvergrößerung von ca. 3–4 % einher. In Abb. 2 sind die Elementarzellen der drei Phasen dargestellt.

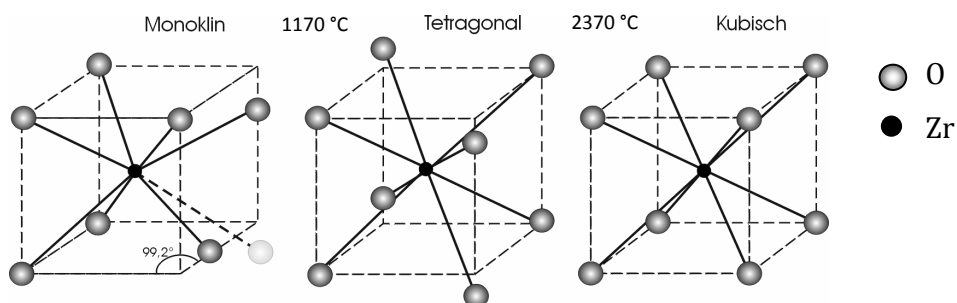


Abb. 2: Die 3 Kristallsysteme des ZrO_2 mit ihren koordinativen Besonderheiten

Um einen dichten und rissfreien Sinterkörper herzustellen, sind Temperaturen zwischen 1300 °C und 1500 °C notwendig, demnach wird beim Abkühlen der Keramik die tetragonal-

monoklin-Phasengrenze überschritten. Die tetragonal-monoklin(t-m)-Umwandlung würde durch die mit ihr einhergehende Vergrößerung des spezifischen Volumens zwangsläufig zu Rissen in der Keramik führen. Daraus wird ersichtlich, dass reines Zirkonoxid für dicht gesinterte Keramiken nicht verwendet werden kann.

Um die abkühlungsbedingte Phasentransformation zu vermeiden, wird die gewünschte tetragonale bzw. kubische Phase mit Metalloxiden wie MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂ oder Ti₂O₃ stabilisiert. Die intrinsische Phasenumwandlung beim Abkühlen wird dadurch kinetisch gehemmt und die tetragonale Phase bei Raumtemperatur metastabil. Die bei Raumtemperatur stabile monokline Phase bildet sich also ohne einen initiierenden extrinsischen Einfluss in endlichen Zeiträumen nicht.

In Abb. 3 ist beispielsweise das Phasendiagramm von ZrO₂-Y₂O₃ dargestellt, das die größte praktische Bedeutung besitzt. Darin sind die beiden häufig verwendeten Materialien 3Y-TZP (3 mol-% Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) und 8Y-FSZ (8 mol-% Yttria Fully Stabilized Zirconia) farbige dargestellt. TZP setzt sich überwiegend aus der tetragonalen und bis zu 20 % aus der kubischen Phase zusammen. FSZ besteht nahezu vollständig aus kubischen Kristalliten, die bei Raumtemperatur stabil sind. Darum besitzen beide Phasen, trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit, grundlegend unterschiedliche Eigenschaften und Anwendungsfelder, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

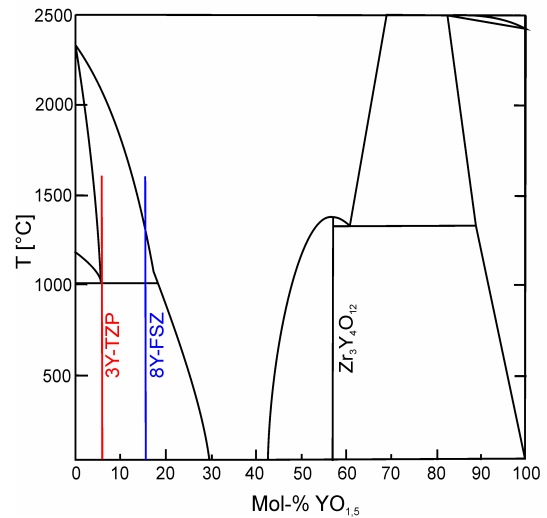


Abb. 3: Phasendiagramm und Kristallstrukturmodelle im System ZrO₂-Y₂O₃; nach [9]

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Anwendungsmöglichkeiten von stabilisiertem ZrO₂

	Kubisch	Tetragonal
	Vollstabilisiert	Teilstabilisiert
	FSZ Fully Stabilized Zirconia	TZP Tetragonal Zirconia Polycrystal
	CSZ Cubic Stabilized Zirconia	PSZ Partially Stabilized Zirconia
Stabilisator	MgO, CaO, Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ (<3,5 mol-%), CeO ₂ (10–12 mol-%)
Anwendung	Sauerstoff-Ionenleiter Lambda-Sonden Elektrolyt in SOFCs	Werkzeugeinsätze Dichtungen in Ventilen Orthopädische Implantate
Beispiele	8Y-FSZ (8YSZ) oder 5Ca-CSZ	3Y-TZP, 12Ce-TZP

Vollstabilisiertes Zirkonoxid (8YSZ) ist ein guter Sauerstoff-Ionenleiter mit sehr hohem elektrischem Widerstand und wird deshalb bevorzugt als Festelektrolyt in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) eingesetzt. Die Ionenleitfähigkeit beruht auf dem Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen im Sauerstoffteilgitter, die sich aufgrund der Substitution von Zr^{4+} durch Metallionen mit niedrigerer Oxidationszahl (Y^{3+} , Ca^{2+}) bilden.

3-mol-%mol-%-stabilisiertes tetragonales polykristallines Zirkonoxid (3Y-TZP) hat aufgrund eines geringen Substitutionsgrades eine niedrigere Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit als FSZ. Die metastabile tetragonale Phase kann sich jedoch durch mechanische Initialisierung (z. B. an Kerbgründen mit hoher Spannungsintensität) in die monokline Phase umwandeln. Dadurch wird Rissenergie verbraucht und der Rissfortschritt gehemmt. Dieser Mechanismus wird Transformation Toughening oder Umwandlungsverstärkung genannt und sorgt für eine verhältnismäßig hohe Bruchzähigkeit und Festigkeit, so dass Y-TZP auch als „Ceramic Steel“ bezeichnet wurde [10].

2.2 Umwandlungsverstärkung in TZP-Keramik

Die tetragonale Phase ist bei Raumtemperatur metastabil, d. h. sie ist bestrebt, sich in die stabile monokline Phase umzuwandeln. In Gl. 1 ist der thermodynamische Zusammenhang von freier Umwandlungsenthalpie $\Delta G^{t \rightarrow m}$ und den dazu beitragenden Teilentalpien verdeutlicht (nach [11] und [12]).

$$\Delta G^{t \rightarrow m} = \Delta G_{\text{chem}}^{t \rightarrow m} + \Delta G_{\text{verzerr}}^{t \rightarrow m} + \Delta G_{\text{oberfl}}^{t \rightarrow m} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Änderung der freien „chemischen“ Umwandlungsenthalpie $\Delta G_{\text{chem}}^{t \rightarrow m}$ ist bei Raumtemperatur negativ. Sie ist abhängig von der Art und der Menge des Stabilisatoroxids, das im ZrO_2 -Gitter gelöst ist, und wird mit zunehmendem Gehalt positiver. Der Wert der freien Verzerrungsenthalpie $\Delta G_{\text{verzerr}}^{t \rightarrow m}$ ist negativ, wenn das Vorzeichen des globalen Spannungstensors gleich dem Vorzeichen des Umwandlungstensors für die t-m-Umwandlung ist, z. B. bei Zugspannungen, und ist demnach positiv für Druckspannungen [13]. Um die Verzerrungsenthalpie zu minimieren, kommt es bei der t-m-Umwandlung zur Zwillingbildung, deren Enthalpiebeitrag aber sehr gering ist und darum in Gl. 1 vernachlässigt wurde. Der Wert von $\Delta G_{\text{oberfl}}^{t \rightarrow m}$ nimmt mit abnehmender Kristallitgröße zu, d. h. je kleiner die Kristallite sind, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht von der monoklinen zur tetragonalen Phase. Unterhalb einer kritischen Kristallitgröße wird $\Delta G_{\text{oberfl}}^{t \rightarrow m}$ so groß, dass $\Delta G^{t \rightarrow m}$ positiv wird [14]. Die tetragonale Phase ist dann auch ohne Stabilisatoroxid bei Raumtemperatur stabil.

Druckspannungsfelder und sehr kleine Korngrößen sowie die Anhebung des Stabilisatorgehalts senken $\Delta G^{t \rightarrow m}$ und damit die treibende Kraft der Phasentransformation. In Abb. 4 ist der Verlauf der freien Umwandlungsenthalpie über der Temperatur schematisch aufgetragen.

Ohne äußere Einwirkungen findet die Phasentransformation nicht statt, da sie kinetisch gehemmt ist. Treten jedoch mechanische Spannungen im Material auf, die einen Zug- bzw. Schubanteil enthalten, kann die Transformation aktiviert werden, wenn die kritische Umwandlungsspannung erreicht ist [15, 16].

Zugspannungen, wie sie in hoher Intensität in Kerbgründen auftreten, können eine Phasentransformation auslösen. Durch die t-m-Phasentransformation vergrößert sich das spezifische Volumen der Elementarzelle. Damit treten an den lokalen Punkten, an denen eine Phasentransformation stattfindet, Druckspannungen auf. Diese Druckspannungen wirken den Zugspannungen am Kerbgrund entgegen und verlangsamen somit den Rissfortschritt. Der Mechanismus der Umwandlungsverstärkung ist in Abb. 5 schematisch dargestellt.

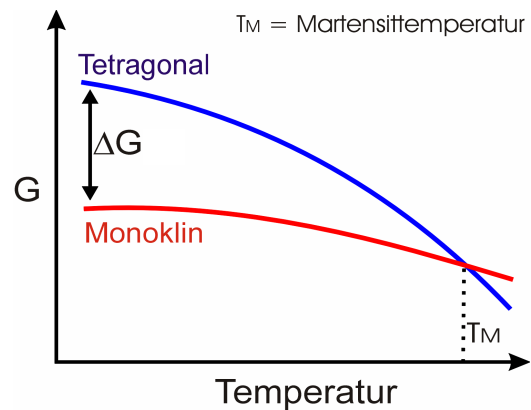


Abb. 4: Verlauf der freien Enthalpie in Abhängigkeit der Temperatur

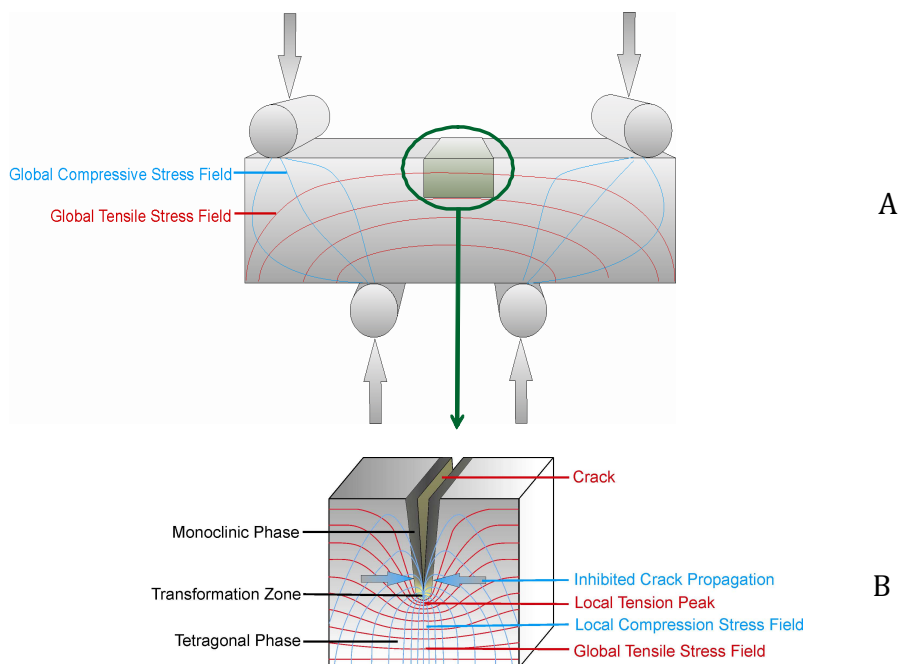


Abb. 5: Schematische Darstellung der Umwandlungsverstärkung anhand eines Biegebalkens mit Riss in der Zugspannungszone (A), Vergrößertes Volumenelement mit Spannungstrajektorien (B); rot – Zugspannung, blau – Druckspannung

Beim 4-Punkt-Biegeversuch wirkt in der mittleren Zone zwischen den unteren Auflagern nur ein Zugspannungsfeld, das heißt, diese Zone ist querkräftfrei. Durch die Spannungskonzentration am Kerbgrund (hohes K_I) kommt es zur spannungsinduzierten Phasentransformation. In Abb. 5B ist ein Volumenausschnitt aus Abb. 5A mit einem Anriss zu sehen, in dessen Spitze eine Phasentransformation stattfindet. Es entsteht ein lokales Druckspannungsfeld (blau), welches das globale Zugspannungsfeld (rot) überlagert. Druck- und Zugspannungsrichtung stehen senkrecht aufeinander, was zu Schubspannungen führt.

Die tetragonale Phase zeigt eine Ferroelastizität, bei der die c-Achse um 90° umklappt und somit einer Schubspannung ausweicht. Die Verformung ist reversibel und zeigt ein Hysteresis-Verhalten. Durch das „Umklappen“ des Gitters wird Rissenergie in Verformungsenergie umgewandelt und dissipiert, ohne dass eine t-m-Phasentransformation auftritt [17, 18]. Der Verstärkungseffekt durch dieses sogenannte Domain Switching ist aber nicht annähernd so groß wie durch das Transformation Toughening [18].

Die kritischen Umwandlungsspannungen und die Größe der Umwandlungszone sind stark von der Art, der Menge und der Verteilung des Stabilisators abhängig [19] und bestimmen so die Festigkeit und die Bruchzähigkeit des Materials [20], wie es in Abb. 6 dargestellt ist.

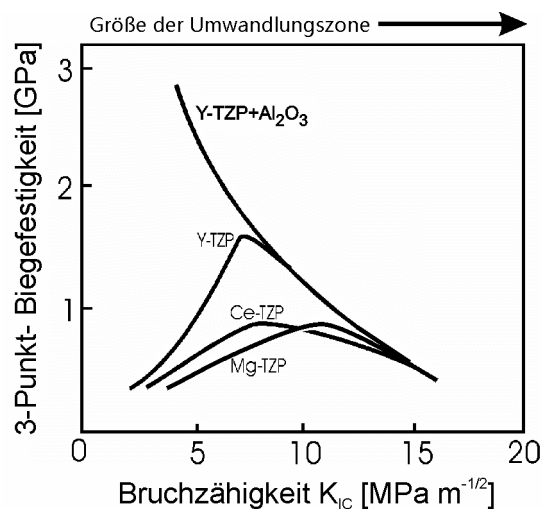


Abb. 6: Zusammenhang von Festigkeit und Bruchzähigkeit tetragonal stabilisierter Zirkonoxide, nach SWAIN et al. [20]

Wie man aus Abb. 6 entnehmen kann, gibt es starke Unterschiede zwischen den jeweils verwendeten Stabilisatoren im Hinblick auf die Festigkeit und Bruchzähigkeit. Weiterhin beeinflusst die Art des Stabilisators das Kornwachstum. Die Umwandlungszone, deren Verlauf in Abb. 6 in der oberen Abszisse schematisch eingezeichnet ist, ist mit der Korngröße verknüpft. Wird die Umwandlungszone größer, erhöht sich die Bruchzähigkeit des Materials, bis ein Optimum erreicht wird. Eine weitere Vergrößerung der Körner bewirkt zwar

eine Steigerung der Bruchzähigkeit, jedoch ein Absinken der Festigkeit. Unterhalb des Optimums, d. h. wenn die Korngröße sehr klein wird (< 200 nm), sinkt die Festigkeit von tetragonal stabilisiertem Zirkonoxid, da die tetragonale Phase stabiler und die für die Phasentransformation benötigte Energie größer wird [12]. Dieses Verhalten wird bei 3Y-TZP- Al_2O_3 -Dispersionskeramiken nicht beobachtet. Die möglichen Ursachen dafür werden im folgenden Kapitel diskutiert.

2.3 Verstärkungsmechanismen in TZP- Al_2O_3 -Dispersionskeramiken

Durch die Dispergierung von Al_2O_3 in eine TZP-Matrix können die Festigkeit und die Bruchzähigkeit erhöht werden. Der Zusatz von Al_2O_3 zum Y-TZP verringert die Perkolation innerhalb der ZrO_2 -Phase und sorgt so für eine Begrenzung der Größe der Umwandlungszone. Manche Dispersionskeramiken erreichen höhere Festigkeiten, als in Abb. 6 dargestellt sind [21, 22].

Die ersten Ergebnisse mit TZP- Al_2O_3 -Dispersionskeramiken lagen bereits in den 1980er Jahren vor, aber Qualitätsschwankungen der keramischen Pulver und die noch nicht ausgereifte Herstellungstechnologie (z. B. das heiß-isostatische Pressen) sorgten dafür, dass der technische Einsatz erst Anfang der 1990er Jahre begann.

Seither wurden sehr viele Untersuchungen an Y-TZP- Al_2O_3 bzw. Ce-TZP- Al_2O_3 Dispersionsystemen durchgeführt und die herausragenden mechanischen Eigenschaften dieser Systeme im Vergleich zu reinem Y-TZP bzw. Al_2O_3 bestätigt [23]. Im Dispersionsystem Y-TZP und Al_2O_3 sind zwei Mischungsgebiete interessant: Zirconia Toughened Alumina (ZTA) und Alumina Toughened Zirconia (ATZ). Die Zusammensetzungsbereiche und die mikrostrukturellen Besonderheiten sind in Abb. 7 dargestellt. Weiterhin sind zu dem Zusammensetzungsbereich gehörende Beispiele für Produkte auf dem Implantat-Markt angegeben.

Die Spannungszustände entwickeln sich beim Abkühlen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Y-TZP ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) bzw. Al_2O_3 ($8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Es handelt sich dabei um Eigenspannungen 2. Art, die mit Beugungsmethoden sehr schwierig zu messen sind, da sie lokal kompensiert werden. PEZZOTTI [24] bestimmte die Phaseneigenspannungen für Al_2O_3 in ZTA mit ≈ -80 MPa mittels Raman-Spektroskopie. Diese Eigenspannungen führen beim ZTA zu lokalen Druckspannungen in der Al_2O_3 -Matrix rund um ein TZP Korn [25] und im ATZ zu lokalen Zugverspannungen der TZP-Matrix rund um ein Al_2O_3 Korn [26]. Diese lokal auftretenden Zug-Tangential-Spannungen im ATZ bilden bevorzugte Phasentransformationszonen in der Peripherie der Al_2O_3 -Körner. Mit der Verkleinerung der Korngröße verkleinern sich die Transformationszonen. Damit wird, wie in Abb. 6 erkennbar, eine hohe Festigkeit erreicht.

keiten. Ein Vergleich der Festigkeiten untereinander wird durch die Verwendung verschiedener Bruchtest-Methoden (3-Punkt, 4-Punkt oder biaxial) erschwert.

Die Mikrohärtigkeit und der E-Modul der TZP- Al_2O_3 -Dispersionskeramiken verhalten sich nach der linearen Mischungsregel [27], d. h. die Mikrohärtigkeit korreliert linear zum Al_2O_3 /Y-TZP-Volumenverhältnis, ist aber auch abhängig von Mikrostruktureigenschaften wie Korngröße und Eigenspannungszuständen.

Kommerzieller Hersteller für das Ce-TZP/ Al_2O_3 -Nanocomposite ist die Firma Matsushita-Panasonic (Matsushita Electric Works, Kadoma, 571-8686, Japan). Y-TZP/ Al_2O_3 wird von der Firma Tosoh (Tosoh Corporation, Ayase, Kanagawa 252-1123, Japan) unter dem Produktnamen TZ3Y-20A angeboten.

2.4 Hydrothermale Alterung (LTD)

2.4.1 Mechanistische Modelle

Die hydrothermale Alterung bzw. Low Temperature Degradation (LTD) von tetragonal stabilisiertem ZrO_2 wurde erstmals von KOBAYASHI [40] publiziert und sorgte seitdem für heftige Diskussionen unter Forschern, Herstellern und Anwendern. Hintergrund ist die spontane und isotherme Phasentransformation bei niedrigen Temperaturen ($< 400\text{ °C}$) unter Anwesenheit von Wasser. Es benötigt keine mechanische Last, um die Phasenumwandlung zu initiieren, die an der Oberfläche der Keramik beginnt und in das Volumen fortschreitet. Die LTD setzt sich solange fort, bis sich zwischen monokliner und tetragonaler Phase ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die kubische Phase bleibt von der LTD weitgehend unbeeinflusst, obwohl GUO [41] auch von der Degradation der kubischen Phase berichtete. Ebenso bleiben auch Reste der tetragonalen Phase zurück, wenn beide Phasen in einem Gleichgewicht zueinander stehen.

Die LTD kann durch mikrostrukturelle Parameter beeinflusst werden [19] und schreitet langsamer voran, wenn:

- a) die Korngröße abnimmt,
- b) der Stabilisatorgehalt zunimmt,
- c) die Verteilung des Stabilisators homogener wird.

Eine abnehmende Korngröße und ein steigender Stabilisatorgehalt sorgen für eine erhöhte freie Enthalpie der monoklinen Phase und führen damit zu einem positiveren ΔG . Die treibende Kraft für die t-m-Phasentransformation ist dadurch reduziert. Eine homogene Verteilung des Stabilisators minimiert mögliche Keimbildungszentren für die t-m-Transformation. Die hydrothermal induzierte Phasentransformation kann durch den Einsatz anderer Stabili-

satoren anstelle von Yttriumoxid verlangsamt bzw. verhindert werden. In den meisten Fällen werden davon jedoch, wie am Beispiel CeO_2 deutlich wird, die mechanischen Eigenschaften stark beeinflusst. Aber auch Dotierungen mit Nb_2O_5 [42], Ta_2O_5 [43] oder Yb_2O_3 [44] sollen die LTD des Y-TZP unterbinden. Die Zugabe von SiO_2 verzögert die LTD stark [45], segregiert aber in den Kornzwickeln, wo es als Glasphase vorliegt und die mechanischen Eigenschaften beeinflussen kann.

SATO [46] lieferte als erster ein Modell für die LTD, dabei untersuchte er den Einfluss unterschiedlicher wasserhaltiger und wasserfreier Flüssigkeiten auf die LTD. Er fand heraus, dass neben wässrigen Lösungen vor allem solche Substanzen die LTD fördern, die auf der einen Seite als Elektronendonator und auf der anderen Seite als Protonendonator fungieren können, d. h. dass sich die reaktiven Wirkungen diametral gegenüberstehen. Diese Substanzen werden auch für die Spannungsrisskorrosion in Gläsern verantwortlich gemacht [47]. Die LTD wird demnach durch die Auftrennung der Zr-O-Zr-Bindungen am Kerbgrund ausgelöst und vorangetrieben.

LANGE [48] wies an hydrothermal gealtertem Y-TZP mittels XPS und TEM eine Segregation von $\text{Y}(\text{OH})_3$ nach und vermutete eine Hydrolyse und Auflösung des Y_2O_3 , das dann nicht mehr für die Stabilisierung der tetragonalen Phase zur Verfügung steht. Das destabilisierte tetragonale Zirkonoxid wandelt sich daraufhin in die monokline Phase um. Die Theorie setzt eine hohe Mobilität der Kationen (Y^{3+}) bei niedrigen Temperaturen (50–250 °C) voraus, die in der Realität relativ unwahrscheinlich ist.

YASHIMURA [49] schlug ein 4-Stufen-Modell vor, bei dem nicht die Kationendiffusion sondern die Anionendiffusion die entscheidende Rolle spielt. Im ersten Schritt wird Wasser an der Oberfläche adsorbiert, wo sich im zweiten Schritt Zr-OH- bzw. Y-OH-Bindungen bilden. Die Trennung der Zr-O- bzw. Y-O-Bindungen bewirkt eine mechanische Spannung, die einen Riss initiiert. In Schritt 3 erfolgt ein kurzreichweitiger Transport von OH-Spezies auf eine Sauerstoff-Leerstelle und im 4. Schritt akkumuliert sich die Spannung im Kerbgrund, bis die kritische Umwandlungsspannung erreicht ist. Der Transfer von OH-Spezies findet nur über eine sehr kurze Distanz statt (in der Größenordnung der Gitterkonstante).

SCHUBERT und SCHMAUDER [50] stellten anhand von Neutronenbeugungsexperimenten an 3Y-TZP eine Kontraktion der Elementarzelle unter Einwirkung von Wasser fest. Die Autoren sehen den Grund dafür darin, dass OH-Spezies Sauerstoffleerstellen besetzen und sich dadurch Raumladungszustände und koordinative Wechselwirkungen ändern. Die Kontraktion der Elementarzelle führt zu einer Zugspannung im umliegenden Gefüge, welche die kritische t-m-Umwandlungsspannung überschreiten und somit zur spontanen Phasentransformation führen kann. Die auftretenden Zugspannungen sind davon abhängig, wie viele Sauerstoff-

leerstellen okkupiert bzw. überhaupt vorhanden sind, und sind damit von der Konzentration des niedervalenten Dotierungskations abhängig. Es ist nicht sicher, ob die berechneten Spannungen ausreichen, um die Phasenumwandlung auszulösen.

Weitere Ansätze kamen von Guo [51, 52]. Er geht davon aus, dass die Leerstellen im Sauerstoffteilgitter die tetragonale Phase stabilisieren. Die Leerstellen werden durch OH⁻ Ionen besetzt, die Protonen sind mit dem Gittersauerstoff partiell koordiniert gebunden und bilden Protonendefekte (—OH[⊕]—). Diese Paare können durch das Gitter diffundieren, wobei die Besetzung von Sauerstoffleerstellen eine Destabilisierung der tetragonalen Phase bewirkt. Die Diffusion über Sauerstoffleerstellen erfordert jedoch i. A. hohe Temperaturen, die bei der LTD nicht auftreten. Der Protonendefekt kann aber bei niedrigen Temperaturen über längere Distanzen diffundieren [53].

Obwohl sehr viel Forschung betrieben wurde, um den Mechanismus der hydrothermalen Alterung darzustellen, sind die o. g. Modelle nicht in der Lage alle unter a) bis c) genannten Einflüsse einzubeziehen und zu erklären. Es gilt als gesichert, dass die LTD von der Oberfläche ausgeht und in das Gefüge fortschreitet, dass Wasser die t-m-Phasentransformation schon bei Raumtemperatur auslösen kann, dass die Geschwindigkeit der LTD temperaturabhängig ist und dass die Phasenumwandlung durch einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess charakterisiert ist. Weiterhin ist die t-m-Umwandlung martensitischer Natur, d. h. die Umwandlung ist diffusionslos und displaziv.

Es ist nicht geklärt, mit welcher Geschwindigkeit die monokline Phase in der Randschicht wächst und welche Tiefenabhängigkeit diese Geschwindigkeit besitzt. Weiterhin muss der Transportmechanismus des Wassers durch die transformierte Randschicht geklärt werden, um den Prozess der LTD besser verstehen zu können.

2.4.2 Thermodynamik der hydrothermal induzierten Phasentransformation

Formal lässt sich die t-m-Phasentransformation durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen.



Die thermodynamische Grundgleichung der freien Enthalpie und ihrer Anteile wurde bereits in Kapitel 2.2 im Zusammenhang mit der Umwandlungsverstärkung beschrieben und diskutiert. Der einzige Unterschied zwischen hydrothermal und mechanisch induzierter Phasenumwandlung ist die Einwirkung des Wassers in der flüssigen oder gasförmigen Phase. Setzt man, wie auch immer, eine Reaktion des ZrO₂ mit dem Wasser voraus, so gilt für das chemische Potential $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 3}$$

Die Aktivität $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ist in Grenzbereichen, z. B. bei starker Verdünnung, direkt proportional zur Konzentration. In der Dampfphase wäre das der Fall. Im flüssigen Wasser wechselwirken die H_2O -Moleküle jedoch so stark miteinander, dass die Aktivität nur noch den thermodynamisch wirksamen Anteil der H_2O -Konzentration ausweist. Die Aktivität ist in diesen Konzentrationsbereichen indirekt über thermodynamische Messprinzipien zugänglich, man kann aber deshalb Gl. 1 näherungsweise durch die Stoffmengenänderung des Wassers $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ in folgender Form erweitern:

$$\Delta G^{t \rightarrow m} = \Delta G_{\text{chem}}^{t \rightarrow m} + \Delta G_{\text{verzerr}}^{t \rightarrow m} + \Delta G_{\text{oberfl}}^{t \rightarrow m} + \Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}} \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 4}$$

Alle Teilbeiträge zur freien Enthalpie sind temperaturabhängig, das chemische Potential des Wassers impliziert zusätzlich eine Konzentrationsabhängigkeit. Darum sollen die Versuche in Wasserdampf und in Wasser durchgeführt werden. Die volumenbezogene Stoffmenge der H_2O -Moleküle in Wasser bzw. Wasserdampf ist in Abb. 8 dargestellt.

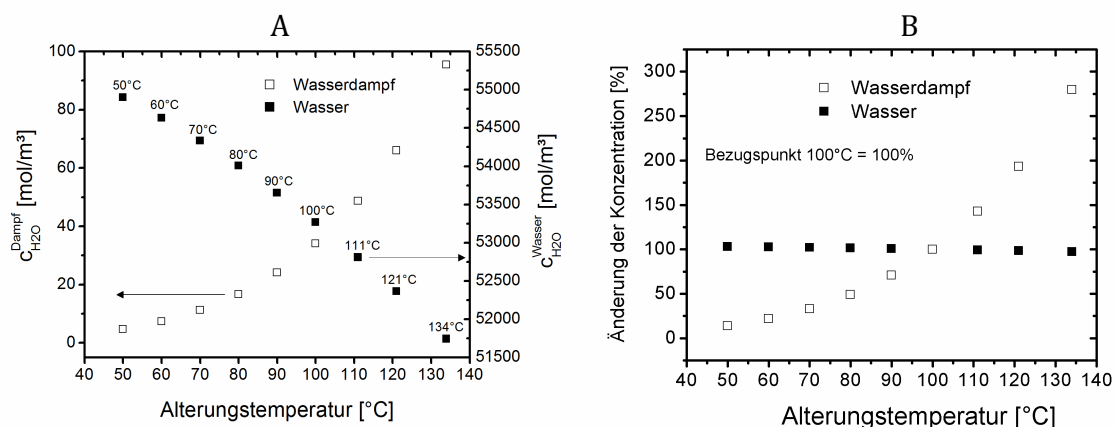


Abb. 8: Volumenbezogene Stoffmengenkonzentration von Wasserdampf bzw. Wasser bei den relevanten Alterungstemperaturen (A) und die prozentuale Änderung der Konzentration mit 100 % bei 100 °C (B)

Die volumenbezogene Konzentration der H_2O -Moleküle in der Dampfphase ist sehr viel kleiner als im Wasser. In Abb. 8B ist die prozentuale Änderung der Stoffmengenkonzentration über der Temperatur dargestellt. Dabei wurde die Konzentration bei 100 °C definitionsgemäß auf 100 % gesetzt. Es ist zu erkennen, dass sich die Konzentration im Wasser bezogen auf die Konzentration bei 100 °C innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs kaum ändert (ca. 7 %). Dagegen verdreifacht sich nahezu die H_2O -Konzentration im Wasserdampf im untersuchten Temperaturbereich von 50 °C bis 134 °C.

2.4.3 Kinetik der hydrothermalen Phasentransformation

Ausgehend vom thermodynamischen Gleichgewicht und dem Transformationsbestreben sollen formalkinetische und empirische Beziehungen, die im Allgemeinen den zeitlichen Verlauf und dessen Temperaturabhängigkeit beschreiben, aus formalen Analogien abgeleitet werden.

2.4.3.1 Formalkinetik

Verwendet man Gl. 2 und schreibt für die Konzentration der tetragonalen Phase [^tX] und entsprechend für die der monoklinen Phase [^mX] dann ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit r der Phasenumwandlung Gl. 5.

$$r = -\frac{1}{t_n} \cdot \frac{d[{}^t\text{X}]}{dt} = \frac{1}{m_n} \cdot \frac{d[{}^m\text{X}]}{dt} \quad \text{Gl. 5}$$

Die Stöchiometriezahlen ^tn bzw. ^mn sind nach Gl. 2 eins. Demnach vereinfacht sich Gl. 5 zu

$$r = \frac{d[{}^m\text{X}]}{dt} \quad \text{Gl. 6}$$

Unter den vereinfachenden Annahmen entspricht Gl. 2 formalkinetisch einer Reaktion erster Ordnung. Die Formalkinetik ist jedoch aufgrund der Heterogenität der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse für Festkörperreaktionen strenggenommen nicht gültig [54].

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von Temperatur und Druck und ist bei heterogenen Festkörperreaktionen meistens eine vielparametrische Größe, so dass zumindest bei konstanter Temperatur allgemein von $r = f({}^m\text{X})$ ausgegangen werden kann.

Die Geschwindigkeitskonstante k, die im weiteren Verlauf als Transformationskonstante bezeichnet wird, lässt sich bei Festkörperreaktionen meistens vereinfacht durch die reziproke Halbwertszeit $t_{0,5}$ der Reaktion nach Gl. 7 ausdrücken.

$$k = \frac{1}{t_{0,5}} \quad \text{Gl. 7}$$

Die Halbwertszeit ist hier die Reaktionszeit, in der sich die Hälfte der umwandelbaren tetragonalen Phase in die monokline Phase umgewandelt hat. Somit ist die Transformationskonstante k nur temperaturabhängig.

$$k = f(T) \quad \text{Gl. 8}$$

Die Temperaturabhängigkeit von k wird durch die empirische Arrhenius-Beziehung in Gl. 9 dargestellt.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Gl. 9}$$

Der präexponentielle Faktor k_0 ist durch die entropischen Aspekte der Mechanismen der Reaktion bestimmt. Eine Änderung von k_0 in ein und demselben System ist ein Indikator für eine Änderung des Reaktionsmechanismus. Die Aktivierungsenergie E_a stellt den energetischen Aufwand für die Reaktion aus der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung dar.

Der Reaktionsverlauf kann mittels eines Zeitgesetzes ${}^mX = f(t, k)$ durch simuliert werden, wobei sich die Geschwindigkeitskonstante k als Parameter ergibt, der durch nichtlineare Regression ermittelt werden kann.

2.4.3.2 JOHNSON-MEHL-KOLMOGOROV-Modell

Viele Festkörper-Phasenumwandlungen, u. a. auch die t-m-Umwandlung von Yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (Y-TZP), laufen ausreichend langsam ab, um sie zeitlich zu verfolgen. Mit Hilfe des JOHNSON-MEHL-KOLMOGOROV-Modells lässt sich die Phasenumwandlung in einem Reaktionsabschnitt, in dem die Keimbildungsrate und die radiale Wachstumsgeschwindigkeit eines kugelförmigen Keims konstant sind, beschreiben [55].

Der Volumenanteil der monoklinen Phase, der sich bis zur Zeit t gebildet hat, wird als mX_e (expandierender Volumenanteil der monoklinen Phase) definiert. Die Zeit der Keimbildung wird mit τ symbolisiert und könnte als Initialisierungsperiode bezeichnet werden. mX_e ist der infinitesimal kleine Volumenanteil der monoklinen Phase, der sich in der Zeit dt aus den (kugelförmigen) Keimen bildet. Da die volumenbezogene Keimbildungsrate ψ als konstant betrachtet wird und der Radius der monoklinen Keime linear mit der Zeit zunimmt, gilt für den Radius

$$R_N = (t - \tau)v_R, \quad \text{Gl. 10}$$

und dadurch für das Volumen der kugelförmigen Keime

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3}\pi R_N^3, \quad \text{Gl. 11}$$

wobei v_R eine konstante Geschwindigkeit ist, mit der der Radius der Keime anwächst. Daraus ergibt sich Gl. 12.

$${}^mX_e = \frac{4}{3}\pi [v_R(t - \tau)]^3 \psi d\tau \quad \text{Gl. 12}$$

In Integral-Schreibweise erhält man Gl. 13.

$${}^m X_e = \frac{4}{3} \pi v_R^3 \psi \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau \quad \text{Gl. 13}$$

Nun ist

$$\int_0^t (t - \tau)^3 d\tau = -\frac{1}{4} (t - \tau)^4 \Big|_0^t = \frac{1}{4} t^4, \quad \text{Gl. 14}$$

und daraus resultiert Gl. 15.

$${}^m X_e = \frac{\pi}{3} v_R^3 \psi t^4. \quad \text{Gl. 15}$$

In dieser Gleichung würde ${}^m X_e$ mit der Zeit unendlich wachsen und somit Bereiche erfassen, die bereits umgewandelt sind. Darum bezieht man das transformierte Volumen auf das noch untransformierte Volumen, wie es in Gl. 16 dargestellt ist. Dabei ist ${}^m X$ der wahre Volumenanteil der monoklinen Phase.

$$d^m X = (1 - {}^m X) d^m X_e \quad \text{Gl. 16}$$

Durch Integration von Gl. 16 erhält man Gl. 17.

$${}^m X = 1 - \exp(-{}^m X_e) \quad \text{Gl. 17}$$

Einsetzen von Gl. 15 in Gl. 17 führt zu Gl. 18, die auch als JOHNSON-MEHL-KOLMOGOROV-Gleichung bekannt ist.

$${}^m X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} v_R^3 \psi t^4\right) \quad \text{Gl. 18}$$

Die Zeit geht dabei mit der vierten Potenz ein. Der monokline Anteil konvergiert bei langen Zeiten gegen eins.

2.4.3.3 JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV-Modell

AVRAMI erweiterte die JOHNSON-MEHL-KOLMOGOROV-Funktion für den Fall, dass eine bestimmte Anzahl von Transformationskeimen ${}^m N_0$ in einem Volumen vorliegt und diese im Laufe der Reaktion „verbraucht“ werden, wie es in Gl. 19 gezeigt ist. In diesem Fall ist ψ nicht mehr konstant [55].

$${}^m N = {}^m N_0 \exp(-\upsilon t) \quad \text{Gl. 19}$$

Der Faktor υ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der an einem beliebigen Ort ein Keim verbraucht wird. Nach AVRAMI bilden sich bei den meisten Festkörpertransformationen Keime

nur an bevorzugten Orten. Darum handelt es sich um eine heterogene Phasentransformation [56]. Die Keimbildungsrate ψ in Abhängigkeit von der Zeit ist durch Gl. 20 gegeben:

$$\psi = -\frac{d^m N}{dt} = {}^m N_0 \upsilon \exp(-\upsilon t) = {}^m N \upsilon. \quad \text{Gl. 20}$$

Für sehr kleine υ ist die Anzahl der Transformationskeime durch Gl. 21 näherungsweise gegeben:

$${}^m N \approx {}^m N_0 (1 - \upsilon t) \quad \text{Gl. 21}$$

Daraus resultiert die volumenbezogene Keimbildungsrate

$$\psi = -\frac{d^m N}{dt} = {}^m N_0 \upsilon. \quad \text{Gl. 22}$$

Für kleine υ ist die Keimbildungsrate ψ wie in der JOHNSON-MEHL-KOLMOGOROV-Gleichung konstant, da ${}^m N_0$ sowie υ Konstanten sind. In diesem Fall erhält man wieder Gl. 18 mit der Zeit t in der vierten Potenz. Wird υ sehr groß, d. h. die Anzahl neuer stabiler Keime sinkt, dann ergibt sich Gl. 23, wo die Zeit in der dritten Potenz eingeht.

$${}^m X = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi {}^m N_0 v_R^3 t^3\right) \quad \text{Gl. 23}$$

Für mittlere Werte von υ ist der Exponent zwischen 3 und 4 und darum schlug AVRAMI eine allgemeine Gleichung (Gl. 24) vor, die weiterführend als JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV- oder JMAK-Gleichung bezeichnet wird:

$${}^m X = 1 - \exp(-kt)^n \quad \text{Gl. 24}$$

In Gl. 24 ist k die Transformationskonstante, die von der Keimbildungsrate und vom Keimwachstum abhängt. Der Avrami-Exponent n korrespondiert mit υ bzw. mit der zeitlichen Veränderung der Keimbildungsrate (gesättigt, konstant oder abnehmend) und mit der Dimensionalität des Keimwachstums. Ein Avrami-Exponent zwischen 3 und 4 ist nur möglich, wenn die Keimbildung statistisch gemittelt im gesamten Volumen stattfindet. Bei einer Keimbildung an besonderen Positionen, z. B. Korngrenzen, oder bei Wachstumsprozessen, die nicht dreidimensional verlaufen, ist der Avrami-Exponent kleiner als drei, wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird.

Das AVRAMI-Modell geht von einem Sättigungswert von eins aus. Bei vielen Phasenumwandlungen in Festkörpern liegt die Sättigungsgrenze deutlich unter eins. In diesem Fall besteht die Möglichkeit die JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV-Gleichung mit einem zusätzlichen Faktor s für den Sättigungswert wie in Gl. 25 zu modifizieren:

$${}^m X = s(1 - \exp(-kt)^n) \quad \text{Gl. 25}$$

Gl. 25 wird vor allen dann verwendet, wenn die Keimbildungs- und Wachstumsparameter wie Keimbildungsrate Ψ sowie das Volumen oder die geometrischen Dimensionen der gebildeten Keime, wie sie in Gl. 18 und Gl. 25 angegeben sind, sich nicht aus den experimentellen Untersuchungen ableiten lassen. In diesen Fällen wird ${}^m X$ durch eine physikalische Messmethode (XRD, Raman-Spektroskopie) bestimmt und über die Zeit t aufgetragen. Die Bestimmung der Koeffizienten aus der JMAK-Gleichung erfolgt dann durch doppeltes Logarithmieren und einem „Linearisieren“ von Gl. 25 ohne Einbeziehung des Sättigungsparameters s . Daraus ergibt sich Gl. 26, wobei der Anstieg der Geraden dem Exponenten n entspricht. Der Schnittpunkt mit der Ordinate, dividiert durch n , ergibt $\ln k$.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{(1-{}^m X)}\right)\right) = n \cdot \ln k + n \cdot \ln t \quad \text{Gl. 26}$$

Da die Extrapolation der Geraden auf die Ordinate ($\ln t = 0$) sehr weit sein kann, treten dabei auch große Fehler in der Bestimmung von $\ln k$ auf. Eine bessere Möglichkeit bietet eine nichtlineare Regression, bei dem die Koeffizienten der JMAK-Funktion simultan angepasst werden.

Der JMAK-Exponent n gibt einen theoretisch-mathematischen Hinweis auf den Mechanismus der Reaktion, insbesondere über die geometrische Ordnung während der Phasentransformation [57]. In Tabelle 2 sind mögliche Werte für n in Abhängigkeit der Dimensionalität und des Reaktionsmechanismus aufgeführt. Zuverlässigere Aussagen zum Mechanismus erhält man aber mit weiteren tiefenauflösenden oder bildgebenden, voneinander unabhängigen Methoden.

Tabelle 2: Werte für n in Abhängigkeit von der Dimensionalität und vom Mechanismus der Phasentransformation; nach [57]

Dimensionalität (Raumrichtung der Transformation)	Keimbildung	grenzflächen- kontrollierte Transformation	diffusions- kontrollierte Transformation
3	site saturation	3	1,5
	konstant	4	2,5
	abnehmend	3-4	1,5-2,5
2	frühe Sättigung	2	1
	konstant	3	2
	abnehmend	2-3	1-2
1	frühe Sättigung	1	0,5
	konstant	2	1,5
	abnehmend	1-2	0,5-1,5

2.4.4 Messung und Bewertung der kinetischen Prozesse

Die hydrothermale Alterung von tetragonal stabilisiertem Zirkonoxid als Prozess einer Phasentransformation soll im Zusammenhang mit einer Degradation bestimmter Eigenschaften (Festigkeit, Härte, Langzeitbeständigkeit) bewertet werden. Als Grundlage der Bewertung dienen Messungen der sich zeitlich verändernden Materialeigenschaften in Abhängigkeit von einwirkenden Medien bzw. Beanspruchungen. Bei medizinischen Systemen können diese Messungen im Labor (*in vitro* = „im Glase“) oder im Organismus (*in vivo* = „im Lebendigen“) durchgeführt werden. In-vitro-Tests sind meistens idealisierte Experimente, die den Bedingungen im Organismus nachempfunden sind.

Bei der Messung und Bewertung der Phasentransformation in einer Y-TZP Keramik, die in der Gelenkendoprothetik eingesetzt wird, sind In-vivo-Studien nur schwer bzw. nicht ohne erhebliche Beeinträchtigung des Patienten durchzuführen. Deshalb wird in der Biomaterialforschung häufig auf In-vitro-Experimente zurückgegriffen [58]. Entscheidend dabei ist, inwiefern die Bedingungen des biologischen Systems experimentell nachgebildet werden.

Als Beispiel für eine gute Nachahmung wäre der Hüftsimatortest in simuliertem Körperfluid zu nennen. Alterungsexperimente im „Zeitraffer-Verfahren“ bei erhöhter Temperatur können allerdings nicht in körperähnlichem Serum durchgeführt werden, da das Eiweiß bei Temperaturen > 70 °C degeneriert.

In-vivo-Studien

In-vitro-Tests haben jedoch den Nachteil, dass sie die realen Bedingungen im Organismus nur unvollständig nachbilden, weshalb sie nur bedingt oder gar nicht mit In-vivo-Studien verglichen werden können. Diese sind zwar vertrauenswürdiger, aber aufgrund der schwierigen Durchführung von In-vivo-Studien können meist trotz langer Untersuchungszeiten nur wenige Daten erhoben werden. Auch die Bedingungen, unter denen das Implantat meistens einige Jahre beansprucht wird, sind nicht vollständig bekannt und reproduzierbar.

Eine Möglichkeit, die hydrothermale Alterung von Hüftgelenksköpfen aus 3Y-TZP In-vivo zu prüfen, bieten sogenannte Explantate. Diese künstlichen Femurköpfe wurden aufgrund einer Revisionsoperation entfernt und durch ein neues Gelenk ersetzt. An den Explantaten wird der monokline Gehalt gemessen und in Beziehung zur Implantationszeit gesetzt. In Abb. 9 sind bisher veröffentlichte In-vivo-Studien zur Alterung von Y-TZP-Implantaten zusammenfassend dargestellt. Eine erste Langzeitsimulation von CHEVALIER et. al [59] auf der Basis von umfangreichen In-vitro-Tests ist dem Bild farbig hinterlegt.

In Abb. 9 ist zu erkennen, dass die In-vivo gemessenen monoklinen Gehalte der Explantate stark um das In-vitro ermittelte Vorhersageband streuen. Diese Studien wurden an explan-

tierten Hüftköpfen verschiedener Hersteller durchgeführt. Da die Materialeigenschaften unter den Fabrikaten unterschiedlich sind, kann das aus In-vitro-Daten gewonnene Vorhersageband in Abb. 9 nur für ein und das gleiche Material angewendet werden. Weiterhin ist nicht bekannt, wie hoch der monokline Phasengehalt bei der Implantation war.

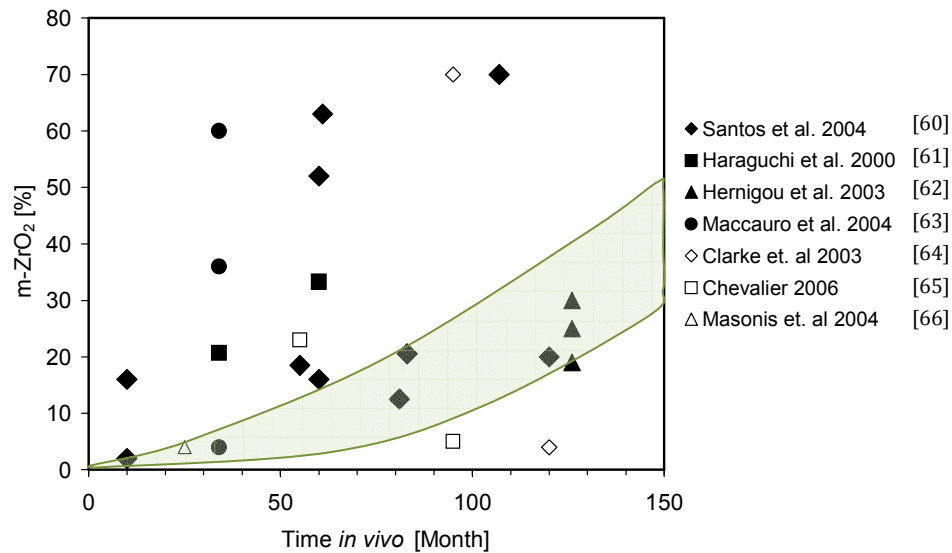


Abb. 9: Gehalt der monoklinen Phase an der Oberfläche von explantierten Hüftköpfen in Abhängigkeit von der Implantationszeit; nach [60-66]; Blau hinterlegt: In-vitro-Langzeitsimulation nach CHEVALIER et al [59]

Zusätzliche Unsicherheiten resultieren aus den sehr verschiedenen Bedingungen, die In-vivo und bei den In-vitro-Tests herrschen. Die mechanisch-tribologische Beanspruchung In-vivo kann den Alterungsprozess beschleunigen oder hemmen, je nachdem, wie das Gelenk mechanisch beansprucht wurde. Es ist also notwendig, Alterung und Verschleiß als gekoppelte Prozesse zu betrachten, wobei die Testbedingungen den realen Bedingungen möglichst nahe sein sollen. In dieser Arbeit werden drei Explantate hinsichtlich ihres monoklinen Gehaltes untersucht und mit den Berechnungen der Langzeitsimulationen verglichen.

In-vitro-Tests

In-vitro-Tests haben den Vorteil, dass die Experimente gegenüber den realen Prozessen im biologischen System bei etwas erhöhter Temperatur beschleunigt durchgeführt werden können, was insbesondere bei der Abschätzung der Langzeitstabilität von Bedeutung ist [67, 68]. Laborexperimente können außerdem so angepasst werden, dass eine bestimmte physikalische Messmethode exakter angewendet werden kann als bei In-vivo-Studien, um so komplizierte Mechanismen zu untersuchen. Dazu werden häufig die Probengeometrien an die Messanforderungen angepasst.

Die Untersuchung der hydrothermalen Alterung von 3Y-TZP oder 3Y-TZP-Al₂O₃-Dispersionskeramiken wird überwiegend in Wasser bzw. in Wasserdampf bei Temperaturen von 80 °C bis 250 °C durchgeführt. Die Durchführung der Tests in biologischem Serum ist aus oben genannten Gründen nicht möglich.

In diesem Temperaturbereich zeigt die Transformationskonstante, als Maß für die Geschwindigkeit der isothermen Phasentransformation, eine starke Temperaturabhängigkeit und genügt im Allgemeinen der ARRHENIUS-Beziehung (Gl. 9). In Abb. 10 ist die Vorgehensweise zur Bestimmung der kinetischen Konstanten aus beschleunigten Alterungstests von CHEVALIER et. al [69] an 3Y-TZP dargestellt.

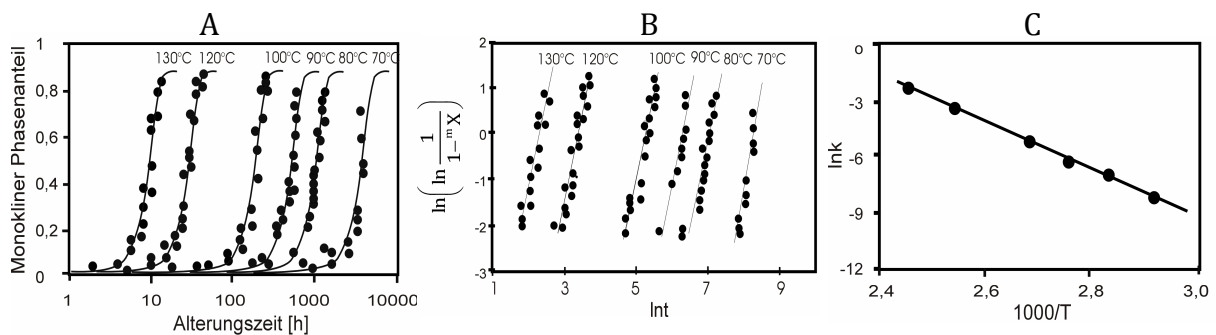


Abb. 10: Isotherme Transformationskurven (A), JMAK-Plot zur Bestimmung der Parameter n und $\ln k$ (B), der ARRHENIUS-Plot zur Bestimmung von Q und k_0 ; nach [69]

Die monoklinen Phasenanteile mX wurden mit XRD bestimmt. Die Transformationskurven in Abb. 10A wurden nicht gefittet, sondern die doppelt logarithmierte Form der JMAK-Gleichung (Gl. 26) verwendet. In Abb. 10B sind die linearen Auftragungen nach Gl. 26 dargestellt. Der Anstieg der Geraden ist der AVRAMI-Exponent n . Die logarithmierten Transformationskonstanten $\ln k$ wurden aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate ermittelt und gegen $1/T$ im Arrhenius-Plot (Abb. 10C) aufgetragen. Der Anstieg der Geraden im ARRHENIUS-Plot ist der Quotient aus der Aktivierungsenergie E_a und der allgemeinen Gaskonstante R . Die berechnete Aktivierungsenergie nach Abb. 10 beträgt 106 kJ/mol.

In Tabelle 3 sind die aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergien für die hydrothermale Alterung von reinem TZP und TZP-Al₂O₃-Dispersionskeramiken zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Temperaturbereich, in dem die Transformationskonstanten bestimmt wurden, ist in der untersten Zeile von Tabelle 3 auffällig. Der angegebene Temperaturbereich liegt oberhalb der von TSUBAKINO [70] ermittelten „Nasentemperatur“ von 400 °C. Es wurde also ein völlig anderer Mechanismus untersucht.

Tabelle 3: Aktivierungsenergien für die hydrothermale Alterung von reinem Y-TZP und TZP-Al₂O₃-Dispersionskeramiken

Material	Temperatur-Bereich	Aktivierungs-energie E _a	Avrami-Exponent n	Quelle
3Y-TZP	70 °C–134 °C Wasserdampf	106 kJ/mol	3,6	[69]
Y-TZP (Sinterung 1600 °C)				
2 mol-% Y ₂ O ₃	83 °C–120 °C	72,8 kJ/mol	1,1	[46]
3 mol-% Y ₂ O ₃	Wasser	76,2 kJ/mol		
4 mol-% Y ₂ O ₃		83,7 kJ/mol		
Sc ₂ O ₃ -TZP				
4 mol-% Sc ₂ O ₃	110 °C–180 °C Wasserdampf	91,4 kJ/mol		[71]
4,5 mol-% Sc ₂ O ₃		89,1 kJ/mol		
5 mol-% Sc ₂ O ₃		90,4 kJ/mol		
6 mol-% Sc ₂ O ₃		84,3 kJ/mol		
80 ma.-% 3Y-TZP 20 ma.-% Al ₂ O ₃	70 °C–134 °C Wasserdampf	96,5 kJ/mol	1,53	[72]
83 vol.-% Al ₂ O ₃ , 17 vol.-% 1,3Y-TZP	90 °C–142 °C Wasserdampf	108 kJ/mol	0,78	[73]
3Y-TZP-Nano-Pulver	430 °C–800 °C Luft	401 kJ/mol		[74]

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die hydrothermale Beständigkeit von Y-TZP-Keramik ist die Korngröße bzw. die Sintertemperatur. Je kleiner die Korngröße in der gesinterten Keramik ist, desto langsamer vollzieht sich die hydrothermale Alterung [68, 75, 76]. Der Grund dafür ist, dass

- die freie Oberflächenenthalpie der tetragonalen Phase diese gegenüber der monoklinen Phase stabilisiert [77],
- der Anteil der kubischen Phase abnimmt und dadurch die Verteilung des Stabilisators homogener wird [78] und
- Spannungskonzentrationen, die auf den anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizient zurückgehen, minimiert werden [79].

2.4.5 Hydrothermale Stabilität von Y-TZP-Al₂O₃-Dispersionskeramik

Dispersionskeramiken aus Y-TZP und Al₂O₃ weisen gegenüber reinem Y-TZP eine höhere hydrothermale Stabilität auf. Je höher der Al₂O₃-Anteil im Y-TZP, desto höher die Alterungsresistenz [80]. Demzufolge ist die Alterungsresistenz beim ZTA höher als beim ATZ.

Die t-m-Phasentransformation ist verlangsamt, weil ein Verdünnungseffekt einsetzt, wodurch die umwandelbare tetragonale Phase reduziert wird. Nach dieser Regel würde die t-m-Transformationsrate linear mit steigendem Al₂O₃-Gehalt fallen. Beobachtungen zeigen jedoch, dass dieses Verhalten nicht linear verläuft. ZTA Keramik mit 25 ma.-% 3Y-TZP zeigt bei 134 °C keine hydrothermale Alterung mehr [81]. ZTA mit 25 ma.-% 1,3Y-TZP hat gegen-

über der vorgenannten Zusammensetzung eine höhere Festigkeit, zeigt aber eine deutliche hydrothermale Alterung unter Wasserdampf-atmosphäre bei 134 °C [73].

Es ist demnach entscheidend, wie hoch der Stabilisatorgehalt in der TZP-Phase ist und ob sich die tetragonalen Körner berühren, d. h. ob eine Perkolation in der tetragonalen Phase vorliegt. Die Perkulationsgrenze wird mit ca. 16 vol.-% TZP angegeben [82]. Ist die Perkulationsgrenze unterschritten, kann sich die Phasentransformation nicht über ein Grenzflächen-kontrolliertes Wachstum in der Keramik fortpflanzen. Die hydrothermale Alterung kann theoretisch auch unterhalb der Perkulationsgrenze stattfinden, wenn durch die Transformation oberflächennaher Körner Mikrorisse entstehen, durch die Wasser weiter in das Gefüge eindringen und neue tetragonale Körner erreichen kann.

ATZ-Keramik mit 80 ma.-% 3Y-TZP und 20 ma.-% Al₂O₃ hat gegenüber reinem 3Y-TZP eine deutlich höhere Alterungsresistenz. Darum besitzt dieses Material ein hohes Anwendungspotenzial in der Gelenkendoprothetik [33, 83]. Eine belastbare Langzeitmodellierung der hydrothermalen Alterung der ATZ-Keramik ist die Grundlage für den erfolgreichen Einsatz und soll in dieser Arbeit erstellt werden.

2.4.6 Tiefenauflösende Messung der monoklinen Phase

Streng betrachtet sind die Messergebnisse und damit die Bestimmung der kinetischen Konstanten abhängig von der Methode, die zur Bestimmung des monoklinen Anteils verwendet wurde. Die hydrothermal induzierte Phasentransformation beginnt an der Oberfläche und setzt sich „gradiert“ in den Werkstoff fort. Darum ist der monokline Anteil zu einer bestimmten Zeit immer abhängig vom Tiefenaufklärungsvermögen der verwendeten Messmethode. In Abb. 11 sind gebräuchliche Messmethoden für die Untersuchung der hydrothermalen t-m-Transformation dargestellt.

Außer XRD und der Raman-Spektroskopie sind alle Verfahren nur oberflächensensitiv und besitzen keine exakte Tiefeninformation. Die Raman-Spektroskopie wird aufgrund ihrer einfachen Handhabung und hervorragenden lateralen Auflösung (< 1 µm) immer häufiger für die Phasenanalyse in TZP-Systemen eingesetzt. Die Informationstiefe der Raman-Spektroskopie beträgt nach PEZZOTTI [85] in Ce-TZP/Al₂O₃-Kompositen ca. 13 µm. Besondere Aufmerksamkeit sollte daher beim Vergleich von XRD- und Raman-Messdaten gelten. Bei XRD-Messdaten muss die Strahlungsart angegeben werden (Cu, Co, Mo...), da diese einen erheblichen Einfluss auf die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Material hat. Um das Fortschreiten der Phasentransformation richtig zu beschreiben, sind tiefenauflösende Methoden und Modelle notwendig.

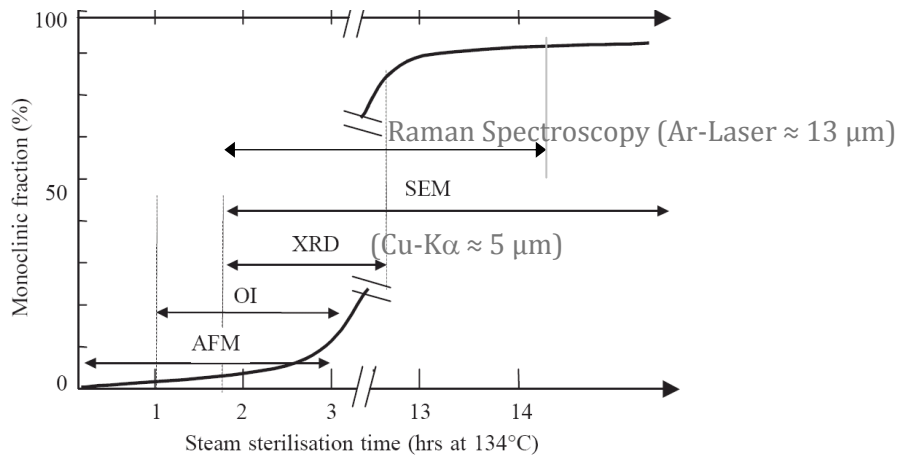


Abb. 11: Methoden zur Messung des monoklinen Phasenanteils in TZP und TZP-Al₂O₃-Dispersionskeramiken mit entsprechenden Informationstiefen; nach [84]

Mit beiden Methoden, Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie, sind tiefenaufgelöste Messungen möglich. Bei der Röntgenbeugung erreicht man dies durch sehr kleine Einfallswinkel des Primärstrahls auf die Probe und spricht deshalb von der Röntgenbeugung im streifenden Einfall (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD). Bei der konfokalen Raman-Spektroskopie wird die Tiefenauflösung durch die Fokussierung des Anregungslasers auf die zu untersuchende Tiefe erreicht, wie in Abb. 12 dargestellt ist. Der Messfleck (Laserdurchmesser) bei der Mikro-Raman-Spektroskopie liegt unter 1 μm . Darum lassen sich Tiefenprofile auch durch punktuelle Scans an Querschliffen ermitteln. Die Tiefenauflösung liegt bei der GIXRD Technik bei ca. 80 nm und bei der Konfokalen Raman-Spektroskopie bei 1-2 μm [86].

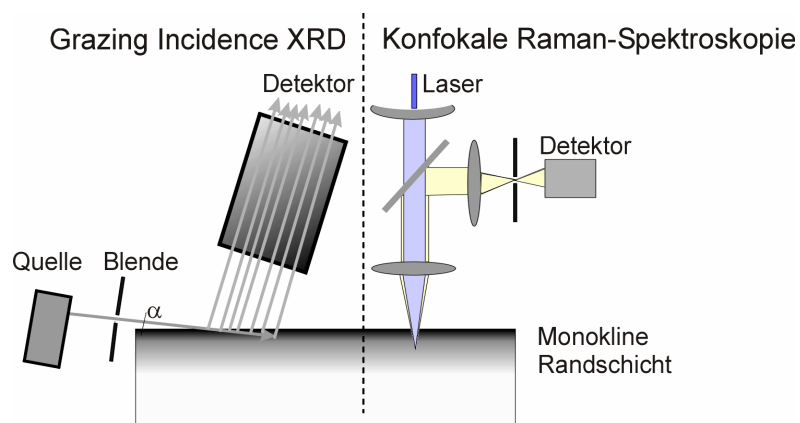


Abb. 12: Schematische Darstellung der Messprinzipien von GIXRD und konfokaler Ramanspektroskopie

Eine neue Technik ist die Nahfeld-Raman-Spektroskopie, ein Äquivalent zur Röntgenreflektometrie, bei der sehr dünne Oberflächenschichten mittels eines evaneszenten Feldes untersucht werden können.

Tiefenaufgelöste Untersuchungen der LTD in TZP-Keramiken sind zuletzt von CATANI-LORENTE et al. [87] mit GIXRD und von MUÑOZ-TABARES et al. [88] mit Raman-Spektroskopie durchgeführt worden. Diese sind in Abb. 13 dargestellt.

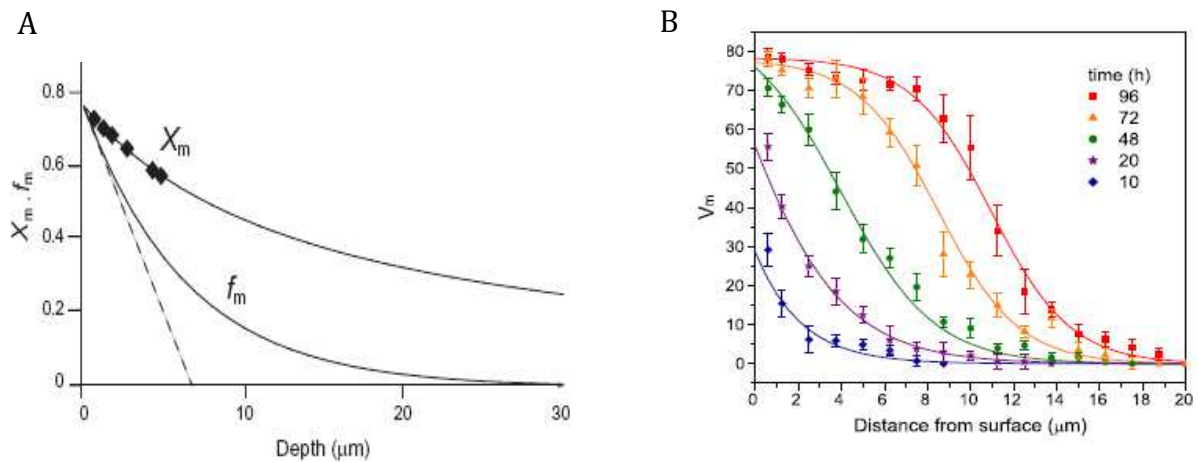


Abb. 13: Darstellung des monoklinen Tiefenprofils: Berechnung aus GIXRD-Daten nach [87] (A); Messungen an Querschliffen mit Mikro-Raman nach [88] (B)

In Abb. 13A wurden Messungen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln mittels GIXRD an einer 168 h gealterten 3Y-TZP Probe durchgeführt. Der gemessene monokline Anteil (dargestellt als X_m) wurde über eine inverse Laplace-Transformation in die wahren monoklinen Gehalte (dargestellt als f_m) in einer entsprechenden Tiefe umgerechnet. Dabei wurde der Algorithmus nach GREMILLARD [89] verwendet. Die Eindringtiefe von Cu-K α -Strahlung in 3Y-TZP ist effektiv auf ca. 15 μm begrenzt, bei Reflexionsverfahren demnach auf eine Informationstiefe von 7,5 μm limitiert. Die Extrapolation der Exponentialfunktion bis auf eine Tiefe von 30 μm ist demnach sehr unsicher.

In Abb. 13B wurden Querschliffe von gealterten Proben mit Raman-Spektroskopie punktweise von der Oberfläche zum Volumen hin gescannt. Dabei geht der monokline Gehalt (dargestellt als V_m) bei etwa 20 μm Tiefe gegen null. Zu diesem Ergebnis kommen beide Autoren. Es treten jedoch erhebliche quantitative Unterschiede zwischen A und B innerhalb der Kurvenverläufe auf.

2.5 Tribologie

Durch die tribologische Beanspruchung verändern sich die Oberflächen der Werkstoffe und damit die Systeme, in denen diese eine Aufgabe erfüllen. Die Lebensdauer dieser Systeme

wird durch die tribologische Beanspruchung maßgeblich beeinflusst. Dementsprechend wird der Tribologie eine erhebliche ökonomische Bedeutung beigemessen. In der Medizintechnik, speziell in der Gelenkendoprothetik, spielt auch ein sozialer, humanistischer Gesichtspunkt eine Rolle.

Tribologie schließt die Begriffe Reibung und Verschleiß ein, zwei Mechanismen, die eine (chemische, kristallographische, morphologische) Oberflächenveränderung und einen Oberflächenabtrag bewirken. Die abgetragenen Verschleißpartikel können das System verlassen oder darin verbleiben. Beim Verbleib der Verschleißpartikel im System wird aus dem Zweikörperverschleiß ein Dreikörperverschleiß, der zu desaströsen Systemausfällen führen kann. Ausgetragene Verschleißpartikel dagegen können in der Hüftendoprothetik eine sogenannte aseptische Lockerung verursachen [90], eine nicht entzündliche Reaktion der Osteoblasten, die zum Knochenabbau rund um das künstliche Gelenk führt.

In der Tribologie interagiert eine Vielzahl von Parametern miteinander, weshalb man von einem tribologischen Beanspruchungskollektiv spricht. In Abb. 14 ist ein Beanspruchungskollektiv schematisch dargestellt. Es beinhaltet die Eingangsgrößen, die variiert werden können, die Interaktionsgrößen, die vorgegeben sind oder sich aus den Eingangsgrößen ergeben, und die Ausgabegrößen, die zur Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften gemessen werden. Zusätzlich können in die Ausgabegrößen auch Materialcharakteristische Größen wie die Morphologie, die Mikrohärtigkeit und die chemische und kristallographische Zusammensetzung der Verschleißoberfläche eingehen.

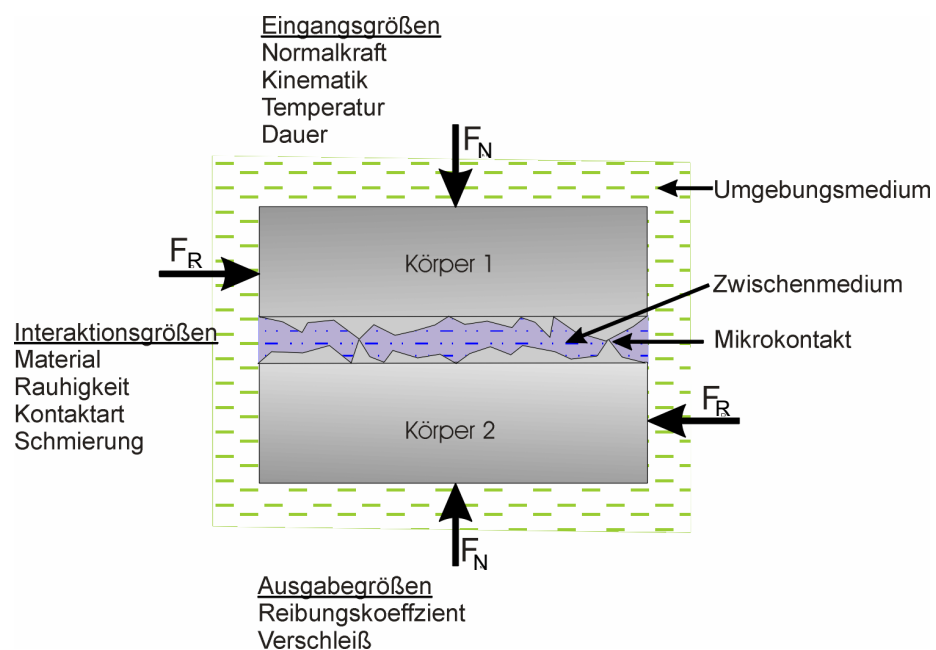


Abb. 14: Tribologisches Beanspruchungskollektiv. F_N : Normalkraft; F_R : Reibkraft

Die Kontaktart ist abhängig von der Normalkraft F_N , der dynamischen Viskosität η und der Relativgeschwindigkeit v , die beide Körper zueinander haben. Man unterscheidet daher bei Vorhandensein eines flüssigen Zwischenmediums drei Kontaktmechanismen:

- I Trockenreibung – die Reibkörper befinden sich in direktem Kontakt ohne Vorhandensein einer Zwischenschmierschicht.
- II Mischreibung – es existiert eine an manchen Stellen unterbrochene Zwischenschmierschicht. Die Körper berühren sich an Mikrokontakten.
- III Hydrodynamische Reibung – die Reibkörper sind vollständig durch ein Zwischenmedium getrennt, was nur bei sehr hohen Geschwindigkeiten auftritt (hydrodynamischer Schmierkeil in Lagern).

Der Zusammenhang zwischen Reibungskoeffizient und Kontaktmechanismus (Kontaktart) wird in Form der Stribeck-Kurve in Abb. 15 dargestellt.

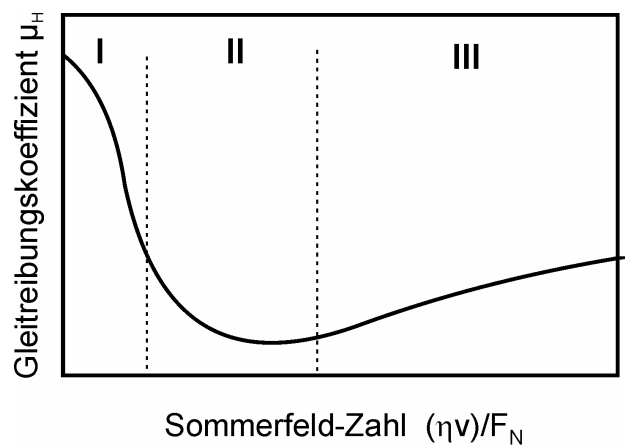


Abb. 15: Schematische Stribeck-Kurve mit den drei Kontaktarten Trockenreibung (I), Mischreibung (II) und hydrodynamische Reibung (III)

2.5.1 Hertzscher Kontakt

Werden zwei Körper mit einer Kraft F_N aufeinander gepresst, deformieren sich beide Körper am Berührungspunkt elastisch. Daher ergibt sich effektiv eine Kontaktfläche. Die Größe der Fläche hängt vom Krümmungsradius der sich berührenden Körper, von deren elastischen Eigenschaften und der Normalkraft F_N ab. Die Kraft F_N bewirkt also eine Flächenpressung, die nach HEINRICH HERTZ „Hertzsche Pressung“ genannt wird [91]. Die Kontaktfläche ist im Fall sich berührender Kugeln ein Kreis. Der Durchmesser a der Kontaktfläche ergibt sich aus dem maximalen Druck in der Kontaktfläche p_{\max} , dem effektiven Radius R_{eff} und dem effektiven E-Modul E_{eff} der sich berührenden Körper.

$$a = \frac{\pi \cdot p_{\max} \cdot R_{\text{eff}}}{2E_{\text{eff}}} \quad \text{Gl. 27}$$

Die maximale Flächenpressung p_{\max} in der Mitte der Druckfläche wird nach Gl. 28 berechnet.

$$p_{\max} = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot F_N E_{\text{eff}}^2}{R_{\text{eff}}^2 (1 - \nu^2)^2}} \quad \text{Gl. 28}$$

ν ist die Poissonzahl. Der effektive Radius wird nach Gl. 29 und der effektive E-Modul nach Gl. 30 berechnet.

$$R_{\text{eff}} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad \text{Gl. 29}$$

und

$$E_{\text{eff}} = 2 \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \quad \text{Gl. 30}$$

Dabei sind R_1 , R_2 , E_1 und E_2 die Radien bzw. die E-Moduln der sich berührenden kugelförmigen Körper. In Abb. 16 ist das vereinfachte Modell sich berührender Kugeln dargestellt.

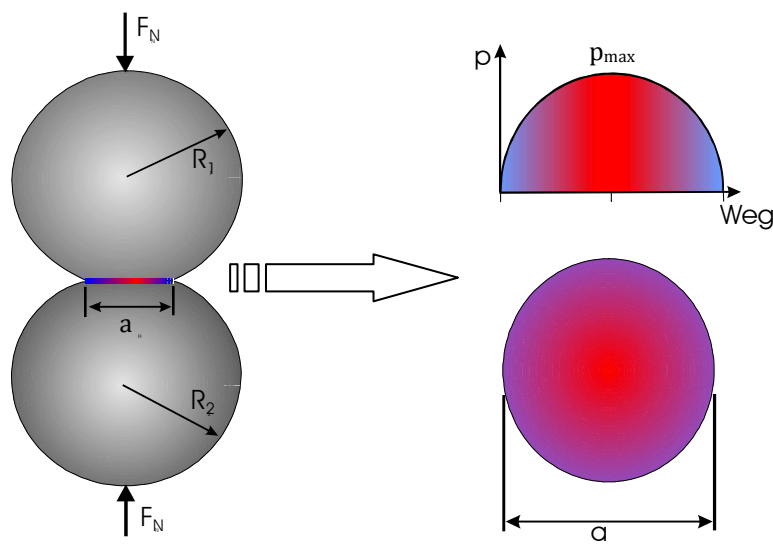


Abb. 16: Hertz'sche Flächenpressung am Beispiel sich berührender Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 ;
(Blau: niedriger Druck, Rot: hoher Druck)

Die Hertz'sche Theorie gilt nur, wenn die Körper im Vergleich zur Kontaktfläche sehr groß sind und die Kontaktverformung rein elastisch ist. Dadurch nähern sich die Körper aneinander an. Die laterale Annäherung f ist durch Gl. 31 gegeben.

$$f = \frac{\pi \cdot a \cdot p_{\max}}{2E_{\text{eff}}} \quad \text{Gl. 31}$$

Die maximale Schubspannung τ_{\max} beträgt ca. $0,3 \cdot p_{\max}$. Das Maximum der Schubspannung liegt unterhalb der Oberfläche bei einer Tiefe von ca. $0,4a$.

2.5.2 Verschleißmechanismen

Man unterscheidet prinzipiell die vier Verschleißmechanismen: Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktion. Unter adhäsivem Verschleiß versteht man das Aneinanderhaften zweier Gleitpartner während einer tribologischen Beanspruchung. Die Ursachen für diese Wechselwirkung können elektrostatische Anziehungskräfte, Van-der-Waals-Kräfte oder chemische Bindungen sein. Adhäsion entsteht bei hohen Flächenpressungen und ist mit einer Temperaturerhöhung verbunden. Beim Lösen der adhäsiven Verbindung kann es zum Ausbruch von Körnern aus der Oberfläche kommen, die dann abrasiv wirken können.

Abrasion entsteht, wenn ein Körper höherer Festigkeit bzw. Härte auf einen weicheren Körper einwirkt. Harte Rauheitshügel bzw. harte Teilchen, die beim Verschleiß entstehen oder von außen in das System eingetragen werden (Dreikörperverschleiß), tragen ebenso zum abrasiven Verschleiß bei. Beim abrasiven Verschleiß können die Oberfläche umgeformt oder Teilchen abgetrennt werden.

Die Oberflächenzerrüttung ist eine Folge der Ermüdung von Oberflächenschichten aufgrund alternierender oder oszillierender Beanspruchung. Meistens kommt es dabei zu einer Delamination von Oberflächenschichten.

Tribochemische Reaktionen können zwischen Grund- und Gegenkörper oder unter Einbeziehung eines Zwischenmediums bzw. der Umgebungsatmosphäre auftreten. Bei Reibung unter oxidierender Atmosphäre tritt sehr häufig eine Tribooxidation auf, die besonders bei Metallen zu harten, spröden Oberflächen führt [92], aber auch bei nichtoxidischen Keramiken auftritt [93]. Sehr häufig reagieren die Gleitkörper mit dem Zwischenmedium (z. B. Wasser) und bilden an der Oberfläche OH-Gruppen, die zwar den Reibungskoeffizienten senken, aber zu erhöhtem Verschleiß führen können [94, 95].

Verschleißuntersuchungen an Biokeramik werden meistens mit bovinem Serum (*bovin* = vom Rinde stammend) als Zwischenmedium durchgeführt. Dabei treten häufig tribochemische Reaktionen mit der Keramik auf, was zu braunen Verfärbungen auf den Oberflächen führt.

Weiterhin unterscheidet man harten und weichen Verschleiß. Der Übergang von weichem zu hartem Verschleiß ist abhängig von der Normallast, der Härte des Materials, der Beanspruchungsdauer, der Gleitgeschwindigkeit und der Art des umgebenden Mediums. Innerhalb des Übergangs tritt ein Anstieg der Verschleißrate um mehrere Größenordnungen auf,

denn der harte Verschleiß ist gekennzeichnet durch sprödes Versagen bzw. starke plastische Verformung der Oberfläche [96], wie es in Abb. 17 dargestellt ist.

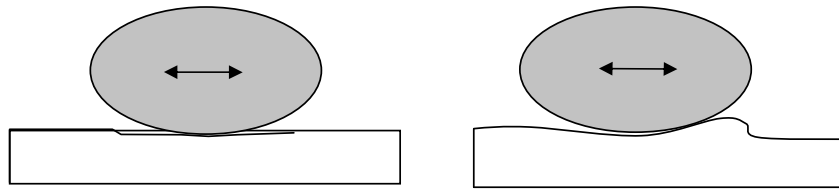


Abb. 17: Schamatische Darstellung von weichem (links) und hartem Verschleiß (rechts)

2.5.3 Reibungskoeffizient und spezifischer Verschleiß

Charakteristische Größen für die Beschreibung von tribologischen Systemen sind der Reibungskoeffizient und die spezifische Verschleißrate. Der Reibungskoeffizient ist eine dimensionslose Größe und ist formal weder von der Last noch von der Artikulationsfläche abhängig. Er beschreibt das Verhältnis von Normalkraft zu Reibungskraft und gilt nur im Bereich der Coulombschen Reibung (weiche Reibung), d. h. dort wo noch elastisches Verhalten vorliegt, und berechnet sich nach Gl. 32

$$\mu_G = \frac{F_{RG}}{F_N} \quad \mu_H = \frac{F_{RH}}{F_N} . \quad \text{Gl. 32}$$

Dabei ist μ_G der Gleitreibungskoeffizient und μ_H der Haftreibungskoeffizient, F_{RG} und F_{RH} die Gleit- bzw. die Haftreibungskraft und F_N die Normalkraft. Reibungskraft und Normalkraft stehen senkrecht zueinander (siehe Abb. 14).

Beim Übergang von weichem zu hartem Verschleiß gilt diese Beziehung nicht mehr. Vielmehr gilt dann das Fließspannungsmodell. Die Reibungskraft ist dann nicht mehr proportional zur Normalkraft, sondern proportional zur Fließspannung des weicheren Körpers [97]. Die Proportionalitätskonstante ist der Reibfaktor g , der nach Gl. 33 berechnet wird.

$$g = \frac{\tau_R}{\sigma_F} \sqrt{3} \quad \text{Gl. 33}$$

Dabei ist τ_R die Schubspannung in der Reibungsrichtung und σ_F die Fließspannung des weicheren Körpers.

Sehr oft findet man in der Literatur nur den Reibungskoeffizienten μ angegeben, obwohl eine sehr hohe Verschleißrate bzw. plastische Deformation auftritt. Zutreffender wäre die Angabe des Reibfaktors g . Bei einem Vergleich von unterschiedlich harten Materialien, die mit der gleichen Normalkraft geprüft werden und bei denen die weichere Paarung bereits

im Bereich des harten Verschleißes liegt, ist ein Vergleich der Reibungskoeffizienten nicht mehr konsistent.

Weiterhin ist der Reibungskoeffizient von der Beanspruchungsdauer, d. h. von der Oberflächenveränderung der Reibpartner während des Versuchs, abhängig. Sehr großen Einfluss auf μ haben auch die Oberflächenrauigkeit und das Zwischenmedium. Der Reibungskoeffizient kann demnach nur relativ, zwischen unterschiedlichen Materialien, bei konstanten Testbedingungen diskutiert werden.

Die spezifischen Verschleißgrößen W_m und W_v beschreiben nach Gl. 34 den gravimetrischen bzw. volumetrischen Materialverlust eines oder beider Reibpartner.

$$W_m = \frac{\Delta m}{F_N \cdot \ell}, \quad \text{bzw.} \quad W_v = \frac{\Delta V}{F_N \cdot \ell}. \quad \text{Gl. 34}$$

W_m und W_v sind die spezifische Verschleißmasse bzw. das spezifische Verschleißvolumen, Δm und ΔV sind die gemessenen Differenzen der Masse und des Volumens eines oder beider Körper. F_N ist die Normalkraft und ℓ ist der über die gesamte Zyklenzahl aufsummierte Gleitweg.

2.5.4 Verschleißtests

In Tabelle 4 sind die genormten Verschleißtests aufgeführt. Es wurde sich hierbei auf Methoden beschränkt, die zu Charakterisierung von keramischen Werkstoffen angewendet werden.

Tabelle 4: Standardisierte Verschleißprüfmethoden, ihre möglichen Kinematiken und entsprechende normative Verweise

Methoden	Reibungs-Kinematik	Norm
Pin-on-Disc (Stift-auf-Scheibe)	unidirektionale Rotation oszillierend linear	DIN EN 1071-13
Ball-on-Disc (Kugel-auf-Scheibe)	unidirektionale Rotation oszillierend linear	ISO 20808
Ring-on-Disc (Ring-auf-Scheibe)	unidirektionale Rotation oszillierend linear	DIN ISO 6474
Hüftgelenk-Simulator	sinusoidale Normalkraft Abduktion, Adduktion, Rotation	ISO/CD 14242

Der Stift-auf-Scheibe-Test ist in seiner normativen Beschreibung nur für Beschichtungen gültig, wird aber aufgrund seiner einfachen Umsetzung sehr häufig zur Reibungs- und Verschleißcharakterisierung monolithischer Keramik eingesetzt. Der Ring-auf-Scheibe-Test ist als Screeningtest für die Verschleißigenschaften von Al_2O_3 für den Einsatz in der Gelenk-

endoprothetik definiert. Die einzige allgemeingültige Vorschrift für die Verschleißprüfung monolithischer Keramik ist der Kugel-auf-Scheibe-Test.

Der Hüftgelenksimulator-Test greift auf In-vivo gemessene Belastungsdaten und Kinematik zurück. Es ist zwar der realitätsnaheste, aber auch der teuerste Verschleißtest für Biokeramiken.

Häufig können standardisierte Verschleißtests nicht angewendet werden, weil sie nicht das Beanspruchungskollektiv simulieren, welches auf das Bauteil im Einsatz einwirkt. Darum werden meistens die Zwischenmedien angepasst. Verschleißpaarungen für die Medizintechnik werden darum mit bovinem Serum als Zwischenmedium getestet.

Weiterhin kann die Geometrie der Verschleißpaarung so angepasst werden, dass die Anwendung einer gewünschten Messmethode möglich wird. In dieser Arbeit sollen Untersuchungen an möglichst großen Verschleißspuren durchgeführt werden. Die Anpassung eines standardisierten Verschleißtests an die speziellen Erfordernisse wird in Kapitel 4.6 beschrieben.

3 Probenherstellung

3.1 Allgemeiner Herstellungsprozess

Für die Herstellung der ATZ-Proben wurde das keramische Pulver TZ-3Y-20A der Tosoh Corporation (Tosoh Ltd., Japan) bestehend aus 80 ma.-% 3Y-TZP und 20 ma.-% α -Al₂O₃ verwendet. Die 3Y-TZP Keramik wurde mit dem pressfähigen Granulat TZ-3Y-E (Tosoh Ltd., Japan) hergestellt. Weiterhin wurden Probekörper aus 8YSZ (TZ-8Y-E, Tosoh, Japan) und aus α -Al₂O₃ (Sumitomo, Japan) gefertigt. Die Pulver wurden mittels Sprühtrocknung in pressfähige Granulate überführt.

Die Granulate wurden bei 200 MPa kalt-isostatisch gepresst und mittels CNC-Maschinen auf die gewünschte Geometrie gefräst. Anschließend wurden die endkonturnahen Grünkörper bei 1420 °C vorgesintert. Die Vorgesinterte ATZ-Keramik weist eine relative Dichte von $\approx 98,5$ % auf. Durch heiß-isostatisches Pressen (HIP) steigt die relative Dichte auf 99,5 % der theoretischen Dichte an.

Die biaxiale Festigkeit der ATZ-Keramik nach dem HIP Prozess liegt bei 1160 MPa. Die Bruchzähigkeit beträgt 7,8 MPa·m^{1/2}. Die 3Y-TZP-Keramik weist eine Festigkeit von ≈ 1100 MPa und eine Bruchzähigkeit von 7,4 MPa·m^{1/2} auf.

Nach dem HIP-Prozess bleibt die Keramik aufgrund einer sehr geringen Sauerstoff-Unterstöchiometrie dunkel gefärbt und musste darum für zwei Stunden bei 1100 °C weißgeglüht werden. An das Weißglühen schloss sich die Oberflächenbearbeitung durch Schleifen, Läppen und Polieren an. Die Oberflächenbearbeitung führt zur Erhöhung der Eigenspannungszustände in der oberflächennahen Schicht und zu Rückständen von Schleifmittel. Darum wird die Keramik bei Temperaturen 1000 °C spannungsarm gegläht und thermisch gereinigt.

3.2 Probekörpergeometrie

Für die verschiedenen Experimente waren Probekörper von unterschiedlicher Geometrie erforderlich. Im Folgenden sind die Probekörpergeometrien beschrieben.

Proben für die hydrothermalen Alterungstests

Für die hydrothermalen Alterungstests wurden Scheiben mit 20 mm Durchmesser und 2 mm Dicke hergestellt, wie sie in Abb. 18 dargestellt sind.

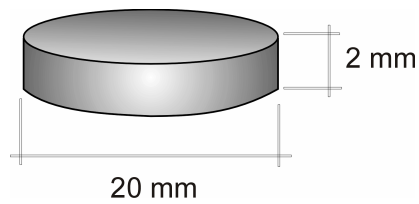


Abb. 18: Probekörper für die Untersuchung der hydrothermalen Alterung.

Die so hergestellten Scheiben wurden im Weiteren für die GIXRD, NRA, Knoop-Mikrohärte und FESEM Untersuchungen verwendet.

Proben für Ring-auf-Scheibe-Verschleißtests

Für die Ring-auf-Scheibe-Tests wurden Scheiben und Ringe, wie sie in Abb. 19 beschrieben sind, hergestellt.

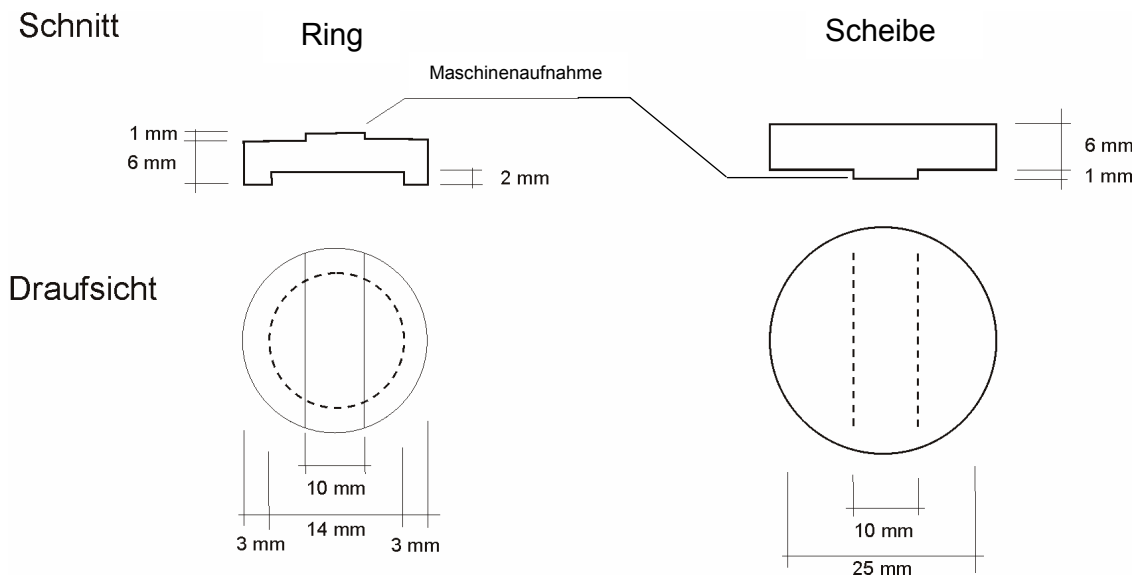


Abb. 19: Probekörper für die Ring-auf-Scheibe-Verschleißtests.

Proben für die Kugel-auf-Scheibe-Verschleißtests

Für die Kugel-auf-Scheibe-Verschleißtests wurde eine spezielle Probengeometrie entworfen, die in Abb. 20 dargestellt ist. Der Radius der Krümmung des oberen Prüfkörpers beträgt ca. 5000 mm und wurde mittels des Einkorndiamant-Verfahrens bei der Firma Jenoptik poliert.

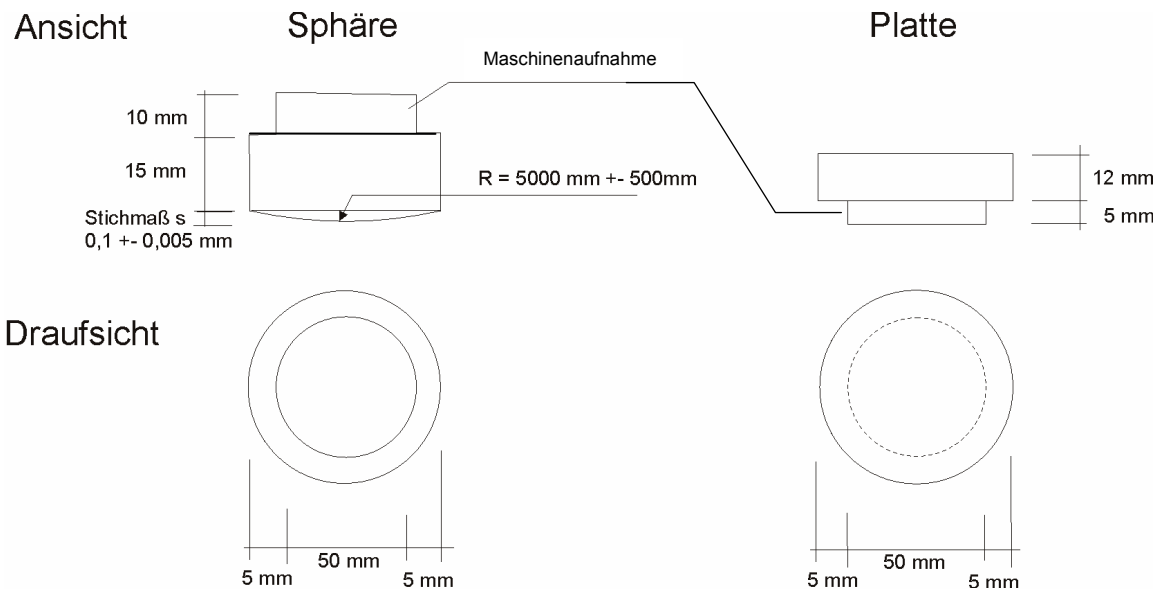


Abb. 20: Probekörper für den Kugel-auf-Scheibe-Verschleißtest.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Rauigkeitsmessung

Die Rauigkeiten wurden an allen polierten Oberflächen kontrolliert. Alle Proben wurden mit einem Tastschnittgerät der Fa. Hommel untersucht, mit Ausnahme der Proben für die Kugel-auf-Scheibe-Tests, die mit einem AFM gemessen wurden. Als Kenngrößen wurden der Mittenrauwert R_a und die gemittelte Rautiefe R_z ermittelt. Diese Größen werden nach Gl. 35 und Gl. 36 berechnet.

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^s |z| dx \quad \text{Gl. 35}$$

$$R_z = \frac{1}{5} (R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5}) \quad \text{Gl. 36}$$

Die arithmetische Rautiefe R_a ist also die Fläche unter einer zweidimensionalen Profillinie dividiert durch die Länge der Grundlinie ℓ . Die Null-Linie wird bei der R_a -Messung so in das Profil gelegt, dass die Höhendifferenzen Δz zu den Spitzen und zu den Tälern minimal sind. Bei der gemittelten Rautiefe R_z liegt die Nulllinie bei $z = 0$, also im Grund des „tiefsten Tals.“ Die Weglänge s wird in fünf gleichlange Teilstrecken zerlegt und der jeweils höchste Punkt z_{\max} pro Teilstrecke ermittelt (R_{zi}). R_z ist der Mittelwert aus diesen fünf z_{\max} -Werten.

4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Unter Röntgenbeugung versteht man die elastische Streuung eines Röntgenquants an einem Elektron. In kristallinen Festkörpern werden die Röntgenstrahlen an Netzebenen gebeugt. Dabei tritt der Primärstrahl unter einem bestimmten Winkel in die Materie ein und wird an einer Netzebenenschar gebeugt, wie es in Abb. 21 dargestellt ist. Diese Netzebenen lassen sich durch den Netzebenen-Normalenvektor $[hkl]$ beschreiben, wobei die h , k , l als Miller'sche Indizes bezeichnet werden [98].

Bei der Reflexion der Strahlen an der Netzebenenschar kommt es unter der Voraussetzung ($\Delta_1 + \Delta_2 = n\lambda$) zu einer konstruktiven Interferenz der einzelnen Wellen P . Dabei erreicht die Intensität des reflektierten Strahls $I(\Gamma)$ ein Maximum:

$$I(\Gamma) \rightarrow \max \Leftrightarrow \frac{|Q|}{2\pi} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad \text{Gl. 37}$$

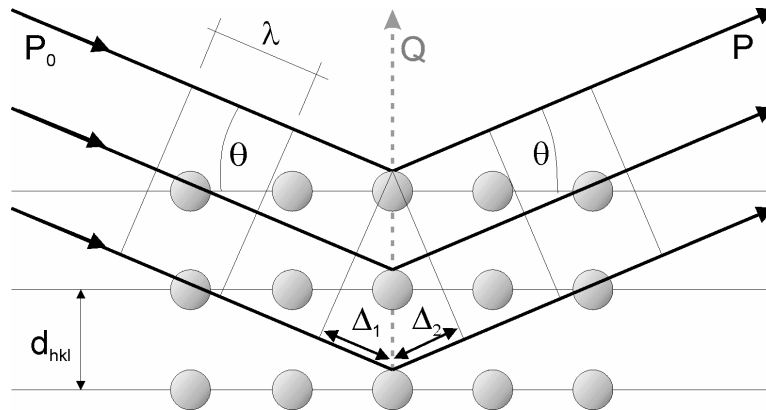


Abb. 21: Beispiel für die symmetrische Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar hkl; nach [98]

In Gl. 37 ist a die Gitterkonstante im kubisch primitiven Gitter. Setzt man in Gl. 37 den Betrag $|Q| = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ein, erhält man eine Funktion von der Wellenlänge λ und dem Beugungswinkel θ .

$$I(\Gamma) \rightarrow \max \Leftrightarrow 2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta = \lambda \quad \text{Gl. 38}$$

Der Netzebenenabstand d_{hkl} kann aus den Gitterkonstanten und den Millerschen Indizes berechnet werden, wie es in Gl. 39 für das einfache kubische Kristallsystem beschrieben ist.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Gl. 39}$$

In Kristallsystemen mit niedrigerer Symmetrie ergeben sich kompliziertere Zusammenhänge. Setzt man jedoch Gl. 39 in Gl. 38 ein, erhält man das Braggsche Gesetz, das unabhängig vom Kristallsystem ist und in Gl. 40 dargestellt ist.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Gl. 40}$$

Der Netzebenenabstand d_{hkl} ist nach Gl. 39 umgekehrt proportional zum Betrag des Netzebenennormalenvektors $[hkl]$ bzw. zu $\sin\theta$. Darum spricht man auch häufig vom reziproken Gitter. Im Folgenden werden die unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten Beugungsgeometrien beschrieben.

4.2.1 θ/θ -Diffraktometer

Die θ/θ -Geometrie ist die am meisten genutzte Gerätekonfiguration in der Röntgenphasenanalyse. Sie eignet sich für Pulverpräparate und polykristalline Feststoffproben und Dünnschichten. Es handelt sich um eine symmetrische Anordnung von Quelle und Detektor, bei der Quelle und Detektor jeweils einen Kreisbogen θ abfahren. Quelle und Detektor befinden sich auf einem Goniometerkreis mit konstantem Radius R . Im Zentrum des Goniometerkreises befindet sich die Probe. Üblicherweise rotiert diese um ihre Oberflächennormale. In Abb. 22 ist die θ/θ -Geometrie schematisch dargestellt.

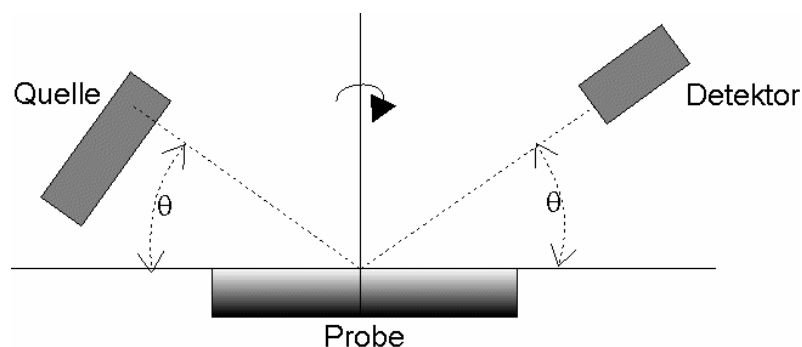


Abb. 22: Symmetrische Bragg-Beugung in einem θ/θ -Diffraktometer. Quelle und Detektor sind beweglich, Probe bleibt horizontal.

Es tragen nur Netzebenen zur konstruktiven Interferenz bei, deren Netzebenennormalen parallel zur Probenoberflächennormale stehen. Der Beugungsvektor ist demnach immer parallel zur Oberflächennormalen der Probe.

Innerhalb dieser Diffraktometerkonstruktion gibt es eine Vielzahl von speziellen Gerätekonfigurationen. Das betrifft vor allem die optische Strahlführung. Eine der am häufigsten verwendeten Gerätekonfigurationen ist die Bragg-Brentano-Geometrie.

Bragg-Brentano-Geometrie (BBXRD)

Bei der Bragg-Brentano-Geometrie werden zwei optische Kreise beschrieben. Der Goniometer- oder Messkreis und der Fokussierkreis. Der Radius des Goniometerkreises R_G ist immer konstant. Der Mittelpunkt liegt auf der Probenoberfläche am Reflexionspunkt des zentralen Röntgenstrahls. Die Quelle und die Detektoreintrittsblende bewegen sich auf der Peripherie des Goniometerkreises.

Beim Fokussierkreis liegen Quelle, Detektorblende sowie die Probenoberfläche auf der Peripherie. Der Radius des Fokussierkreises nimmt mit steigendem 2θ ab. Da die planare Probe nicht dem Fokussierkreis angepasst werden kann, spricht man von parafokussierender Geometrie.

In dieser Arbeit wurden die BBXRD-Messungen mit einem Gerät der Firma GE Inspection Technologies, dem Seifert 3003 TT (GE Sensing & Inspection Technologies, Ahrensburg, Deutschland, ehem. Seifert) durchgeführt. Der instrumentelle Aufbau des Gerätes ist in Abb. 23 zu sehen. Es handelt sich um ein θ/θ Gerät, bei dem die Probe um 360° rotiert und Quelle und Detektor jeweils einen Winkel θ abfahren. Die automatische primäre Schlitzblende erlaubt es, die Messfläche auf der Probe konstant und unabhängig von 2θ zu halten.

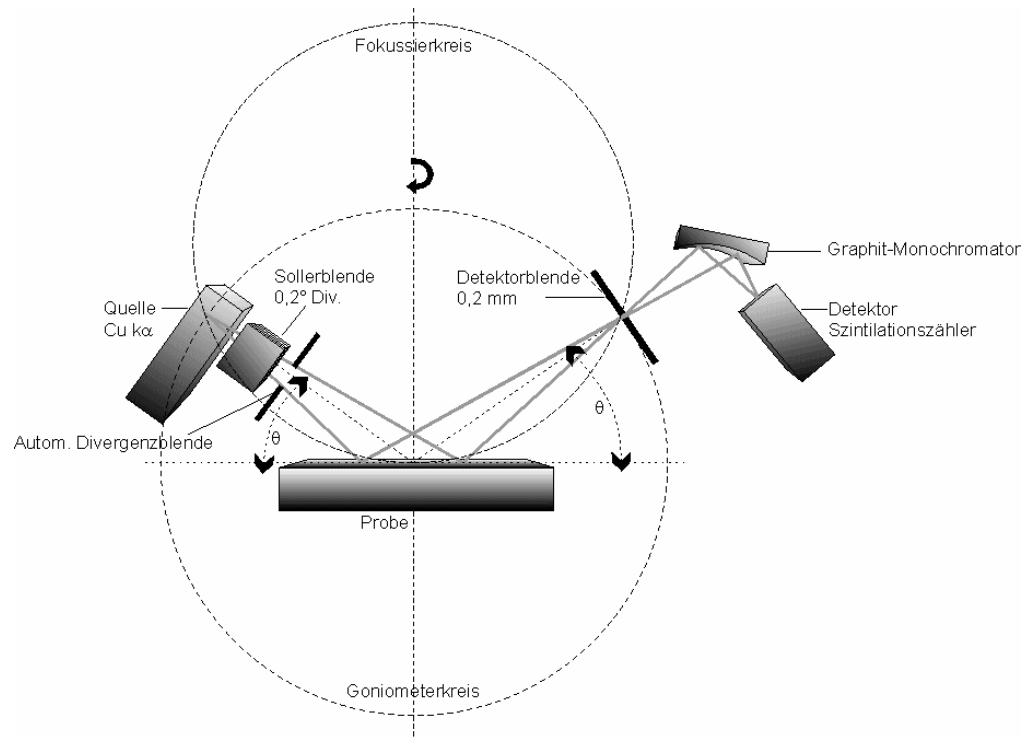


Abb. 23: GE-Seifert 3003 TT mit Bragg-Brentano-Geometrie

FOX-Geometrie

FOX steht für Fiber Optics for X-ray. Bei der FOX-Geometrie ist unmittelbar nach der Röhre eine FOX-Kapillare montiert, die den Primärstrahl auf einen Brennfleck mit 1 mm Durchmesser kollimiert. Es handelt sich im Gegensatz zur Bragg-Brentano-Geometrie nicht um eine fokussierende, sondern um eine Parallelstrahloptik. Als Detektor dient ein Braun OED (Fa. Hekus, Graz) mit einem Öffnungswinkel von $\theta = 5^\circ$ bzw. $2\theta = 10^\circ$. In Abb. 24 ist die FOX-Geometrie schematisch dargestellt.

Diese Gerätekonfiguration ist in einem Diffraktometer der Bauart Seifert 3003 TT eingebaut. Mit diesem Diffraktometer wurden orts aufgelöste Phasenanalysen durchgeführt. Dazu ist das Gerät mit einer offenen Eulerwiege (Seifert FPM, Freiberg) und einem XY-Tisch ausgestattet. Die Probenpositionierung erfolgte mit einem Kreuzlaser.

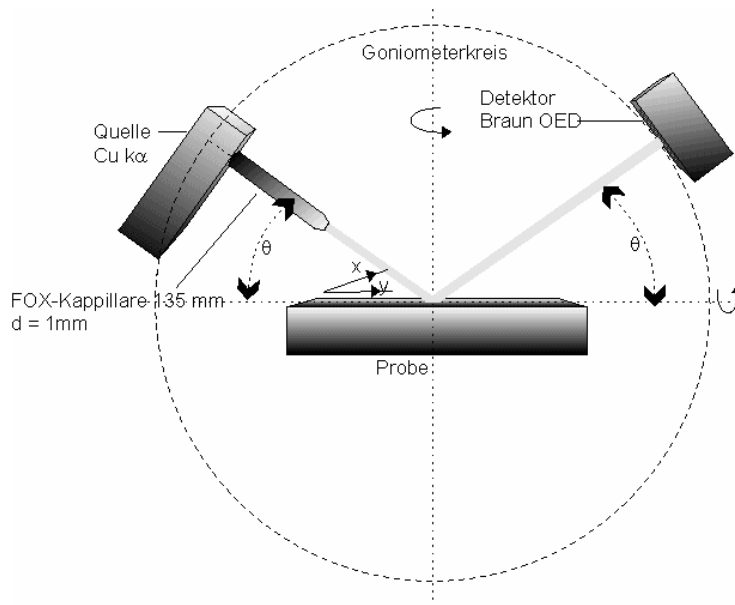


Abb. 24: Schematische Darstellung der Fox-Geometrie mit seinen 4 Deh- und 2 Translationsachsen

Die Parallelstrahl-Optik ist weitaus weniger empfindlich gegenüber möglichen Höhenfehlern der Probenpositionierung und der Rauigkeit der Oberfläche.

4.2.2 Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)

Röntgenstrahlung wird an der Elektronenhülle eines Atoms unelastisch gestreut. Deshalb besitzt Röntgenstrahlung einen charakteristischen, exponentiellen Abfall der Intensität mit zunehmender Eindringtiefe, der vom Massenschwächungskoeffizient μ des jeweiligen Materials und der Strahlungsart abhängig ist. Trifft der Primärstrahl in einem sehr flachen Winkel auf die Probenoberfläche auf, ist die Eindringtiefe in Richtung der Oberflächennormalen sehr gering. Darum lassen sich mit dieser Beugungsanordnung sehr dünne Schichten untersuchen. Der experimentelle Aufbau des verwendeten GIXRD Diffraktometers ist in Abb. 25 beschrieben.

Es wird bei diesem Aufbau kein paralleler Primärstrahl erzeugt, da kein Göbel-Spiegel verwendet wurde. Die bestrahlte Probenfläche war immer 20 mm lang, d. h. je größer der Einfallswinkel, desto größer die Primärspaltblende. Darum divergiert der Primärstrahl in Abhängigkeit des Einfallswinkels, während der Sekundärstrahl konvergiert. Die Parallelisierung des Sekundärstrahls erfolgte mit einem Sollerblock. Obwohl ein langer Sollerblock verwendet wurde, konnten die ap parallelen Strahlenteile nicht vollständig eliminiert werden. Das führte besonders bei größeren Einfallswinkeln ($> 3^\circ$) zu Reflexverbreiterungen, die eine quantitative Auswertung erschwerten.

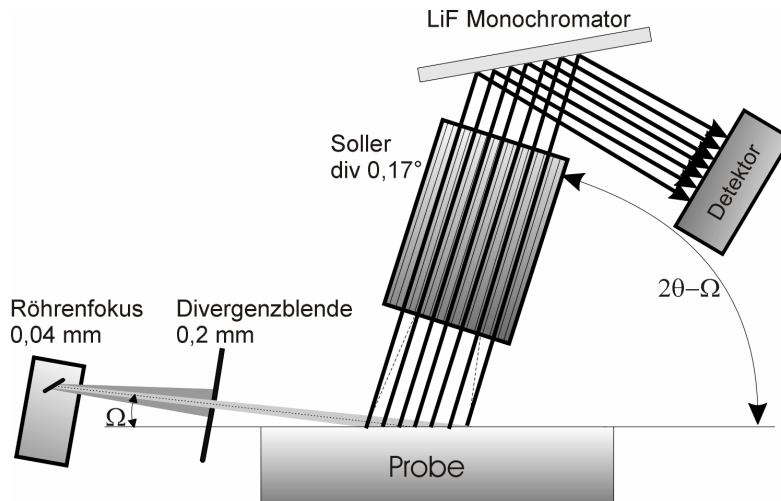


Abb. 25: Experimenteller Messaufbau für GIXRD Messungen

Bei der mathematischen Behandlung der Röntgendiffraktometrie in streifendem Einfall ist bei KLIMKE [99] umfassend beschrieben.

Die Schwächung der Intensität I_0 eines Röntgenstrahls in einem Material ist eine Funktion der Weglänge ℓ , die er in diesem zurücklegt:

$$I(\ell) = I_0 \exp(-\mu\ell) \quad \text{Gl. 41}$$

Bei senkrechter Einstrahlung ist ℓ gleich der Penetrationstiefe d_{XRD} senkrecht zur Oberfläche. Bezieht man den Einfallswinkel Ω (siehe Abb.) der Strahlung ein, so ergibt sich Gl.42.

$$I(\ell) = I_0 \exp(-\mu d_{\text{XRD}} \sin \Omega) \quad \text{Gl. 42}$$

Da es sich in Gl. 41 um einen exponentiellen Abfall der Intensität handelt, ist es schwierig den gemessenen Beugungsdaten eine diskrete Informationstiefe zuzuordnen. Um eine Konvention zu treffen, welche Tiefe zur Berechnung eines Schichtenmodells herangezogen wird, benutzt man den Gesamtweg (einfallender und ausfallender Strahlweg), bei welchem die Intensität auf den 1/e-ten Teil abgefallen ist, d. h. um 63,3 % geschwächt wurde. Die insgesamt zurückzulegende Weglänge berechnet sich nach Gl. 43.

$$\ell = \frac{d_{\text{XRD}}}{\sin \Omega} + \frac{d_{\text{XRD}}}{\sin(2\theta - \Omega)} \quad \text{Gl. 43}$$

Wird in Gl. 42 unter der Definition $d_{\text{XRD}} = d_{1/e}$ mit $I/I_0 = 1/e$ die Größe Y gemäß Gl.44 eingeführt so erhält man Gl. 45.

$$Y = \frac{1}{\sin \Omega} + \frac{1}{(\sin 2\theta - \Omega)} \quad \text{Gl. 44}$$

$$\frac{I}{I_0} = 1/e = \exp(-\mu d_{1/e} Y) \quad \text{Gl. 45}$$

Die Weglänge des austretenden Strahls (der rechte Term von Gl.44) fällt kaum ins Gewicht, weil sie im Vergleich zur Weglänge des einfallenden Strahls sehr klein ist. Die Eindringtiefe $d_{(1/e)}$ für Einfallswinkel weit weg vom kritischen Winkel (Winkel, bei dem Totalreflexion auftritt) ergibt sich durch logarithmieren von Gl. 45 zu Gl. 46.

$$d_{1/e} = \frac{1}{\mu \cdot Y} \quad \text{Gl. 46}$$

Bei Einfallswinkeln in der Nähe des kritischen Winkels ist bei der Berechnung der Eindringtiefe der komplexe Brechungsindex ω zu berücksichtigen, der in Gl. 47 beschrieben ist.

$$\omega = (1 - \delta) - i\phi \quad \text{Gl. 47}$$

Der Realteil δ ist der Dispersionsterm und ist mit der Reflexion der Strahlung verknüpft. Der Absorptionsterm ϕ ist verknüpft mit der Absorption der Strahlung. Die beiden Konstanten δ und β sind tabelliert bzw. lassen sich mit Berechnungsprogrammen ermitteln. Die Berechnung wurde in diesem Fall mit einem Online-Programm durchgeführt [100]. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung im Bereich des kritischen Winkels und in Abhängigkeit vom Faktor q als Funktion des Einfallswinkels errechnet sich nach Gl. 48.

$$d_{1/e} = \frac{\lambda}{4\pi \cdot q(\Omega)} \quad \text{Gl. 48}$$

Wobei $q(\Omega)$ die komplexen Größen δ und ϕ einschließt und wie folgt berechnet wird.

$$q(\Omega) = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{(\Omega^2 - 2\delta)^2 + 4\phi^2} - (\Omega^2 - 2\delta) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 49}$$

Unterhalb des kritischen Winkels tritt nur Reflexion auf und man erhält kein Beugungssignal. Oberhalb des kritischen Winkels tritt ebenfalls noch ein erheblicher Reflexionsanteil auf. Rechnet man nur mit Absorption, so erhält man zu große Eindringtiefen. Da ein Teil der Strahlung jedoch immer reflektiert wird, errechnen sich unter Einbeziehung der Reflexion geringere Eindringtiefen. In Abb. 26 ist die Eindringtiefe von Cu-K α -Strahlung in ATZ-Keramik in Abhängigkeit des Einfallswinkels Ω nach Gl. 48 dargestellt.

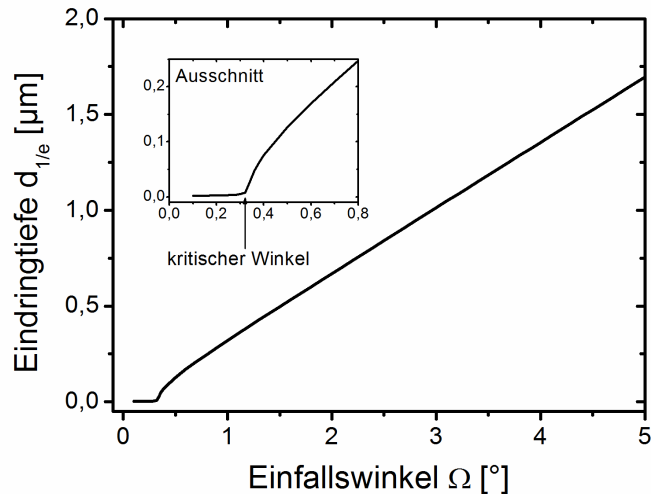


Abb. 26: Eindringtiefe von Cu-K α Strahlung in ATZ Keramik in Abhängigkeit des Einfallswinkels Ω

Während der ersten Messserie an hydrothermal gealterten Proben wurde mit Einfallswinkeln Ω von 1,3°, 1,7°, 2,3°, 2,9°, 3,9° und 6,9° gemessen. Weitere Messserien an tribologisch beanspruchten Proben wurden mit den feineingestellten Winkeln Ω von 0,6°, 1,0°, 2,0°, 3,0° und 5,0° durchgeführt.

4.2.3 Rietveld-Analyse

Die Rietveld-Analyse wurde von HUGO RIETVELD im Jahr 1967 entwickelt. Ursprünglich für die Profilanalyse von Neutronenbeugungsdaten angedacht, ist die Methode heute „state of the art“ für die quantitative Analyse von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten. In dieser Arbeit wurde mit dem Programmpaket Autoquan der Firma GE Sensing Technologies, ehem. Seifert, gearbeitet. Das Programm arbeitet auf der Basis der Fundamentalparameteranalyse. Bei der Rietveld-Verfeinerung wird nach der Methode der kleinsten Quadrate ein berechnetes Beugungsprofil mit J Messpunkten mit der Intensität $y_{cal,i}$ an ein gemessenes Beugungsprofil mit den Intensitäten $y_{meas,i}$ gemäß Gl. 50 angepasst.

$$\sum_i^J w_i \cdot (y_{meas,i} - y_{cal,i})^2 \rightarrow \text{Min} \quad \text{Gl. 50}$$

Dabei ist w_i ein Wichtungsfaktor (z. B. $1/y_{meas,i}$). Die zu verfeinernden Parameter in dieser Methode sind die Atomkoordinaten und die Gitterparameter der in die Berechnung einbezogenen Phasen [101, 102]. RIETVELD ging von einer Modelfunktion nach Gl. 51 aus.

$$y_i = y_{BG,i}(2\theta) + \sum_{j=1}^M \sum_{h=1}^N S_j P_{jh} H_{jh} L |F_{jh}|^2 \quad \text{Gl. 51}$$

mit y_i Intensität am i -ten Messpunkt; y_{BG} Untergrundintensität; S_j Skalierungsfaktor; P_{jk} Geräteprofilfunktion; H_{jk} Multiplizität des Reflexes h ; L Lorenz-Polarisationsfaktor; F_{jk} Strukturfaktor; M Anzahl der Phasen j ; N Anzahl der Bragg-Reflexe h der Phase j .

Passt man ein berechnetes an ein gemessenes Profil nach Gl. 51 an, dann erhält man sämtliche Strukturfaktoren für alle individuellen Bragg-Reflexe. Als Eingabegröße dienen lediglich die Startwerte und die jeweilige Profil-Form-Funktion, die sich aus der Summe der Wellenlängenverteilungsfunktion, der Geräteprofilfunktion und der Probenfunktion ergibt.

Aus den Variablen der einzelnen Funktionen, die auch ein Maß für die Halbwertsbreite (FWHM – Full Width at Half Maximum) der Reflexe sind, lassen sich die Realstrukturparameter Kristallitgröße und Mikrospannung berechnen. Beide Parameter tragen maßgeblich zur Peakverbreiterung der einzelnen Reflexe bei. Die Kristallitgröße ist indirekt proportional zur Peakverbreiterung und direkt proportional zu $\cos\theta$. Die Mikrospannung ist direkt proportional zur Peakverbreiterung und zu $\sin\theta/\cos\theta$. Aufgrund der unterschiedlichen linearen Abhängigkeiten lassen sich beide Parameter mit der Rietveld-Methode simultan verfeinern.

Da diese Größen aus der Reflexverbreiterung berechnet werden und auch die Gerätekonfiguration einen Einfluss auf die Reflexbreite hat, ist es notwendig die Geräte-Profil-Funktion quantitativ zu beschreiben. Das Programmpaket Autoquan bietet dafür im Programm Devices die Möglichkeit, ein Geräteprofil im Ray-Tracing-Verfahren zu berechnen oder empirisch anzulernen. Die BBXRD-Daten wurden mit einem berechneten Geräteprofil ausgewertet, für die Messungen mit FOX-Optik und GIXRD-Geometrie wurden Geräteprofile mittels Messdaten eines LaB_6 -Standards angelernt.

Das Programm arbeitet außerdem mit einer Korrektur für Vorzugsorientierungen (VO) auf der Basis der Spherical Harmonics Order (SHO). Dieses Kugeloberflächenpolynom beschreibt eine dreidimensionale Textur einer Phase und erfüllt dabei in jedem Fall die Symmetrieanforderungen der jeweiligen Laue-Gruppe. In einem idealen Polykristall ist der Skalierungsfaktor S_j ein fester hkl -unabhängiger Wert, aus dem der Gewichtsanteil der Phase berechnet wird. Im realen Polykristall tritt jedoch meistens eine VO auf. Dabei wird jeder Reflex durch einen Korrekturfaktor $\Pi(hkl)$, der im Idealfall eins ist, skaliert. Der Skalierungsfaktor zur Berechnung der Gewichtsanteile der jeweiligen Phase i berechnet sich aus dem Mittelwert der VO-korrigierten Skalierungsfaktoren der Einzelreflexe.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich im Zirkonoxid-Polykristall starke VOs ausprägen können – in der monoklinen Phase durch eine bevorzugte Umklapprichtung der c -Achse und in der tetragonalen Phase durch die Ferroelastizität. Es ist allerdings nicht untersucht, welche besonderen Orientierungen sich während der Alterung also zeitabhängig in beiden Pha-

sen einstellen. Darum werden von beiden Phasen jeweils zwei Reflexe mit signifikanter VO untersucht und die VO-Faktoren ${}^t\Pi$ und ${}^m\Pi$ nach Gl. 52 und Gl. 53 berechnet.

$${}^t\Pi = \frac{\Pi^t(002)}{\Pi^t(110)} \quad \text{Gl. 52}$$

$${}^m\Pi = \frac{\Pi^m(111)}{\Pi^m(11-1)} \quad \text{Gl. 53}$$

In Abb. 27 sind die Reflexe beider Phasen, die für die Untersuchung der Vorzugsorientierung dienen, dargestellt.

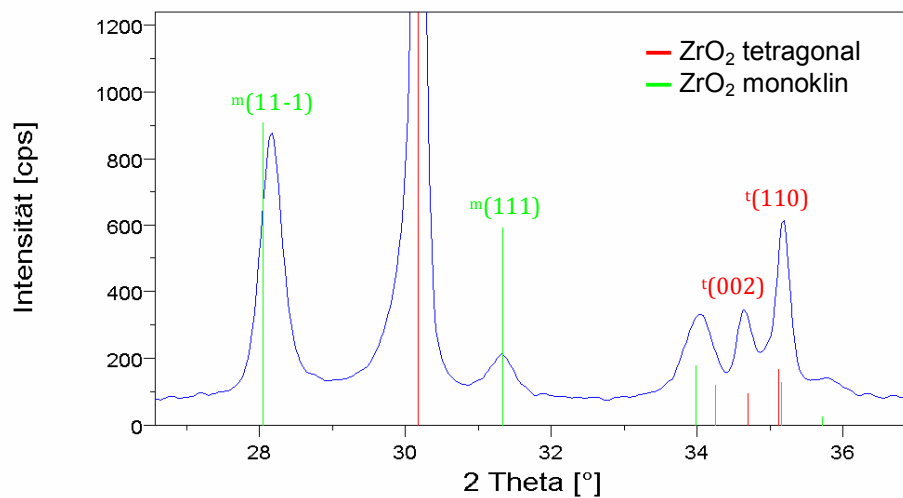


Abb. 27: für die Untersuchung der Vorzugsorientierung verwendete hkl-Reflexe der tetragonalen bzw. monoklinen ZrO_2 -Phase

Die Reflexe der hkl ${}^t(002)$ und ${}^t(110)$ der tetragonalen Phase bilden ein Duplet im Beugungsdiagramm. Eine Intensitätsverschiebung zu einem der hkl-Reflexe deutet auf eine ferroelastische Verformung der tetragonalen Phase hin. An den Reflexen ${}^m(111)$ und ${}^m(11-1)$ der monoklinen Phase lässt sich eine Vorzugsorientierung der monoklinen Phase sehr gut beobachten. Im Idealfall ist ${}^t\Pi$ und ${}^m\Pi$ eins. Im realen Polykristall und insbesondere bei Festphasenumwandlungen treten Vorzugsorientierungen auf.

Bei der Rietveld-Analyse an den gealterten Keramik-Proben kam es hauptsächlich auf die möglichst exakte quantitative Gehaltsbestimmung der Hauptphasen (ZrO_2 tetragonal, ZrO_2 kubisch, ZrO_2 monoklin, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) an. In Abb. 28 ist ein Diffraktogramm einer gealterten ATZ-Probe mit den Reflexlagen der vier Hauptphasen dargestellt.

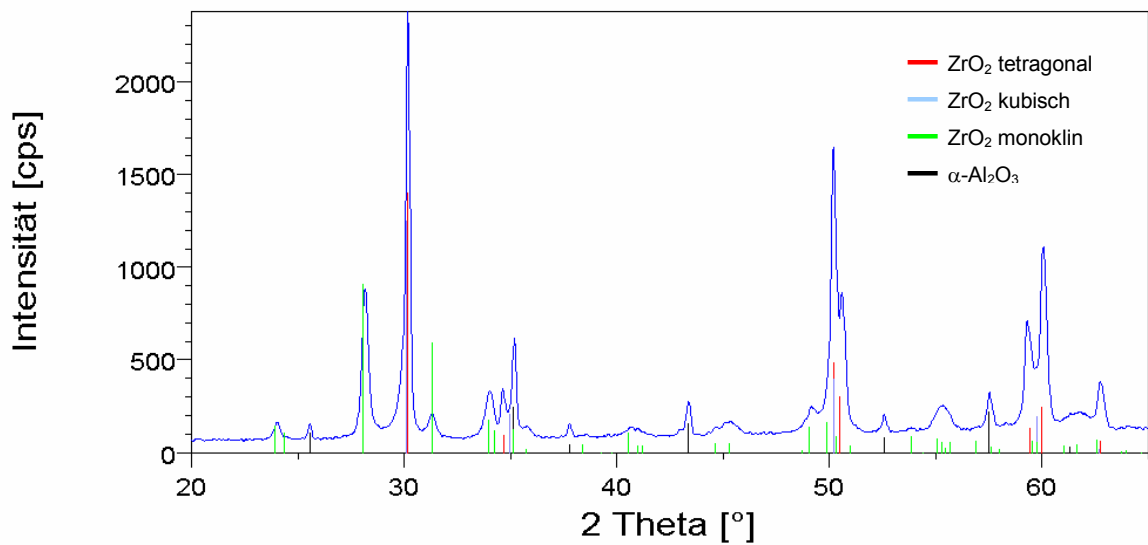


Abb. 28: Identifizierte Hauptphasen des ATZ bei der quantitativen Phasenanalyse

Die Freigabe der Realstrukturparameter der monoklinen Phase richtete sich nach dem Gehalt der monoklinen Phase. Die phasenspezifischen Grundeinstellungen für die quantitative Phasenanalyse sind in Tabelle 5 angegeben.

Mit dieser Grenzwerteinstellung wurden optimale Anpassungsergebnisse erzielt und verlässliche Kristallitgrößen berechnet. Die monokline Phase, die durch hydrothermale Alterung oder Umwandlungsverstärkung aus der metastabilen tetragonalen Phase entstanden ist, unterscheidet sich vom idealen Baddeleyit. Zum einen enthält es gelöstes Y_2O_3 wodurch sich die Gitterparameter verändern, zum anderen tritt es im gesinterten Festkörper stark texturiert bzw. „verzwillingt“ auf. Besonders bei hohen monoklinen Anteilen ist dem mit einer Erhöhung der SHO Rechnung zu tragen.

Tabelle 5: Übersicht über die verfeinerten Struktur- und Mikrostrukturparameter; Nebenphasen sind grau hinterlegt.

Phase	Kristallitgröße	Mikrospannung	Gitterparameter	Preferred Orientation SHO
Aluminiumoxid	> 60 nm	nein	a ; c	2
Zirkonoxid kubisch	> 15 nm	ja	A	6
Zirkonoxid tetragonal	> 15 nm	ja	a ; b	4
Zirkonoxid monoklin	> 20 nm	nein wenn m-ZrO ₂ < 5% ja wenn m-ZrO ₂ > 5%	a ; b ; c β (m-ZrO ₂ > 5%)	2 (m-ZrO ₂ < 15%) 4 (m-ZrO ₂ > 15%)
Zr ₃ Y ₄ O ₁₂	> 45 nm	nein	a ; c	4
Yttriumoxid	> 45 nm	nein	A	6

4.2.4 Quantitative Tiefenprofilberechnung

Der Tiefenprofilberechnung lagen die GIXRD-Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln Ω zu Grunde. Diese Messungen beinhalteten die integralen Informationen über die gesamte gemessene Tiefe $d_{1/e}$ bei einem bestimmten Einfallswinkel. Für ein Tiefenmodell müssen diese integralen Informationen in differenzielle Informationen umgewandelt werden. Dazu wird ein diskretes Schichtenmodell eingeführt, welches es erlaubt, über eine Differenzenmethode jeder Schicht einen monoklinen Phasengehalt zuzuordnen. In Abb. 29 ist das Schichtenmodell schematisch dargestellt.

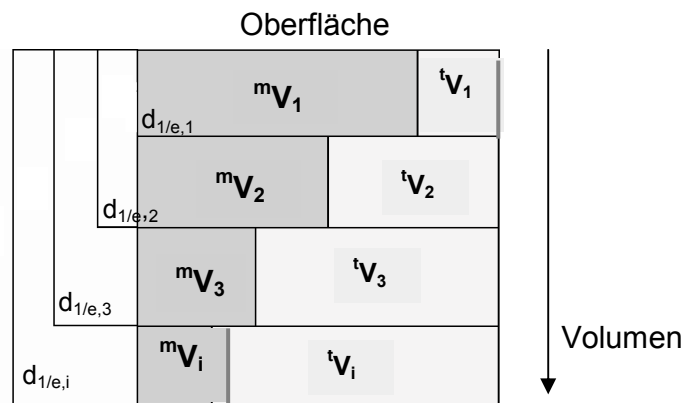


Abb. 29: Schematische Darstellung des Modells zur Berechnung des Tiefenprofils. mV_i = Volumenanteil monokline Phase, tV_i = Volumenanteil tetragonale Phase, $d_{1/e,i}$ = Informationstiefe aus GIXRD-Messung.

Das Volumen mV_i der monoklinen Phase in jeder Schicht i wurde nach Gl. 54 bestimmt.

$${}^mV_i = {}^mV_{\text{meas}}^{\Omega} - \sum_{i=1}^{i-1} {}^mV_i \quad \text{Gl. 54}$$

Das bei einem bestimmten Einfallswinkel Ω gemessene, integrale Volumen der monoklinen Phase ${}^mV_{\text{meas}}^{\Omega}$ berechnet sich nach Gl. 55. Dabei ist A die bestrahlte Probenoberfläche und $d_{1/e,i}$ die entsprechende Informationstiefe.

$${}^mV_{\text{meas}}^{\Omega} = A \cdot d_{1/e,i} \quad \text{Gl. 55}$$

4.3 Charakterisierung und Simulation

4.3.1 Künstliche Alterung

Für die Charakterisierung der temperaturabhängigen Alterungskinetik wurden jeweils fünf Proben im Wasserdampf bzw. im Wasser ausgelagert. Dafür standen mehrere kommerzielle sowie in Eigenbau gefertigte Autoklaven zur Verfügung. Es sollte durch die Lagerung in

Wasser bzw. in Wasserdampf geprüft werden, ob es neben der Temperatur auch die Änderung der Stoffmengenkonzentration von H_2O in der Umgebung einen Einfluss auf die Alterungsgeschwindigkeit hat (siehe Kapitel 2.4.2).

Die Proben wurden bei Temperaturen zwischen 50 °C und 134 °C bis zum Erreichen des Sättigungsgehaltes der monoklinen Phase ausgelagert. Die Auslagerung bei 50 °C , 60 °C und 70 °C wurde nach 32 000 Stunden abgebrochen.

Nach bestimmten Alterungsschritten wurden alle fünf Proben aus den Autoklaven entnommen und der monokline Phasenanteil mittels XRD und Rietveld-Verfeinerung bestimmt. In Abhängigkeit der Messmethode standen tiefengemittelte und tiefenaufgelöste Messergebnisse zur Verfügung. Die tiefengemittelten Daten basieren auf den integralen Informationen der BBXRD-Messdaten. Für die tiefenaufgelösten Daten waren mehrere tiefenauflösende GIXRD-Messungen pro Probe und Alterungsschritt erforderlich.

4.3.2 Tiefengemittelte Alterungskinetik

Die tiefenunabhängige Beschreibung der Alterungskinetik basiert auf röntgendiffraktometrischen Messungen mit konventioneller Bragg-Brentano-Geometrie. Von allen fünf entnommenen Proben wurde der Gehalt mittels Rietveld-Verfeinerung quantitativ bestimmt und daraus der Mittelwert berechnet. Die Informationstiefe $d_{1/e}$ der Messungen reicht bis ca. $8\text{ }\mu\text{m}$.

Die Mittelwerte wurden in isothermen Transformationskurven nach der JMAK-Gleichung (Gl. 25) aufgetragen. Diese isothermen Transformationskurven wurden gefittet. Dabei wurden die kinetischen Parameter s , k und n mittels einer nichtlinearen Regression an die gemessenen Punkte angepasst. Die Regression erfolgte mit dem Analyseprogramm Origin 8.1, wobei jeder Datenpunkt mit seinem reziproken Fehlerwert gewichtet wurde, so dass die Punkte mit geringem Fehler ein stärkeres Gewicht bekamen.

Die so berechneten temperaturabhängigen Transformationskonstanten k konnten mittels ARRHENIUS-Plot (Gl. 9) über der reziproken Temperatur aufgetragen und die Aktivierungsenergie sowie der präexponentielle Faktor bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Faktoren ließen sich die kinetischen Parameter auf Körpertemperatur extrapolieren und die Alterungskinetik „In-vivo“ (bei 40 °C) simulieren.

4.3.3 Statistik

Der statistische Fehler der Zielgröße mX (monokliner Phasengehalt der Keramik) setzt sich aus der Standardabweichung aller Stichproben und aus der von der Rietveld-Software ausgegebenen Standardabweichung des Einzelwertes zusammen. Die Standardabweichungen

${}^m\sigma_{\text{Riet},i}$ der Rietveld-Ergebnisse wurden quadratisch gemittelt und zur Standardabweichung des Mittelwertes addiert, wie es in Gl. 56 dargestellt ist.

$${}^m\sigma_{\text{ges}} = \sqrt{\frac{1}{j-1} \sum_{i=1}^j ({}^mX - \overline{{}^mX})^2} + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j {}^m\sigma_{\text{Riet},i}^2}{j}} \quad \text{Gl. 56}$$

Bei der nichtlinearen Regression der Transformationskurven wurden von jedem Parameter die 95 %-Vertrauensbereiche berechnet und als obere und untere Grenze in die weiteren Berechnungen bzw. Bewertungen einbezogen. Die 95 %-Vertrauensbereiche im Arrhenius-Plot wurden mit einem Polynom 2. Grades gefittet und ebenfalls extrapoliert. So konnte in der Simulation bei 40 °C eine obere und untere 95 %-Vertrauensgrenze angegeben werden.

4.3.4 Tiefenaufgelöste Alterungskinetik

Die tiefenauflösende Charakterisierung der Alterungskinetik basiert auf einem Tiefenprofil der monoklinen Phase, das auf der Grundlage von GIXRD-Messungen berechnet wurde. Es wurde davon ausgegangen, dass die Dicke der monoklinen Randschicht proportional mit der Zeit anwächst. Ein solcher Zusammenhang ist in Gl. 57 durch den Exponenten α allgemein dargestellt.

$$d^\alpha = \kappa_m \cdot t \quad \text{Gl. 57}$$

Die Konstante κ_m ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Potenz d^α und der Zeit t und wird auch als effektive Reaktionsrate bezeichnet [54]. Umgestellt nach κ_m ergibt sich aus Gl. 57 mit Bezug auf die Halbwertszeit $t_{0,5}$ der folgende Zusammenhang:

$$\kappa_m = \frac{d^\alpha}{t_{0,5}} \quad \text{Gl. 58}$$

Dabei ist $t_{0,5}$ die Zeit, bei der 50 % der umwandelbaren tetragonalen Phase in die monokline Phase umgewandelt sind. Es soll geprüft werden, in welchem Zusammenhang die Schichtdickenwachstumsgeschwindigkeit und die Zeit stehen (linear, \sqrt{t} oder exponentiell).

4.4 Mechanische Oberflächencharakterisierung

Die mechanischen Oberflächeneigenschaften von gealterten ATZ- und 3Y-TZP-Proben wurden mittels Knoop-Mikrohärte und Ring-auf-Scheibe-Verschleißtest ermittelt und ausgewertet.

4.4.1 Knoop-Mikrohärte

Beim Vergleich der unterschiedlichen Härtemessmethoden werden Skaleneffekte beobachtet. Diese Skaleneffekte führen nicht selten zu völlig verschiedenen Messwerten, weil bei der Nanoindentation verständlicherweise nur Nanostruktureigenschaften zum Tragen kommen, während bei der Mikrohärtemessung Mikrostruktureigenschaften tonangebend sind. Dieser Skaleneffekt ist bei WELLMAN [103] exemplarisch dargestellt.

Es gibt umfangreiche Untersuchungen an Y-TZP-Keramik mit Nanoindentation [53–55] sowie mit Mikroindentation [104, 105]. Dabei wurde vor allem die monokline Randschicht untersucht, die je nach Dicke der Schicht zu einem Härteverlust der Oberfläche führt. Die Härtemessmethode muss hinreichend sensitiv sein, um die dünne monokline Oberflächenschicht charakterisieren zu können.

Um den Einfluss der t-m-Transformation während der hydrothermalen Alterung bzw. des tribologischen Verschleißes auf die Mikrohärte der Keramik zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben mit der Mikrohärtemessung nach Knoop untersucht. Die Härtemessung nach Knoop liefert aufgrund seiner sehr großen Prismenwinkel und geringen Eindringtiefen von allen Mikrohärteverfahren die beste Tiefenauflösung. Das Ziel war es, Mikrostruktureigenschaften tiefenabhängig und in Abhängigkeit des monoklinen Gehaltes zu charakterisieren.

Bei der Knoop-Mikrohärteprüfung wird ein Diamantprisma mit einer definierten Kraft in die Oberfläche eines Werkstoffs eingedrückt. Es wurde in Anlehnung an DIN EN 843-4 [106] vorgegangen. Die Geometrie des Prismas ist in Abb. 30 dargestellt.

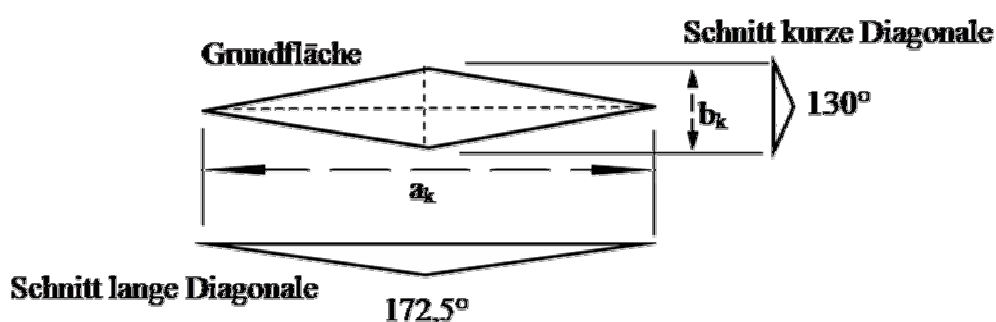


Abb. 30: Geometrie des Knoop-Prismas

Die Knoop-Härte berechnet sich aus den Abmessungen der Eindruckprojektionsfläche nach Gl. 59.

$$HK(\text{kg}) = \frac{F_K}{a_K^2 \cdot 0,5 \left(\cot \frac{172,5^\circ}{2} \cdot \tan \frac{130^\circ}{2} \right)} = 14,229 \frac{F_K}{a_K^2} \quad [\text{MPa}] \quad \text{Gl. 59}$$

Die Prüfkraft F_K wird in N und die lange Diagonale a_k in mm eingesetzt. Die Eindringtiefe d_k des Indenters entspricht bei dieser Geometrie $\approx a_k/30$. Da es sich um ein sehr altes Prüfverfahren handelt, wird die Knoop-Härte HK mit dem Index der Prüflast in kg versehen. Die Knoop-Härte-Werte werden in MPa angegeben [106].

Die t-m-Phasentransformation beginnt an der Oberfläche und setzt sich ins Probeninnere fort. Es besteht demnach ein Gradient des monoklinen Gehalts, dem innerhalb der verwendeten Prüfverfahren Rechnung getragen werden muss. Durch die schrittweise Erhöhung der Eindrucklast lässt sich die Eindringtiefe des Indenters und damit die Schichtdicke, die geprüft wird, kontrollieren.

Die Knoop-Mikrohärte-Prüfungen wurden an einem Shimadzu HMV-2000 Mikrohärteprüfer durchgeführt. Die Eindrucklasten betragen 450 mN (HK0,05), 980 mN (HK0,1), 1,92 N (HK0,2), 2,94 N (HK0,3), 4,9 N (HK0,5), 9,81 N (HK1), und 19,62 N (HK2). Pro Prüfkraft wurden 10 Eindrücke bei einer Haltezeit von 10 s erzeugt und anschließend die langen Diagonalen ausgemessen. Danach wurde nach Gl. 59 die Knoop-Mikrohärte (HK) berechnet.

4.4.2 Ring auf Scheibe

Der Ring-auf-Scheibe-Test wurde in Anlehnung an die DIN ISO 6474 bei der Firma Endolab in Rosenheim durchgeführt. In Abb. 31 ist die Kinematik schematisch dargestellt.

Dabei wurden Probekörper verwendet, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben sind. Der Ring wird auf die Scheibe gesetzt, mit einer Kraft von 1,5 kN belastet und mit einem Hertz um jeweils 25° oszillierend gegen die stillstehende Scheibe gedreht. Dabei entsteht eine kreisförmige Verschleißspur.

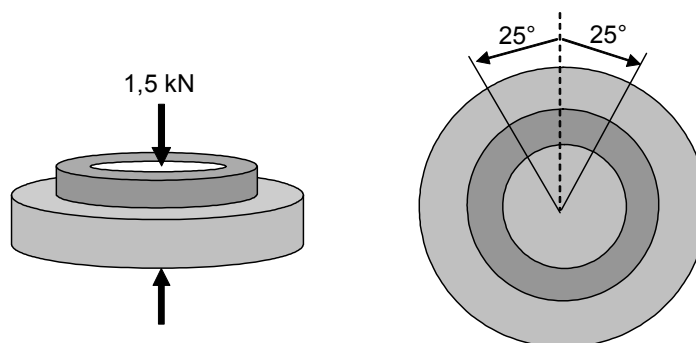


Abb. 31: Schematische Darstellung des Prüfaufbaus und der Kinematik des Ring-auf-Scheibe-Tests

Es wurden gealterte Probekörper mit ca. 30 % m-ZrO₂ für die Tests ausgewählt. Zum Vergleich wurde auch eine ungealterte Probe geprüft. Der Test wurde in bovinem Serum durchgeführt. Der Verschleiß wurde nach 50 h, 100 h, 150 h und 200 h gravimetrisch bestimmt. Dabei wurden nach jedem Stopp der Ring und die Scheibe ausgewogen. In der Verschleiß-

spur wurde mittels XRD mit FOX-Optik (siehe Kapitel 4.2.1) der monokline Phasengehalt gemessen.

4.5 Kompositionelle und mikrostrukturelle Oberflächencharakterisierung

Die kompositionellen und mikrostrukturellen Eigenschaften der oberflächennahen Zone wurde mit Nuclear Reaction Analysis (NRA), Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FESEM) und mittels Rietveld-Analyse untersucht. Die NRA wurde benutzt um Wasser bzw. dessen Reaktionsprodukte in der oberflächennahen Schicht anhand von Wasserstoff-Konzentrations-Profilen in gealterten ATZ- und 3Y-TZP-Proben zu messen. In der FESEM wurden Querschliffe und Oberflächen von gealterten ATZ-Proben untersucht und mit der Rietveld-Verfeinerung wurden die Kristallitgröße und die Vorzugsorientierung (VO) der tetragonalen und der monoklinen Phase bestimmt. Im Folgenden wird auf die Methoden NRA und FESEM eingegangen. Die Korngrößenanalyse und die Vorzugsorientierung mittels Rietveld-Verfeinerung sind in Kapitel 4.2.3 beschrieben.

4.5.1 Nuclear Reaction Analysis (NRA)

Bisher ist nicht genau bekannt wie viel Wasser in die Keramik eindringen muss, um die LTD auszulösen, und welche Transportmechanismen dabei eine Rolle spielen. Grundsätzlich lassen sich in diesem Fall zwei Arten von Wassertransport in Festkörpern unterscheiden: Advektiver Transport (kapillares Saugen) und diffusiver Transport (über Leerstellen und/oder Korngrenzendefekte).

Beim kapillaren Saugen wird Wasser über Mikrorisse in die Keramik transportiert. Die treibende Kraft ist die Benetzungsenergie zwischen der Flüssigkeit (Wasser) und dem Feststoff (Y-TZP- Al_2O_3). Die treibende Kraft hinter der Diffusion ist ein Konzentrationsgradient der diffundierenden Spezies, sowie zur Verfügung stehende Diffusionspfade.

Das kapillare Saugen setzt ein vorhandenes Riss- und Porensystem voraus, das durch die Phasenumwandlung entstehen kann. Diffusion findet entlang von Korngrenzen (Korngrenzendiffusion) oder durch das Gitter (Gitterdiffusion) statt. Im Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid können theoretisch beide Diffusionsmechanismen stattfinden. Durch die Yttrium-Dotierung auf Zirkonium-Plätze bilden sich Leerstellen im Sauerstoffteilgitter. Für zwei Y-Ionen auf Zr-Plätzen bildet sich eine Sauerstoff-Leerstelle, das bedeutet bei 3 mol-% Y_2O_3 -dotiertem ZrO_2 3 mol-% Sauerstoff-Leerstellen. Diese Leerstellen können als Transportkanal für Wasser dienen.

Der Mechanismus für den Transport des Wassers, das hauptsächlich für die LTD verantwortlich ist, wurde mittels NRA untersucht. Die NRA-Messungen wurden am Forschungs-

zentrum Rossendorf durchgeführt. In Abb. 32 ist die Funktionsweise der NRA schematisch dargestellt.

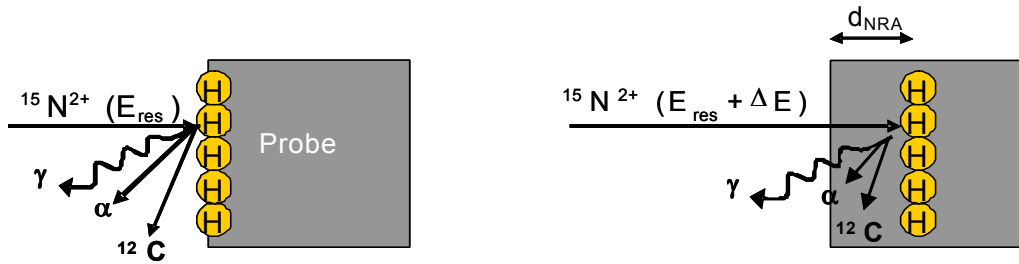
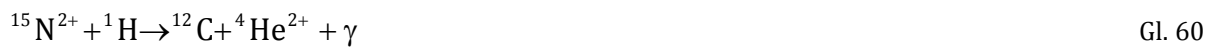


Abb. 32: Funktionsweise der NRA bei der tiefenauflösenden Wasserstoffanalyse

Die Probe befindet sich in einer Hochvakuumkammer. Rechtwinklig zur Oberfläche trifft ein $^{15}\text{N}^{2+}$ -Ionenstrahl mit der kinetischen Energie $E_0 = E_{\text{res}} + \Delta E$ auf. Die Ionen dringen in die Materie ein und werden mit zunehmender Tiefe immer weiter abgebremst, bis sie in einer bestimmten Tiefe zum Stillstand kommen. Haben die Ionen auf ihrem Weg in die Materie die kinetische Energie E_{Res} erreicht, kann eine Kernreaktion mit dem Targetatom Wasserstoff stattfinden (Resonanzbedingung). Diese Reaktion setzt γ -Strahlung, α -Teilchen und ^{12}C -Kerne gemäß Gl. 60 frei.



Die Intensität I_γ der γ -Strahlung gibt Aufschluss über die Quantität der Targetatome. Die Differenz zwischen Beschleunigungsenergie E_0 und Resonanzenergie E_{Res} kann nach Gl. 61 über den linearen Schwächungskoeffizienten S_p in eine Tiefe d_{NRA} umgerechnet werden. Dafür müssen die chemische Zusammensetzung sowie die Dichte des Materials bekannt sein.

$$d_{\text{NRA}} = \int_{E_{\text{Res}}}^{E_0} \frac{1}{S_p(E)} dE \quad \text{Gl. 61}$$

Die NRA wurde zur tiefenaufgelösten quantitativen Wasserstoffanalyse in ATZ und 3Y-TZP eingesetzt. Als Referenzproben wurden Sinterkörper aus Al_2O_3 und aus kubischem 8YSZ verwendet, die eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben, aber hydrothermal stabil sind.

8YSZ besitzt trotz hoher Sauerstoff-Leerstellenkonzentration keine LTD. Es wird untersucht, ob nach SCHUBERT und FREY [50] Wassermoleküle über die Sauerstoff-Leerstellen ins Gitter diffundieren. Die Probenspezifika für die NRA sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Spezifizierung der für die NRA verwendeten Proben

	Al ₂ O ₃	8YSZ	3Y-TZP	ATZ
Dichte [g/cm ³]	3,99	5,92	6,05	5,51
Dicke; Durchmesser [mm]	2; 20	2; 15	2; 20	2; 17

Die Nachweisgrenze für Wasserstoff liegt bei etwa 0,1 at.-%. Die Tiefenauflösung ist abhängig von der Resonanzbreite (Energie-Tiefe-Äquivalent) und beträgt bei 3Y-TZP etwa 5 nm. Die maximale Messtiefe ist abhängig vom chemischen Element, das als Projektil verwendet wird, ebenso wie von der chemischen Zusammensetzung und der Dichte der Matrix. Bei 3Y-TZP liegt die Messtiefengrenze bei 1,4 µm und bei ATZ bei ca. 1,6 µm.

4.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Feld-Emissions-SEM (FESEM, Zeiss Ultra Plus) am Fraunhofer IKTS durchgeführt. Es wurden Querschliffe von gealterten ATZ-Proben angefertigt. Dazu wurden die Proben gebrochen und die Bruchfläche geschliffen und poliert. Weiterhin wurde die Oberfläche von gealterten Proben untersucht. Dazu wurden die Proben so verwendet, wie sie gealtert wurden, da sich nachträgliches thermisches Ätzen auf die Mikrostruktur ausgewirkt hätte.

Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV für ein sehr oberflächensensitives Abbilden. Die Bilder wurden mit 50 000-facher (Querschliffe) und 100 000-facher (Oberflächen) Vergrößerung aufgenommen.

Die Korngrößenanalyse wurde an ungealterten, thermisch geätzten Proben durchgeführt. Dabei wurde die Einzelkornausmessung angewendet und eine Korngrößenverteilung erstellt.

4.6 Strukturelle Untersuchungen an Verschleißpaarungen

Für die Untersuchung der strukturellen Veränderungen von ATZ durch eine tribologische Belastung wurde eine spezielle Kugel-auf-Scheibe-Geometrie entwickelt, die den „Realfall Hüftgelenk“ so nah wie möglich abbildet und gleichzeitig eine so breite und ebene Verschleißfläche liefert, dass GIXRD Messungen auf der Verschleißspur möglich werden.

4.6.1 Kugel-auf-Scheibe-Geometrie

Die meisten Verschleißpaarungen lassen aufgrund der geringen Fläche (Ring-auf-Scheibe) bzw. Unebenheit (Hüftgelenk-Simulator) eine oberflächennahe Untersuchung der Verschleißspur mit GIXRD nicht zu.

Ein weiteres Problem besteht in der Vergleichbarkeit des Verschleißmechanismus zwischen dem realitätsnahen, aber zeit- und kostenintensiven Simulatortest mit dem Ring-auf-Scheibe-Test, der die realen Verschleißbedingungen nicht abbildet, aber ein kostengünstiges Screeningverfahren darstellt. Demnach bestand die Aufgabe darin, eine Probengeometrie zu entwickeln, die dem Realfall (Kugel-in-Pfanne) ähnlich ist und die gleichzeitig einen Betrieb mit einfacher Linear kinematik zuließ. Um dieses Ziel zu erreichen wurde, wie in Abb. 33 dargestellt, eine Ähnlichkeitstransformation durchgeführt.

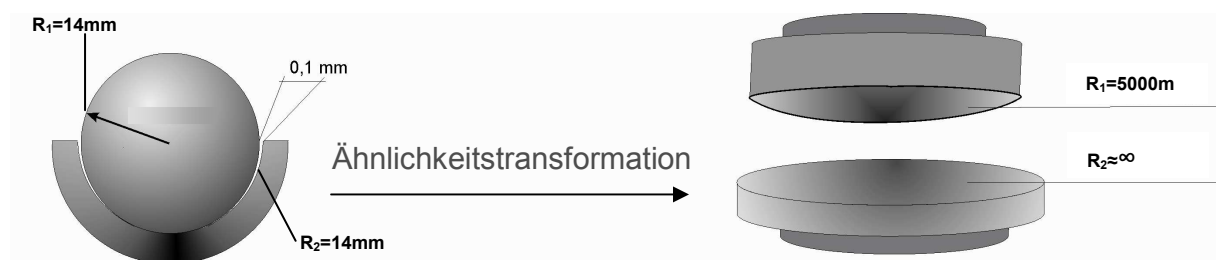


Abb. 33: Entwicklung einer neuen Probengeometrie für lineare Verschleißtests im System Kugel-auf-Platte mittels einer Ähnlichkeitstransformation des Hüftgelenksystems.

Der Radius der Pfanne wurde mit unendlich groß angenommen und der Radius der Kugel so weit vergrößert, dass die Hertzischen Kontaktbedingungen des Hüftgelenks beibehalten werden konnten. Abb. 34 zeigt die berechneten Hertzischen Flächenpressungen für das Hüftgelenk-Modell mit einem Kopfdurchmesser von 28 mm und der Kugel-auf-Scheibe-Geometrie.

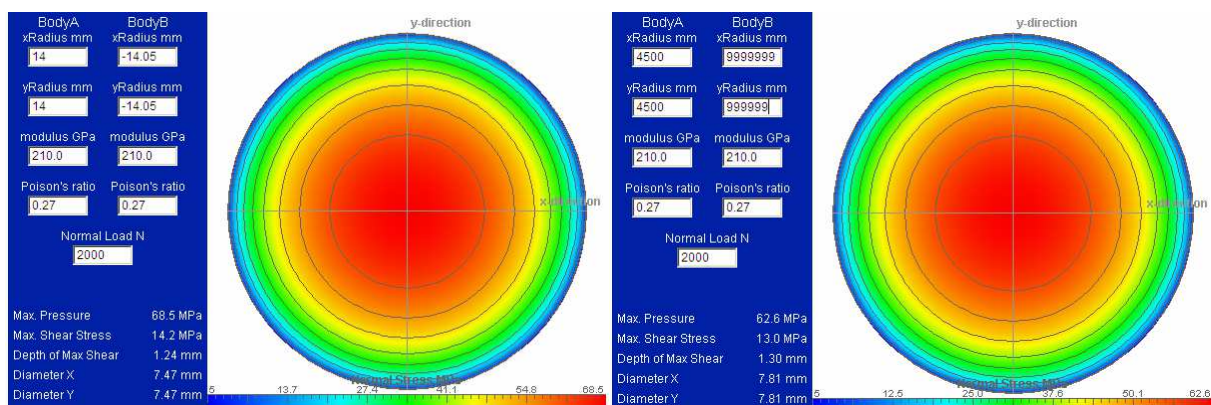


Abb. 34: Hertzische Kontaktbelastung eines Hüftgelenks mit 28 mm Durchmesser (links) sowie der ähnlichen Kugel-auf-Scheibe Geometrie (rechts)

Wie in Abb. 34 erkennbar ist, bildet sich bei der neuentwickelten Kugel-auf-Scheibe-

Geometrie eine Kontaktfläche von ca. 8 mm. Für die GIXRD-Untersuchungen wurde der mittlere Bereich von ca. 4 mm Breite (roter Bereich) gemessen.

Getestet wurde mit zyklisch oszillierender Linearbewegung bei einem Weg von 30 mm (± 15 mm). Die Normallast wurde dynamisch aufgebracht und betrug in Anlehnung an ISO 14242 [107] 2000 N. Die entsprechende Kinematik ist in Abb. 35 dargestellt.

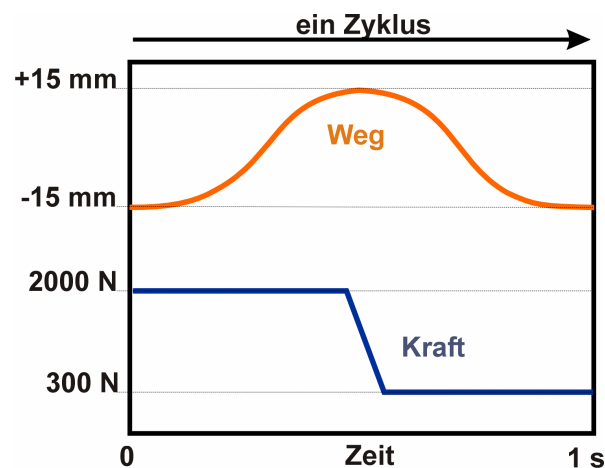


Abb. 35: Kraft-Weg Diagramm für die Kugel-auf-Scheibe-Tests in Anlehnung an ISO 14242

Die Verschleißtests wurden am Institut für Materialentwicklung und Anwendungstechnik (IMA) in Dresden durchgeführt. In Abb. 36 ist der Versuchsstand im Betrieb abgebildet. Die Proben befinden sich in einer Wanne mit bovinem Serum, das auf 37 °C beheizt wurde.



Abb. 36: Versuchsstand für Verschleißtests der neuen Kugel-auf-Platte-Geometrie am IMA in Dresden

Es wurden zwei Paarungen getestet, die bei unterschiedlichen Temperaturen spannungsarm gegläht wurden. Die erste Paarung (Scheibe 1/Sphäre 1) wurde bei 800 °C gegläht und wies an der Oberfläche einen erhöhten Anteil monokliner Phase auf, der durch die Oberflächen-

bearbeitung entstanden ist. Die zweite Paarung (Scheibe 2/Sphäre 2) wurde bei 1100 °C gegläht und wies zu Versuchsbeginn keine monokline Phase an der Oberfläche auf.

Die Scheiben wurden nach 720 000 Zyklen ausgebaut, gereinigt und der Verschleiß gravimetrisch bestimmt. Der obere Körper (Sphäre) war für die Präzisionswaage zu schwer.

4.6.2 Untersuchung der Verschleißfläche

Der Gehalt der monoklinen Phase wurde mit GIXRD wie in 4.2.2 beschrieben durchgeführt. Es wurde jedoch eine 4 mm breite axiale Blende eingebaut, um den Primärstrahl in seiner Breite zu begrenzen und somit nur den mittleren Bereich der Verschleißspur auszuleuchten. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Rietveld-Verfeinerung analog 4.2.3 und die Tiefenprofilberechnung wurde wie in 4.2.4 dargestellt durchgeführt.

Aus den GIXRD-Messungen wurde mit der Rietveld-Analyse die Vorzugsorientierung der tetragonalen Phase parallel zur Verschleißrichtung tiefenabhängig berechnet.

Die Topographie der unbehandelten Oberfläche und der Verschleißspur wurde mittels AFM im Kontakt-Modus untersucht. Dabei wurden Kontur- und Höhenbilder aufgenommen. Anhand von Line-Scans wurden die Rauigkeiten R_a und R_z bestimmt.

Die Knoop-Mikrohärte wurde wie in 4.4.1 beschrieben tiefenaufgelöst innerhalb und neben der Verschleißspur gemessen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Proben im Ausgangszustand

Die Oberflächenrauigkeit wurde an polierten ATZ- und 3Y-TZP-Proben gemessen. Der Mittenrauwert R_a wurde mit $7,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ und die mittlere Rautiefe R_z wurde mit $54,3 \text{ nm} \pm 4,1 \text{ nm}$ gemessen.

Die Auswertung der Korngrößenanalyse von 3Y-TZP und ATZ erfolgte mit einer Einzelkornausmessung im Bildverarbeitungsprogramm Image C. Dabei wurden beim ATZ die Y-TZP- und Al_2O_3 -Körner gleichermaßen einbezogen. Der mittlere Korndurchmesser für ATZ beträgt $0,4 \text{ }\mu\text{m}$, für 3Y-TZP $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ und für Al_2O_3 ca. $1,2 \text{ }\mu\text{m}$.

Die Dichten der ATZ-, 3Y-TZP- sowie der Al_2O_3 -Proben wurde mittels Archimedes-Methode nach DIN EN 623 [108] bestimmt und betragen über 99,5 % der theoretischen Dichten. Als theoretische Dichten wurde die Röntgendichten des tetragonalen 3Y-TZP mit $6,08 \text{ g/cm}^3$ und die des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $3,99 \text{ g/cm}^3$ angenommen und daraus die theoretische Dichte des ATZ mit $5,51 \text{ g/cm}^3$ berechnet.

5.2 Tiefengemittelte Alterungskinetik von ATZ und 3Y-TZP

5.2.1 ATZ

Bei der Modellierung der tiefengemittelten Alterungskinetik wurde wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben vorgegangen. Die quantitativen Phasengehalte beziehen sich bei der tiefengemittelten Alterungskinetik, bedingt durch das Messprinzip, auf ein nicht exakt definiertes oberflächennahes Volumen, welches durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung vorgegeben wird. Durch die θ/θ -Geometrie der BBXRD-Messanordnung ist die Eindringtiefe variabel und lässt sich zwischen $3 \text{ }\mu\text{m}$ und $6 \text{ }\mu\text{m}$ abschätzen.

In Abb. 37 sind die Diffraktogramme unterschiedlich lange gealterter ATZ-Proben und die bestimmten Gehalte der monoklinen Phase dargestellt. Man erkennt deutlich den Rückgang der tetragonalen gegenüber einem Zuwachs der monoklinen Reflexe. Dabei steigt die Intensität des $^m(11-1)$ -Reflexes gegenüber dem $^m(111)$ -Reflex der monoklinen Phase ungewöhnlich stark an. Das deutet auf eine Vorzugsorientierung der monoklinen Phase hin.

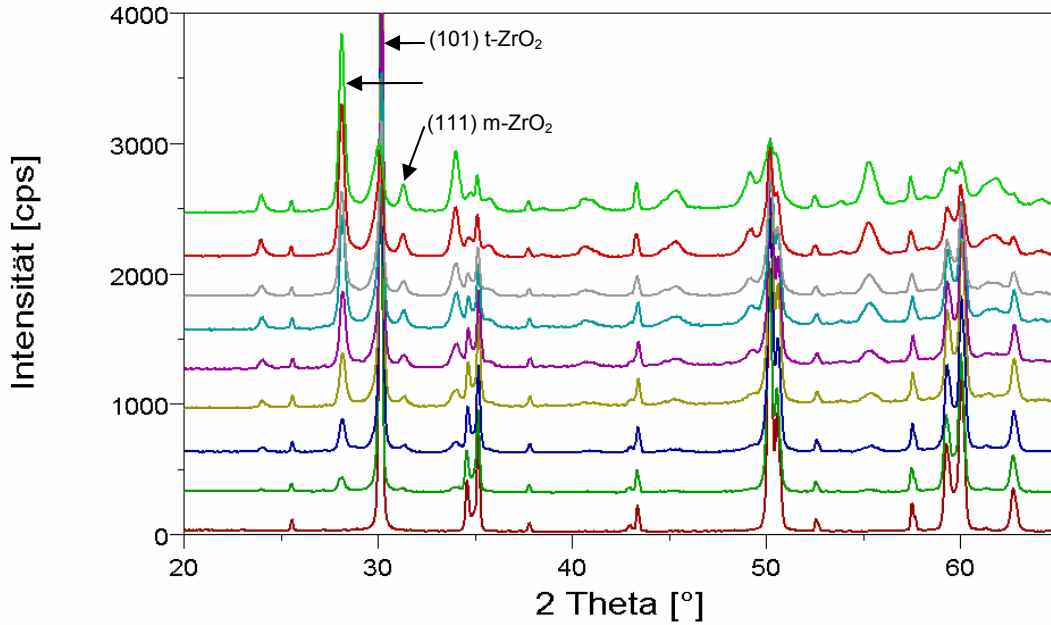


Abb. 37: Diffraktometrische Darstellung der t-m-Phasenumwandlung mit zunehmendem monoklinem Gehalt

Die Gehalte der monoklinen Phase wurden ermittelt und über der Alterungszeit aufgetragen. Die isothermen Transformationskurven der in Wasser bzw. Wasserdampf gealterten ATZ-Proben sind in Abb. 38 zusammenfassend dargestellt.

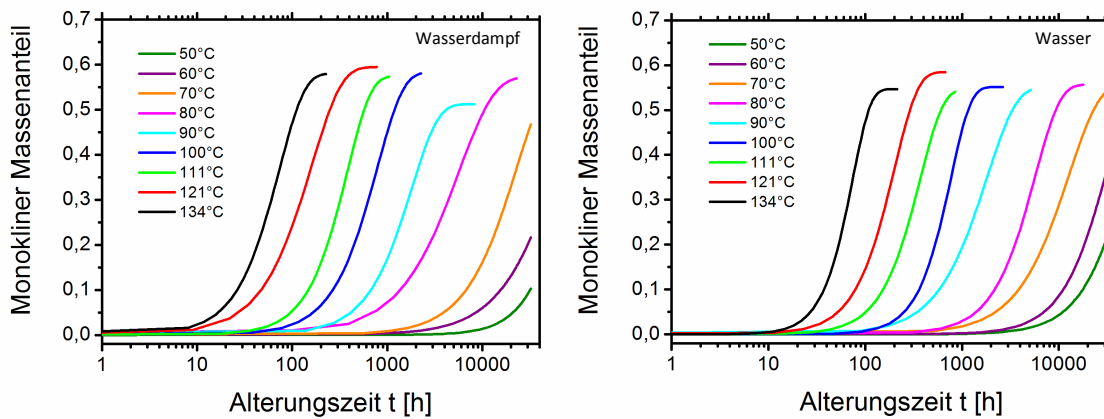


Abb. 38: Isotherme Transformationskurven von ATZ in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts)

Im Anhang 8.1 und 8.2 sind die einzelnen Regressionen der isothermen Transformationskurven bei unterschiedlichen Alterungstemperaturen mit Parameteranalyse detailliert dargestellt. Bei den nichtlinearen Regressionen der isothermen Transformationskurven wurde jeder Messpunkt mit seinem reziproken Fehler gewichtet. Die nach Gl. 25 ermittelten kinetischen Parameter für die Alterung in Wasserdampf bzw. Wasser sind in Tabelle 7 bzw. Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 7: Verfeinerte Parameter nach Gl. 25 für in Wasserdampf gealterte ATZ-Keramik

Temperatur	k [1/h]		n [-]		s [-]	
	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.
134 °C	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$5,69 \cdot 10^{-4}$	1,63	0,15	0,58	0,01
121 °C	$6,23 \cdot 10^{-3}$	$7,89 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,24	0,59	0,01
111 °C	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	1,75	0,24	0,57	0,01
100 °C	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	1,57	0,13	0,58	0,02
90 °C	$5,56 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	1,56	0,18	0,51	0,02
80 °C	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	1,16	0,08	0,57	0,03
70 °C	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	1,37	0,04	0,58	0,00
60 °C	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	1,24	0,09	0,58	0,00
50 °C	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	1,79	0,14	0,58	0,00
Mittelwert und Standardabweichung			1,49	0,34	0,57	0,04

Tabelle 8: Verfeinerte Parameter nach Gl. 25 für in Wasser gealterte ATZ-Keramik

Temperatur	k [1/h]		n [-]		s [-]	
	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.
134 °C	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$6,36 \cdot 10^{-4}$	2,35	0,16	0,55	0,01
121 °C	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	1,80	0,03	0,58	0,00
111 °C	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-5}$	1,82	0,07	0,55	0,01
100 °C	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$5,47 \cdot 10^{-5}$	2,12	0,11	0,55	0,01
90 °C	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-5}$	1,42	0,14	0,55	0,03
80 °C	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	1,68	0,12	0,56	0,01
70 °C	$7,88 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	1,36	0,09	0,56	0,00
60 °C	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$5,79 \cdot 10^{-6}$	1,62	0,21	0,56	0,00
50 °C	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$5,22 \cdot 10^{-6}$	1,57	0,24	0,56	0,00
Mittelwert und Standardabweichung			1,75	0,43	0,56	0,02

Die Standardabweichungen wurden aus der Summe der Standardabweichungen der Mittelwerte und dem quadratischen Mittel der Standardabweichungen der Einzelwerte gebildet.

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, dass mit sinkender Temperatur der Unterschied der Transformationskonstanten k zwischen Wasser und Wasserdampf immer weiter zunimmt.

Der AVRAMI-Exponent n ist bei der Alterung in Wasser ebenfalls erhöht. Der Sättigungsparameter s zeigt keine Abhängigkeit vom Alterungsmedium (Wasser oder Wasserdampf). Die Parameter n und s sind über den gesamten experimentell betrachteten Temperaturbereich weitgehend temperaturunabhängig, wie in Abb. 39 und Abb. 40 gezeigt wird.

Die Sättigungsparameter s bei 50 °C, 60 °C und 70 °C konvergierten in der nichtlinearen Regression der isothermen Transformationskurven nicht, da die Versuche aus Zeitgründen abgebrochen wurden, bevor der Sättigungsbereich erreicht war. Es wurden stattdessen die Mittelwerte der bei höheren Temperaturen ermittelten s-Werte verwendet.

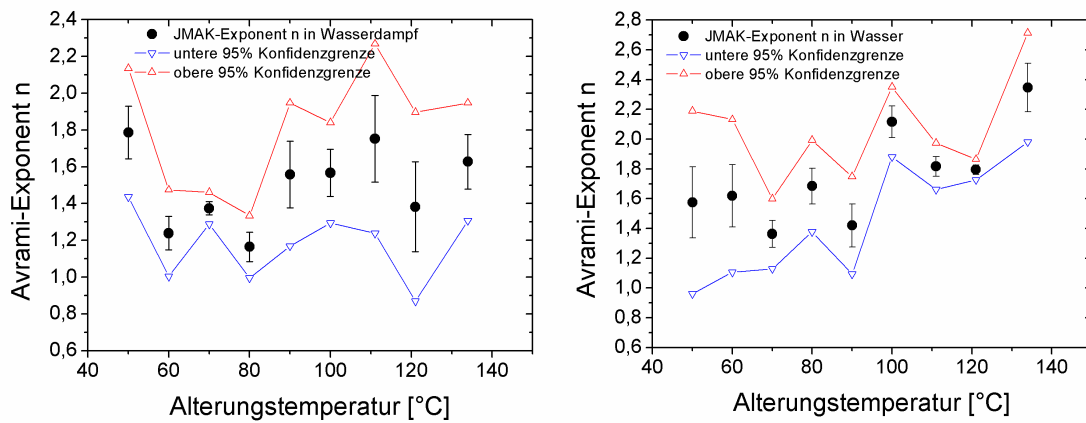


Abb. 39: AVRAMI-Exponenten n bei der Alterung von ATZ-Keramik in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts), über der Temperatur aufgetragen

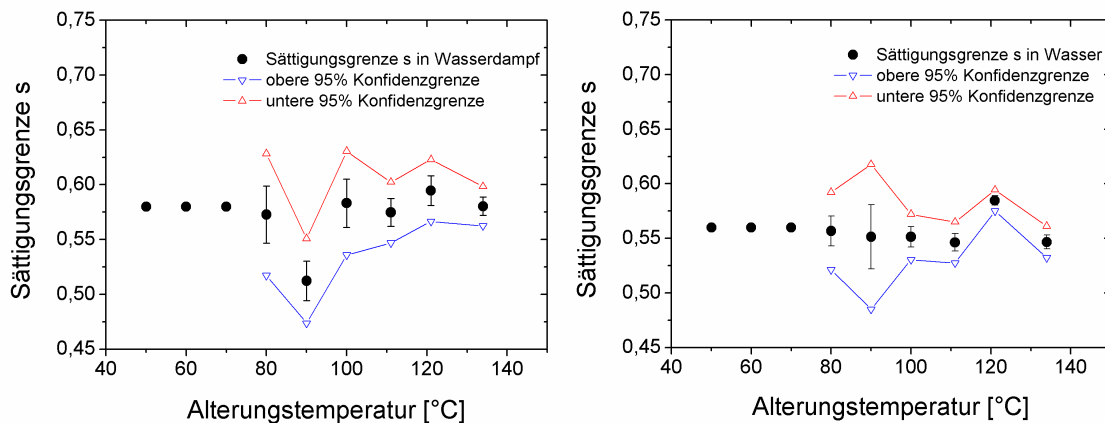


Abb. 40: Sättigungsparameter s der monoklinen Phase bei der Alterung von ATZ-Keramik in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts), über der Temperatur aufgetragen

Von den drei Variablen der JMAK-Gleichung s , n und k ist somit nur die Transformationskonstante k merklich temperaturabhängig und kann nach der logarithmierten ARRHENIUS-Gleichung (Gl. 9) als linearer Plot über der reziproken Temperatur dargestellt werden. Die ARRHENIUS-Plots der Transformationskonstanten von ATZ-Keramik bei der Alterung in Wasser bzw. Wasserdampf sind in Abb. dargestellt. Bei den linearen Regressionen in Abb. wurden die reziproken Fehlerwerte als Wichtung verwendet, d. h., je kleiner der Fehler des Messpunktes, desto größer sein Gewicht bei der Regression.

In Abb. wird ebenfalls deutlich, dass die Transformationskonstanten bei 50 °C, 60 °C und 70 °C bei der Alterung in Wasser deutlich höher liegen als in Wasserdampf. In Tabelle 9 sind die nach Abb. 41 ermittelten Arrhenius-Parameter aufgeführt.

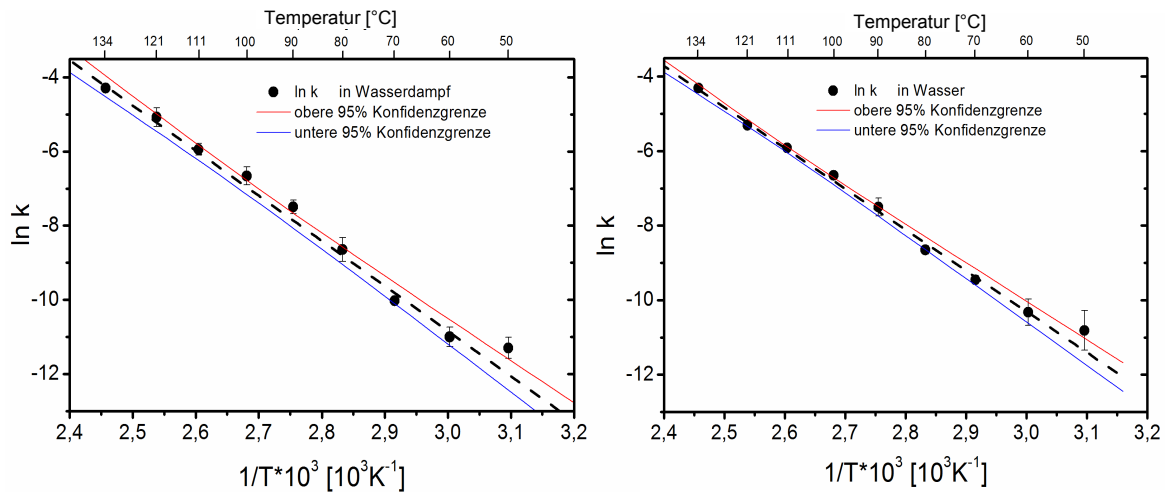


Abb. 41: ARRHENIUS-Plot der logarithmierten Transformationskonstante $\ln k$ von ATZ-Keramik bei der Alterung im Wasserdampf (links) und Wasser (rechts)

Der präexponentielle Faktor k_0 liegt bei der Alterung in Wasserdampf um eine Größenordnung höher als bei der Alterung in Wasser. Das kann ein Hinweis auf einen veränderten Reaktionsmechanismus des Gesamtprozesses sein. Die Aktivierungsenergie bei der Alterung in Wasserdampf ist gegenüber der Alterung in Wasser etwas erhöht.

Tabelle 9: Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren für die Alterung von ATZ-Keramik in Wasserdampf und Wasser (aus der linearen Regression in Abb. 41)

	E_a [kJ/mol]		k_0 [h ⁻¹]		
	Wert	Standabw.	Wert	Obere Fehlergrenze	Untere Fehlergrenze
Wasserdampf	101	± 2	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{11}$	$7,3 \cdot 10^{10}$
Wasser	92	± 2	$9,0 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^9$

Die Konfidenzgrenzen (rote und blaue Kurven in Abb. 41) wurden mit einem Polynom zweiten Grades gefittet. Mit Hilfe der linearisierten Arrhenius-Gleichung bzw. der zwei quadratischen Gleichungen konnten der Mittelwert der Transformationskonstante k sowie deren 95 %-Konfidenzgrenzen auf Körpertemperatur (40 °C) extrapoliert werden.

In Tabelle 10 sind die für die Alterungssimulation bei Körpertemperatur verwendeten Parameter nach Gl. 25 dargestellt. Für die temperaturunabhängigen Parameter s und n werden die Mittelwerte der experimentell ermittelten Werte angenommen. MW steht in Tabelle 10 für den Mittelwert, die oberen und unteren 95 %-Quantile sind mit + bzw. – gekennzeichnet. Anhand dieser Werte wurde die Alterungskinetik von ATZ-Keramik bei Körpertemperatur (40 °C) simuliert. Die Alterungssimulation ist in Abb. 42 dargestellt. Es wurden der Mittelwert sowie die oberen und unteren 95%-Konfidenzgrenzen aufgetragen.

Tabelle 10: Berechnete Werte für die Simulation der hydrothermalen Alterung von ATZ-Keramik bei 40 °C in Wasserdampf und Wasser

	k [h ⁻¹]			n			s		
	MW	-95%	+95%	MW	-95%	+95%	MW	-95%	+95%
Wasserdampf	1,8 · 10 ⁻⁶	6,7 · 10 ⁻⁸	5,0 · 10 ⁻⁵	1,50	1,18	1,81	0,57	0,53	0,61
Wasser	3,9 · 10 ⁻⁶	2,5 · 10 ⁻⁶	6,2 · 10 ⁻⁶	1,75	1,44	2,06	0,56	0,53	0,58

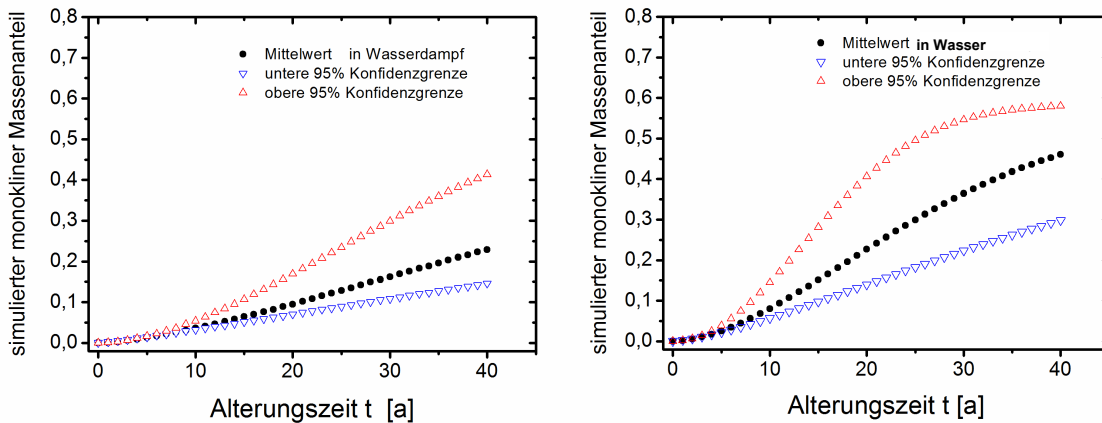


Abb. 42: Graphische Simulation der hydrothermalen Alterung von ATZ-Keramik in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts) bei 40 °C

Der Unterschied in der Kurvenform in Abb. 42 links und rechts ist auf den unterschiedlichen AVRAMI-Exponenten zurückzuführen, der bei der Alterung in Wasser höher liegt als bei der Alterung in Wasserdampf. Das führt zu einer stärker sigmoidal geformten Kurve. Die Alterung schreitet im Wasser schneller voran als im Wasserdampf, wobei die höhere Transformationskonstante sowohl im Hinblick auf den niedrigeren präexponentiellen Faktor als auch hinsichtlich der etwas niedrigeren Aktivierungsenergie gewertet werden muss.

5.2.2 3Y-TZP

Um die Alterungskinetik des ATZ mit konventionellem 3Y-TZP zu vergleichen, wurde eine kleinere Serie von 3Y-TZP bei Temperaturen von 134 °C, 100 °C und 70 °C in Wasserdampf und in Wasser gealtert. In Abb. 43 sind die isothermen Transformationskurven des 3Y-TZP dargestellt. Wie in Abb. 38 sind auch hier nur die gefitteten Kurven gezeigt. Die detaillierten Darstellungen der gemessenen Datenpunkte und Fehlerbalken befinden sich im Anhang 8.3 und 8.4. Auch hier wurden die Messpunkte mit den reziproken Fehlerwerten gewichtet.

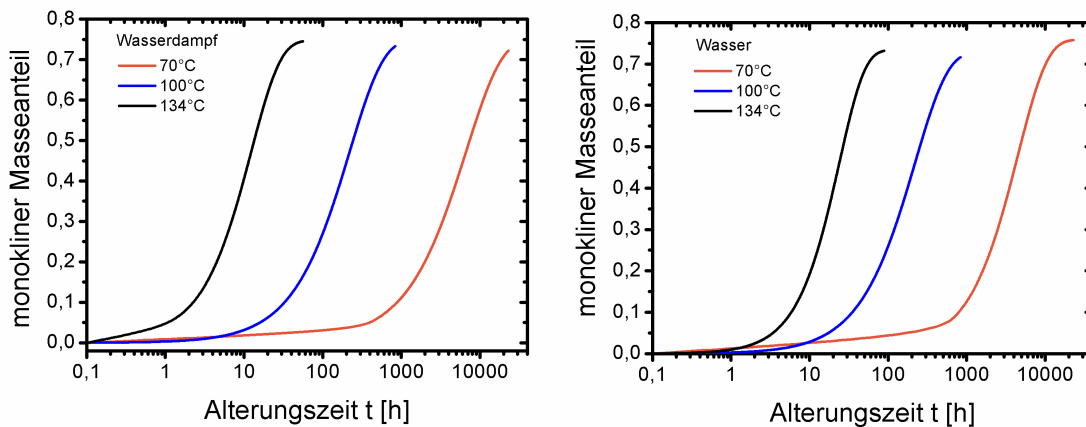


Abb. 43: Gefittete isotherme Transformationskurven des 3Y-TZP in Wasserdampf (links) und in Wasser (rechts)

Die nach Gl. 25 verfeinerten Parameter sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführt. Bei allen Temperaturen wurde der Sättigungsbereich von etwa 0,75 (75% m-ZrO₂) erreicht. Das entspricht etwa dem gesamten Gehalt an umwandlungsfähiger tetragonaler Phase.

Die Transformationskonstante für 70 °C liegt wie bei ATZ bei der Alterung in Wasser deutlich höher als bei der Alterung in Wasserdampf.

Tabelle 11: Verfeinerte Parameter nach Gl. 25 für 3Y-TZP nach Alterung im Wasserdampf

Temperatur °C	k [1/h]		n [-]		s [-]	
	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.
134	$8,11 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	1,16	0,10	0,75	0,01
100	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	1,02	0,07	0,75	0,03
70	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,97	0,09	0,75	-
Mittelwert und Standardabweichung			1,05	0,09	0,75	0,02

Tabelle 12: Verfeinerte Parameter nach Gl. 25 für 3Y-TZP nach Alterung im Wasser

Temperatur °C	k [1/h]		n [-]		s [-]	
	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.	Wert	Stdabw.
134	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	1,36	0,16	0,73	0,03
100	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-4}$	1,04	0,05	0,75	0,03
70	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	1,16	0,14	0,76	0,02
Mittelwert und Standardabweichung			1,19	0,12	0,75	0,03

Es ist bei den Parametern n und s auch keine signifikante Temperaturabhängigkeit festzustellen. Weiterhin sind diese Parameter nicht vom Umgebungsmedium abhängig. In Abb. 44 und Abb. 45 sind der AVRAMI-Exponent n und der Sättigungsparameter s über der Alterungstemperatur aufgetragen.

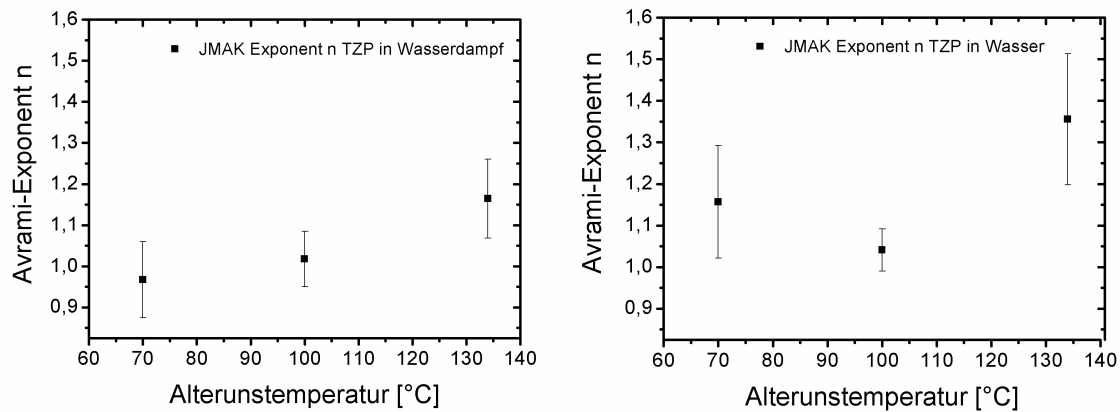


Abb. 44: AVRAMI-Exponent in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur bei 3Y-TZP Keramik, gealtert in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts)

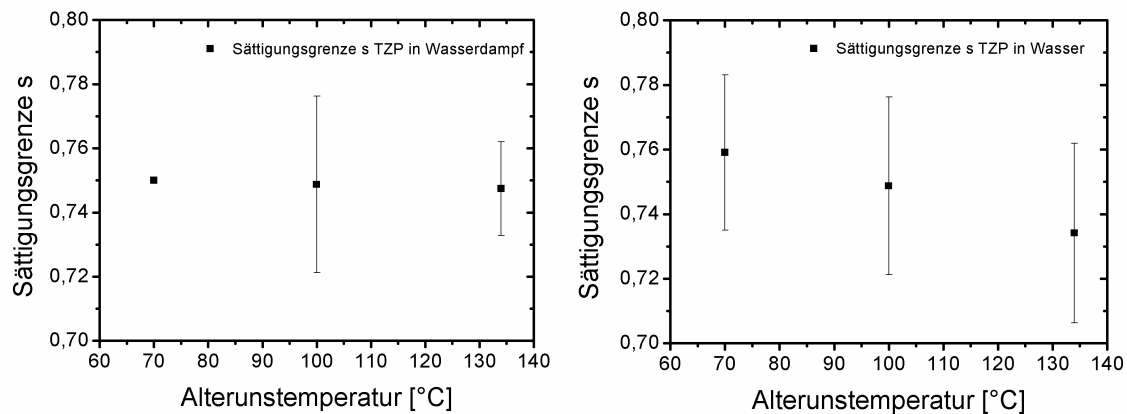


Abb. 45: Sättigungsgrenze s in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur bei 3Y-TZP Keramik, gealtert in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts)

Die hohen Standardfehler resultieren aus einem nicht umfangreichen, stärker streuenden Datensatz. Der Sättigungsparameter bei 70 °C in Wasserdampf wurde während der Regression festgesetzt, da ansonsten keine zufriedenstellende Konvergenz erreicht worden wäre. In Abb. 46 sind die Arrhenius-Plots für die Transformationskonstante bei Wasserdampf bzw. Wasseralterung dargestellt. Bei der linearen Regression wurden die Messpunkte mit dem reziproken Fehlerwert gewichtet. Zusätzlich sind die 95 %-Konfidenzgrenzen angegeben. Die Ergebnisse der fehlergewichteten linearen Regressionen in Abb. 46 sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

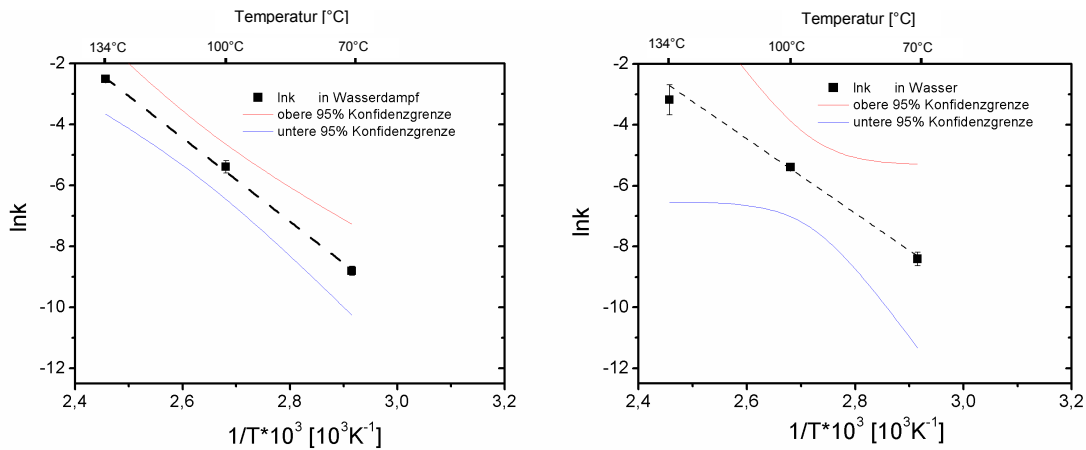


Abb. 46: ARRHENIUS-Plots von 3Y-TZP in Wasser und Wasserdampf

Beim 3Y-TZP führt die Wasserdampflagerung zu einer Aktivierungsenergie von ca. 114 kJ/mol und die Wasserlagerung zu ca. 102 kJ/mol. Die Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren liegen beim Y-TZP höher als beim ATZ (102 kJ/mol im Wasserdampf und 92 kJ/mol im Wasser).

Tabelle 13: Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren von 3Y-TZP nach der Alterung in Wasserdampf bzw. in Wasser

	E_a [kJ/mol]		k_0 [h ⁻¹]		
	Wert	Fehler	Wert	Oberer Fehler	Unterer Fehler
Wasserdampf	114	2,8	$3,4 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$8,4 \cdot 10^{13}$
Wasser	102	8,8	$7,5 \cdot 10^{11}$	$4,2 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{13}$

Aufgrund des geringen Datenumfangs und der daraus resultierenden hohen Fehlerwerte divergieren die 95%-Konfidenzgrenzen (rote und blaue Kurven in Abb. 46) so stark, dass eine Extrapolation der Vertrauensbereiche auf 40 °C nicht mit hinreichender Sicherheit durchgeführt werden konnte. Anhand der Werte aus Tabelle 13 wurden die Transformationskonstanten k von 3Y-TZP linear auf Körpertemperatur (40 °C) extrapoliert. Für die Berechnung einer oberen bzw. unteren Vertrauensgrenze wurden die Extrapolationen mit den Standardfehlern der Aktivierungsenergie durchgeführt. Die Parameter n und s sind auch wieder temperaturunabhängig, also wurden die Mittelwerte der experimentell bestimmten Werte verwendet. Die verwendeten Parameter für die Alterungssimulation von 3Y-TZP bei 40 °C sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Berechnete Werte für die Simulation der hydrothermalen Alterung von 3Y-TZP-Keramik in Wasserdampf und Wasser

	$k_{40\text{ °C}} [\text{h}^{-1}]$			n			s		
	MW	-95%	+95%	MW	-95%	+95%	MW	-95%	+95%
Wasserdampf	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	1,05	0,97	1,13	0,75	0,73	0,77
Wasser	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	1,18	1,08	1,29	0,75	0,72	0,77

Anhand der Werte aus Tabelle 14 konnte die Alterungskinetik von 3Y-TZP in Wasserdampf bzw. Wasser bei 40 °C simuliert werden. Die simulierten Mittelwertkurven sowie die oberen und unteren Fehlergrenzen sind in Abb. 47 dargestellt.

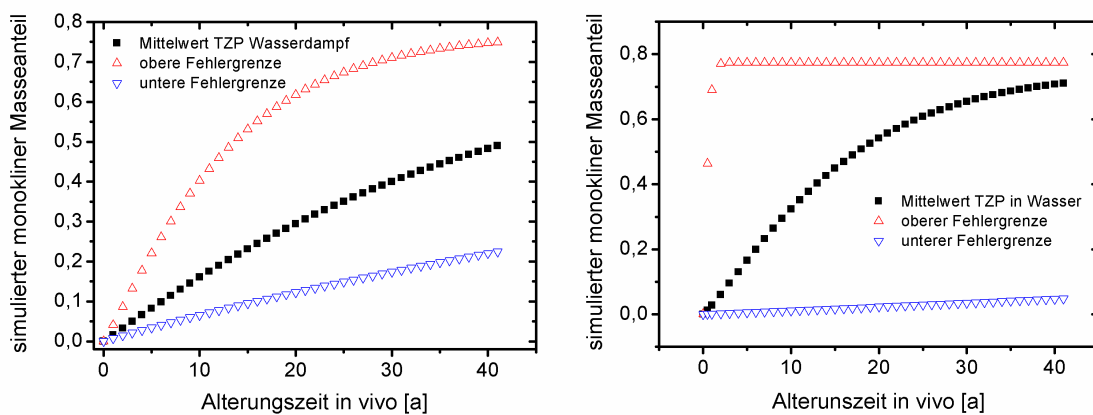


Abb. 47: Simulation der hydrothermalen Alterung von 3Y-TZP-Keramik bei 40 °C in Wasserdampf (links) und Wasser (rechts)

Wie die Simulation zusammenfassend zeigt, findet die Alterung von 3Y-TZP nachweislich schneller statt als bei ATZ. Die sehr große Fehlerbreite erschwert eine Diskussion. Besonders bei der Alterungssimulation in Wasser wird der Sättigungswert bei der oberen Fehlergrenze nach weniger als zwei Jahren erreicht.

5.2.3 Untersuchungen an Explantat-Köpfen aus 3Y-TZP

Die Untersuchungen wurden an drei revidierten Hüftgelenkscöpfen aus 3Y-TZP durchgeführt und sollen dazu dienen, die experimentell abgeleiteten und simulierten Gehalte der monoklinen Phase bei Körpertemperatur zu verifizieren. Dabei handelte es sich um Explantate von zwei Herstellern, die im Zuge von Revisionsoperationen entfernt, und von der Firma Mathys Orthopädie GmbH zur Verfügung gestellt wurden. In Tabelle 15 sind die wichtigsten Informationen zu den Explantaten und einige Patientendaten zusammengefasst.

Tabelle 15: Angaben zu den untersuchten Explantaten aus 3Y-TZP (aus [109])

Bezeichnung	Kopfgröße	Hersteller Kopf	Jahre in vivo
04 GS	28 mm	Morgan Matroc	6
03 RP	28 mm	Saint Gobain Desmarquest	7,92
21 EF	28 mm	Saint Gobain Desmarquest	8,83

* Body-Mass-Index

Es handelt sich bei allen Paarungen um sogenannte Hart-Weich-Paarungen, d. h., ein Kopf aus 3Y-TZP artikuliert gegen ein Inlay aus Polyethylen. Die Ursache der Revisionsoperation war starker PE-Abrieb und eine damit verbundene Lockerung der Prothese. Der Abrieb war so groß, dass es durch Luxationen Materialübertragungen auf die Oberflächen der Gelenkköpfe kam, was zu dunklen Verfärbung führte. Die Köpfe wurden mittels XRD mit FOX-Optik auf den Meridianen vermessen. Wie es in Abb. 48 dargestellt ist.

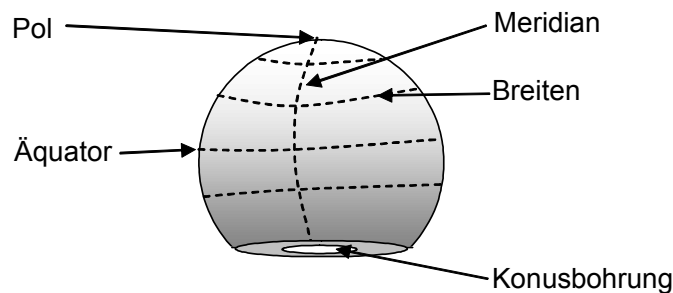


Abb. 48 Darstellung des Messstellengitters auf den Explantat-Köpfen

Die monoklinen Gehalte auf den Oberflächen sind in den Polfiguren in Abb. 49 dargestellt. Die Polfiguren haben eine Orientierung, nach der die Gelenkköpfe auf der Konusbohrung stehen und der Blick von oben auf den Pol gerichtet ist. Auf den 90°- und 0°-Meridianen wurden die XRD-Messungen durchgeführt. Die Breitengrade beginnen in der gewählten Darstellung mit Bezug auf die Fragestellung am Pol mit 0° und enden an der Konusbohrung bei ca. 115°.

Die zugeordneten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen deutlich, wie sich die Oberflächentopologie infolge der Alterung und des Verschleißes verändert haben. Die monoklinen Gehalte in der Nähe der Pole (0–60°) sind stets höher als in der Nähe des Konus (ca. 105°). Die hohen monoklinen Gehalte findet man nicht direkt an den Verschleißspuren. Die monokline Randschicht kann demnach durch Reibung entfernt worden sein.

Die lichtmikroskopischen Bilder zeigen kleine Erhebungen auf der Oberfläche, bei denen es sich wahrscheinlich um Zonen mit erhöhtem monoklinen Gehalt handelt. Durch die Vergrößerung des spezifischen Volumens treten diese Zonen aus der Oberfläche heraus. Das erhöht die Reibung in der Kontaktzone, die durch den zunehmenden Verschleiß immer größer wird. Die Reibungswärme führt dann zu einer beschleunigten Phasentransformation auf der

gesamten Oberfläche. Damit lassen sich die hohen monoklinen Gehalte bei dem Explantat 04 GS erklären. Dieser Kopf war gerade einmal 6 Jahre implantiert und zeigt von allen 3 Explantaten die fortgeschrittensten Alterungserscheinungen.

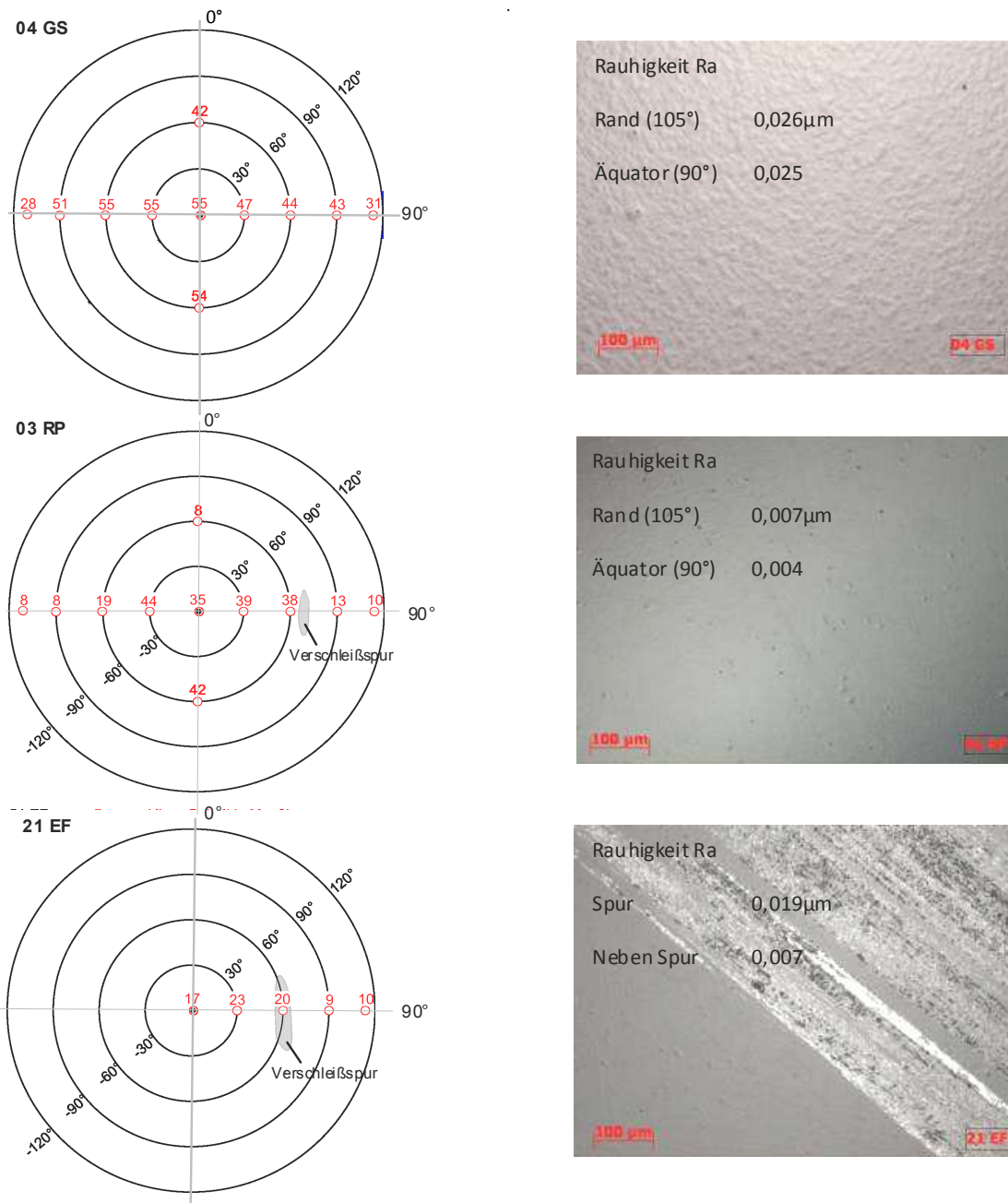


Abb. 49: Polfiguren der untersuchten Explantaten mit monoklinen Gehalten in ma.-% (rot); rechts: lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen in Äquatornähe (aus [109])

Die Temperaturen in der Kontaktzone lassen sich nur schwer abschätzen. Außerhalb der Kontaktzone, d. h. bei ca. 105° Breite in der Nähe der Konusbohrung kann man davon ausgehen, dass die Temperatur die Körpertemperatur nicht überstiegen hat. An diesen Positio-

nen kann die tiefengemittelte Alterungssimulation von 3Y-TZP verifiziert werden, da angenommen werden kann, dass an diesen Stellen auch keine nennenswerte Reibungsbeanspruchung stattgefunden hat. In Abb. 50 sind die monoklinen Gehalte der Explantate, die bei 105° Breite gemessen wurden, hinzugefügt.

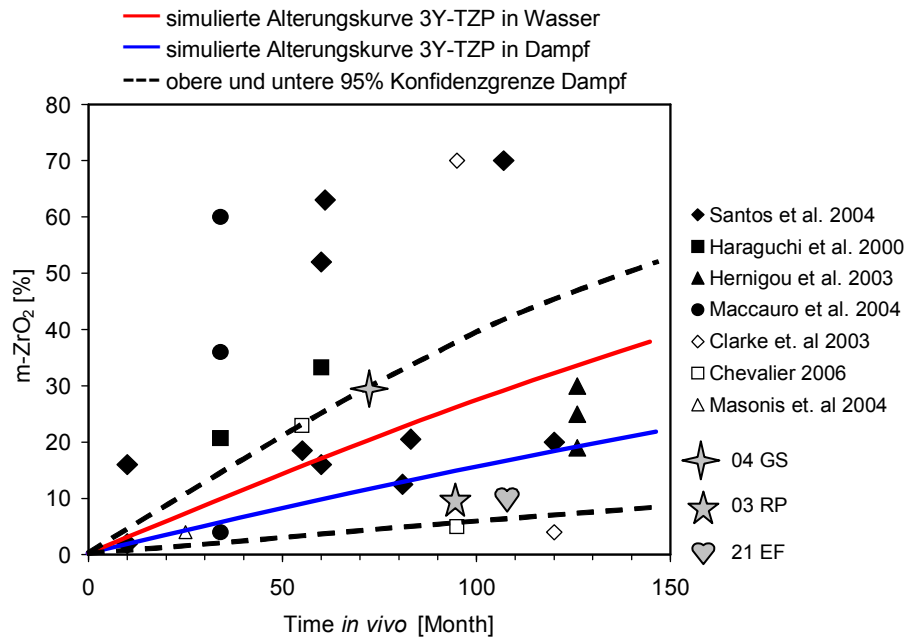


Abb. 50: Monokline Gehalte der explantierten Gelenköpfe in der Nähe des Konus, verglichen mit den Simulationskurven von 3Y-TZP bei 40 °C

Die Messwerte der drei untersuchten Implantate liegen innerhalb der Fehlergrenzen der in Kapitel 5.2.2 erstellten Simulation. 16 der insgesamt 26 Datenpunkte liegen innerhalb der Wahrscheinlichkeitsfläche. Die stark streuenden Werte aus der Literatur sind unsicher, da nicht bekannt ist, auf welchem Oberflächenbereich die Phasenanalysen durchgeführt wurden.

5.2.4 Diskussion

Es zeigte sich, dass ATZ gegenüber 3Y-TZP eine höhere Alterungsresistenz und damit eine bessere Langzeitstabilität besitzt. Um das zu verdeutlichen, sind in Abb. 51 die simulierten isothermen Transformationskurven von ATZ und 3Y-TZP bei 40 °C unter der Einwirkung von Wasserdampf- bzw. Wasser vergleichend dargestellt.

Die erhöhte hydrothermale Stabilität des ATZ gegenüber 3Y-TZP hängt einerseits mit der Substitution von 3Y-TZP durch Al_2O_3 zusammen, wodurch ein Verdünnungseffekt entsteht; andererseits wirken die Al_2O_3 Körner als Barriere für das fortschreitende Wachstum der monoklinen Phasenbereiche.

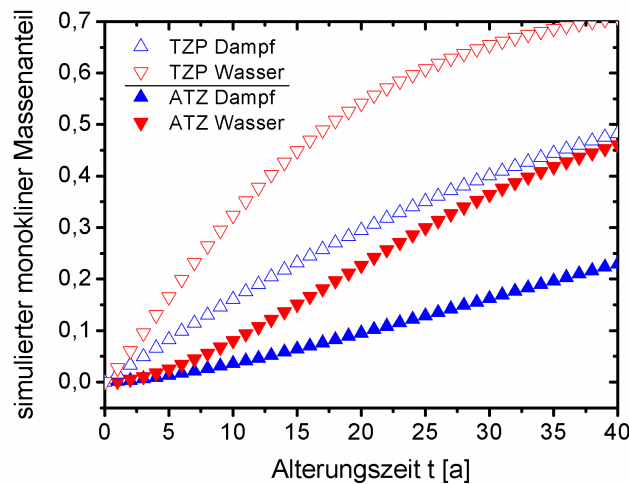


Abb. 51: zusammenfassende Darstellung der simulierten Alterungskurven von ATZ und 3Y-TZP bei 40 °C, gealtert in Wasserdampf und in Wasser

Von den drei Parametern der JMAK-Gleichung ist bei ATZ-Keramik nur die Geschwindigkeit der Phasentransformation, die durch die Transformationskonstante ausgedrückt wird, reduziert. Der Sättigungswert s der monoklinen Phase liegt in beiden Materialien bei ca. 75 ma.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an ZrO_2 , und ist im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig. Nachdem der Sättigungswert der monoklinen Phase erreicht wurde, wiesen die beiden Materialien eine Zusammensetzung nach Tabelle 16 auf.

Tabelle 16: Verbleibende Phasenanteile von 3Y-TZP bei monokliner Sättigung

Phase	ATZ	3Y-TZP
ZrO ₂ kubisch	13%	15%
Y ₂ O ₃	1%	1%
ZrO ₂ tetragonal	7%	7%
ZrO ₂ monoklin	56%	74%
Zr ₃ Y ₄ O ₁₂	3%	3%
α -Al ₂ O ₃	20%	-

Es verbleibt in beiden Materialien ein Rest an tetragonaler Phase von 7 %, der sich nicht mehr weiter umwandelt. Diese Stabilität der tetragonalen gegenüber der monoklinen Phase könnte einerseits durch mechanische Verspannungen innerhalb des Gefüges begünstigt sein, die der Volumenvergrößerung entgegenwirken, andererseits kann die Kristallitgröße der residualen tetragonalen Phase kleiner als der kritische Durchmesser sein, der eine Untergrenze für die Stabilität der monoklinen Phase darstellt.

Wasser- und Wasserdampflagerung führen in beiden Materialgruppen zu unterschiedlichen Alterungsgeschwindigkeiten und zu Temperaturabhängigkeiten der Transformationskonstanten, was in Abb. 52 anhand der sich schneidenden ARRHENIUS-Plots dargestellt ist.

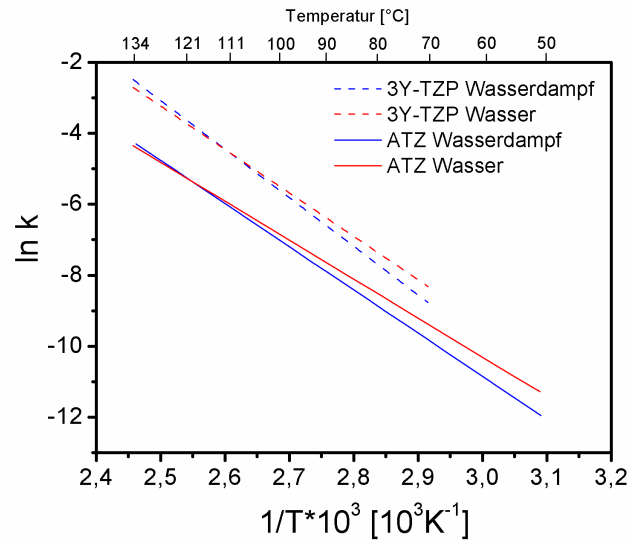


Abb. 52: Arrhenius-Plots von 3Y-TZP und ATZ bei Alterung in Wasserdampf bzw. in Wasser

Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden im ARRHENIUS-Plot liegt beim 3Y-TZP bei ca. 111 °C und beim ATZ bei ca. 121 °C, d. h. sie liegen nah bei 100 °C. Bei dieser Temperatur kann bekanntermaßen zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase des Wassers nicht unterschieden werden. Die Transformationskonstanten sind demnach in der Nähe von 100 °C in beiden Materialtypen, unabhängig vom Umgebungsmedium, gleich groß, wie Tabelle 7 und 8 bzw. Tabelle 11 und 12 anhand der gemessenen Einzelwerte belegen.

Oberhalb und unterhalb der Schnittpunkte der ARRHENIUS-Plots beeinflusst das Umgebungsmedium (Wasser- oder Wasserdampf) die Transformationsgeschwindigkeit und somit die Transformationskonstante merklich. Der Grund dafür liegt in der temperaturabhängigen Stoffmengenkonzentration von H₂O-Molekülen pro Volumen im Wasserdampf. Diese ändert sich, wie es in Abb. 8 dargestellt ist, über den untersuchten Temperaturbereich etwa um den Faktor drei. Im Gegensatz dazu verändert sich die volumenbezogene Stoffmengenkonzentration von H₂O im Wasser nur marginal.

Demnach ist bei der Alterung in Wasser die Transformationskonstante nur temperaturabhängig, während bei der Alterung in Wasserdampf ein Einfluss der H₂O-Konzentration an der Oberfläche der Keramik hinzukommt. Da die Konzentrationsänderung im Wasserdampf an die Temperaturänderung gekoppelt ist, lässt sich die ARRHENIUS-Beziehung, auch auf diesen thermisch aktivierten Gesamtprozess anwenden. Die Gültigkeit der ARRHENIUS-Beziehung für die Alterung im Wasserdampf wird durch die Untersuchungen beider Keramiken belegt.

Der AVRAMI-Exponent n zeigte keine systematische Abhängigkeit von der Temperatur. Stattdessen schwankt der Parameter beim ATZ und beim 3Y-TZP innerhalb des betrachteten

Temperaturbereichs im Wertebereich von $1,6 \pm 0,7$, wobei er für ATZ etwas höher liegt als für 3Y-TZP. Die Wasserlagerung führte bei beiden Materialien zu etwas höheren AVRAMI-Exponenten als die Lagerung im Wasserdampf. Man kann nicht ohne weiteres aus dem AVRAMI-Exponenten Aussagen über den Mechanismus der Phasentransformation ableiten, er gibt jedoch Hinweise auf die Keimbildungsrate.

Es wird angenommen, dass am Beginn der Alterung bereits monokline Keime existierten bzw. neue Keime gebildet werden, die mit zunehmender Alterungszeit verbraucht werden.

Eine abnehmende Keimbildungsrate impliziert, dass der AVRAMI-Exponent mit fortschreitender Reaktionszeit kleiner wird. Daher muss man die zeitliche Veränderung des Avrami-Exponenten untersuchen, wie es in Abb. 53 anhand der Auftragung von $\ln \ln(1/(1-mX))$ über $\ln t$ dargestellt ist. Der Anstieg der Regressionsgeraden ist gleich dem AVRAMI-Exponenten n . Dieser unterscheidet sich im Wert etwas vom konstanten, nach Gl. 25 gefitteten AVRAMI-Exponenten, der einen über alle Abschnitte gemittelten Parameter darstellt.

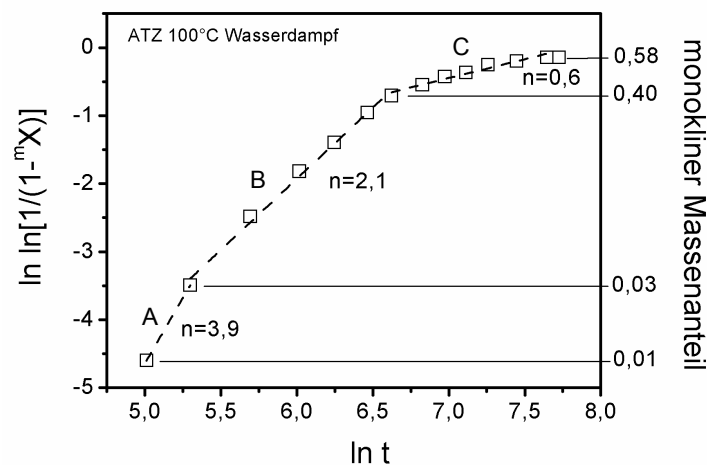


Abb. 53: Auftragung von $\ln \ln(1/(1-mX))$ über $\ln t$ zur Bestimmung des Avrami-Exponenten n am Beispiel der isothermen Transformation von ATZ bei 100 °C in Wasserdampf

Die Auftragung von $\ln \ln(1/(1-mX))$ über $\ln t$ in Abb. 53 führt nicht wie in Abb. 10B zu einem linearen Zusammenhang, sondern zu einem stufenweisen Abfall des Anstiegs über der Reaktionszeit, was auf eine Änderung des Keimbildungsmechanismus hindeutet. Das ist damit zu erklären, dass sich monokline Keime nur an bevorzugten Orten, wie Korngrenzen oder Kornkanten bilden, die nach bestimmten Zeiten gesättigt sind (site-saturation). In [56] sind Masterkurven für diese kinetischen Prozesse dargestellt. Damit lässt sich die Kurve in Abb. 53, die hier stellvertretend für alle ATZ-Keramik dargestellt ist, im Hinblick auf die Keimbildungsmechanismen mit Hilfe von drei Abschnitten erklären.

Der hohe AVRAMI-Exponent in Abschnitt A von 3,9 ist dadurch zu erklären, dass die mit konstanter Rate gebildeten monoklinen Keime, obwohl diese bevorzugt an Korngrenzen oder -

kanten liegen, als statistisch im Volumen verteilt behandelt werden können. Dieser Abschnitt der frühen Keimbildung ist nur selten experimentell zugänglich.

Die Bildung weiterer Keime ist mit einer gegenseitigen Beeinflussung dieser verbunden. Dadurch sinken die Keimbildungsrate und damit der AVRAMI-Exponent in Abschnitt B auf Werte zwischen 1 und 2,2. Das entspricht nach CHRISTIAN [56] einer Keimbildung an Korngrenzen bzw. Kornkanten. Der Wert von n in diesem Abschnitt der Phasentransformation entspricht etwa dem Wert, der mittels nichtlinearer Regression ermittelt wurde und in Tabelle 7 und 8 bzw. Tabelle 11 und 12 aufgeführt ist.

In Abschnitt C, bei einem Anteil an monokliner Phase von ca. 40 ma.-%, sind alle Korngrenzflächen mit neugebildeter monokliner Phase belegt (site-saturation) und die Keimbildung kommt zum Erliegen. Die sehr kleinen monoklinen Kristallite wachsen von den Korngrenzflächen in die viel größeren (tetragonalen) Gefügekörner hinein, wobei keine neue Keimbildung mehr auftritt. Es wird vermutet, dass die monoklinen Kristallite lattenförmigen Habitus besitzen und stark verzwillingt sind [110].

Obwohl mit der Simulation und den Parameteranalysen wichtige Hinweise über den martensitischen Transformationsprozess und seine zeitliche Entwicklung gewonnen werden konnten und die Simulation durch Explantat-Untersuchungen verifiziert werden konnte, bleiben aufgrund der Komplexität des Systems Fragen unbeantwortet. Insbesondere die tiefenaufgelöste Untersuchung der hydrothermalen Alterung sowie der Transport und die Wirkung des Wassers sind Gegenstand der folgenden Kapitel.

5.3 Tiefenaufgelöste Alterungskinetik an ATZ

5.3.1 Tiefenprofil der monoklinen Phase

Mittels GIXRD wurden ATZ-Proben untersucht, die bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C, 111 °C, 121 °C und 134 °C in Wasserdampf gealtert wurden. In Abb. 54 sind die aus den GIXRD Messungen berechneten Tiefenprofile der monoklinen Phase dargestellt. Mit zunehmender Alterungszeit steigen die Gehalte der monoklinen Phase über das gesamte Profil an. Vergleicht man die Profile bei unterschiedlichen Alterungstemperaturen, stellt man fest, dass sich die Form der Profile bei gleichem integralem monoklinem Gehalt unabhängig von der Temperatur ausbilden.

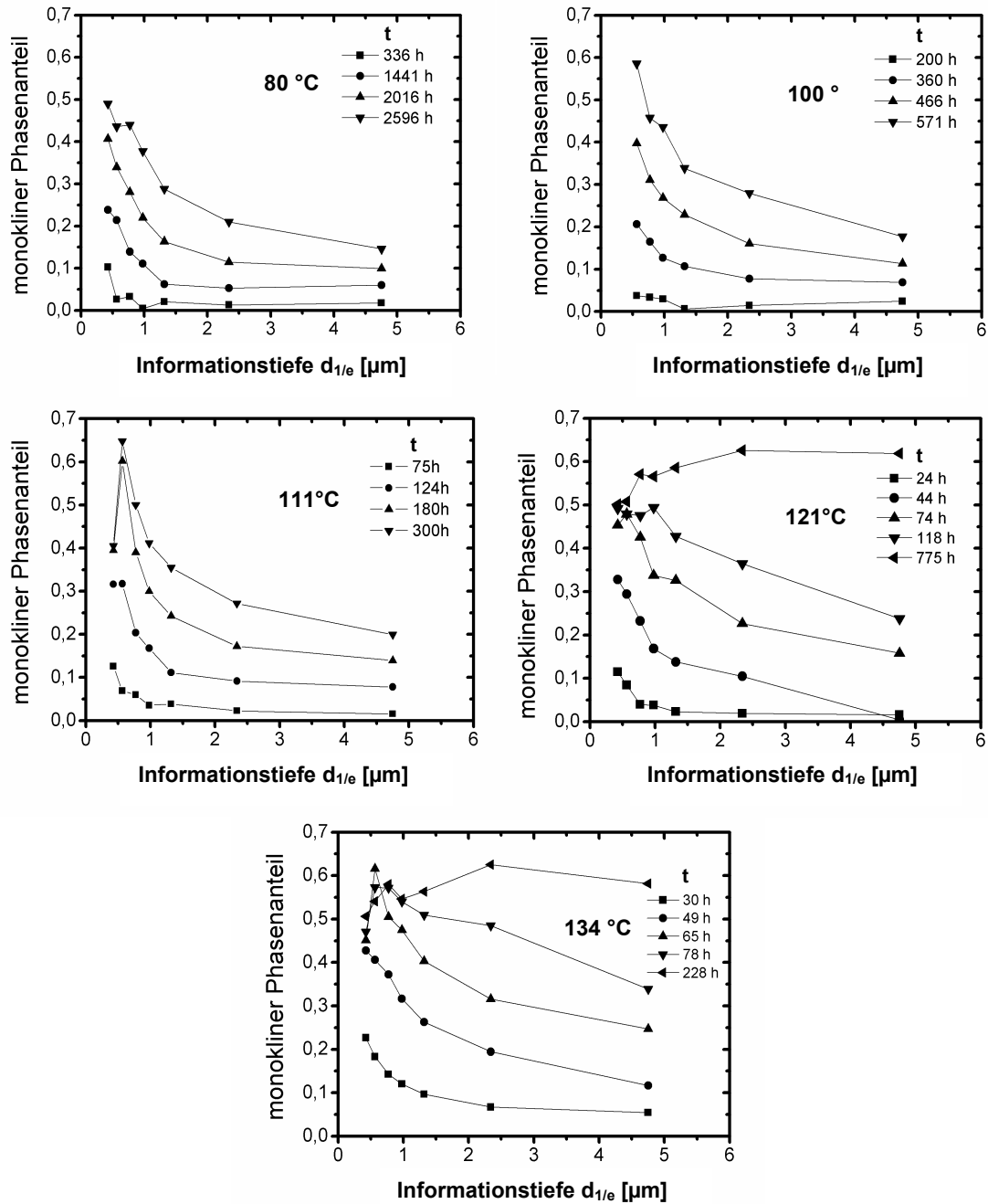


Abb. 54: Tiefenprofile der monoklinen Phase berechnet aus GIXRD-Messungen an ATZ-Proben nach unterschiedlichen Alterungszeiten t

Die Phasentransformation beginnt an der Oberfläche und setzt sich schnell ins Volumen fort. Das ist an den flachen Profilverläufen zu erkennen. Es gibt demnach keine scharfe Grenzfläche zwischen der monoklinen Randschicht und dem Volumen der Keramik.

In Kapitel 5.2 wurde integral über einen Tiefenbereich, der in der Größenordnung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung liegt, gemittelt. Die oberflächennahen Schichten, in denen die Phasentransformation beschleunigt stattfindet, bekommen dabei ein zu geringes Gewicht und sollten anhand der Tiefenprofile weiterführend behandelt werden.

5.3.2 Wachstumsgeschwindigkeit der monoklinen Randschicht

Für jede diskrete Schicht $d_{1/e}$ können isotherme Transformationskurven ermittelt werden. Diese isothermen Transformationskurven lassen sich aus Abb. 54 ableiten, wenn man in den Diagrammen bei einer vorgegebenen Tiefe $d_{1/e}$ die zeitlicher Abfolge die monoklinen Gehalte entnimmt und wie in Abb. 55 dargestellt ist, über die entsprechenden Alterungszeiten t aufträgt.

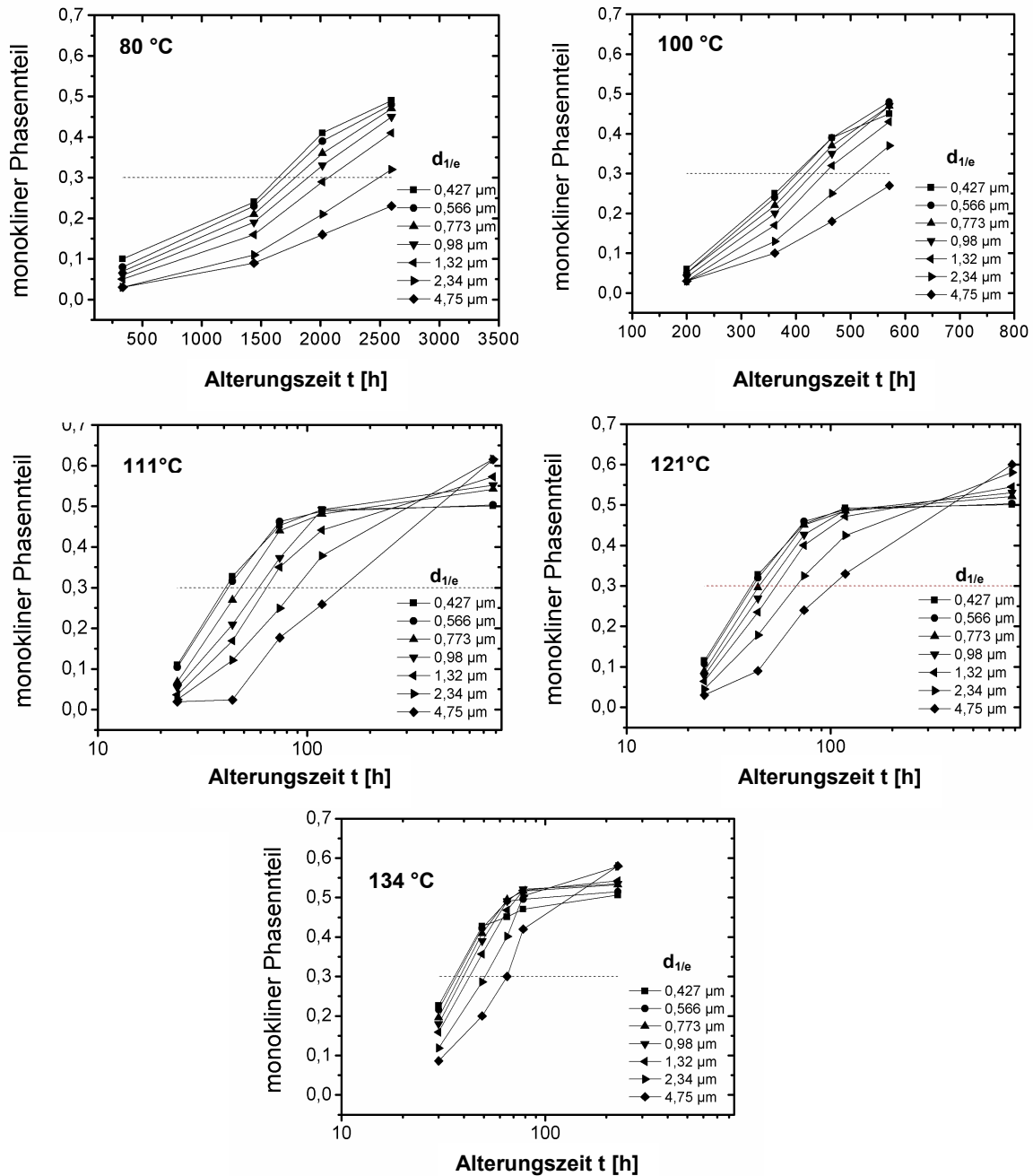


Abb. 55: Isotherme Transformationskurven der Schichten $d_{1/e}$ in gealterten ATZ-Proben; am Schnittpunkt der gestrichelten Linie mit den Transformationskurven lässt sich die Halbwerts-Alterungszeit $t_{0,5}$ ablesen

Die Halbwerts-Alterungszeit $t_{0,5}$ ist die Zeit, in der sich 50 % der umwandelbaren tetragonalen Phase in die monokline Phase umgewandelt haben. Bei einem Sättigungswert von ca. 60 ma.-% m-ZrO₂ liegt der Halbwert entsprechend bei 30 ma.-% m-ZrO₂. In Abb. 55 lässt sich $t_{0,5}$ am Schnittpunkt der gestrichelten Linie mit den Transformationskurven ablesen. Trägt man die Schichtdicken $d_{1/e}$ über der Halbwertszeit $t_{0,5}$ auf, erhält man für jede Alterungstemperatur eine lineare Funktion. Der Anstieg der Geraden in Abb. 56 ist die Wachstumsgeschwindigkeit κ_m der monoklinen Randschicht, die hier in $\mu\text{m}/\text{h}$ angegeben wird.

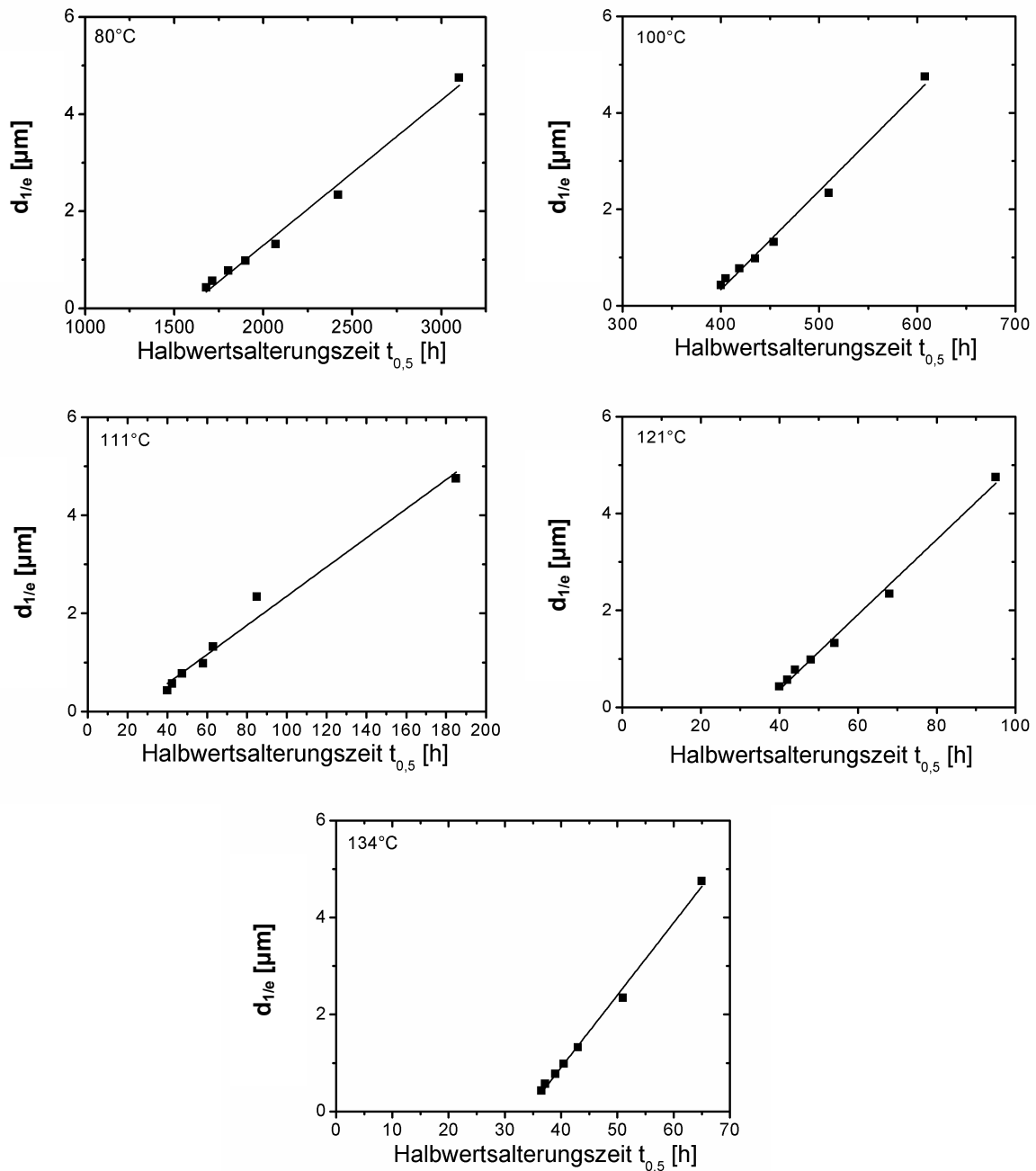


Abb. 56: Monokline Schichtdicke $d_{1/e}$ über der der Halbwertsalterungszeit $t_{0,5}$

In Tabelle 17 sind die Schichtwachstumsgeschwindigkeiten der monoklinen Phase für die jeweiligen Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 17: Schichtwachstumsgeschwindigkeit κ_m und der Schnittpunkt mit der Abszisse t_0 sowie die logarithmierte Schichtwachstumsgeschwindigkeit

Temp. [°C]	κ_m [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Fehler κ_m	t_0 [h]	$\ln \kappa_m$	Fehler $\ln \kappa_m$
80	0,00299	1,31E-04	1567	-5,81	-0,043
100	0,02044	8,92E-04	383	-3,89	-0,043
111	0,02969	0,00179	21	-3,52	-0,059
121	0,07747	0,00271	35	-2,56	-0,034
134	0,14926	0,00456	34	-1,90	-0,030

Die Geschwindigkeit κ_m ist merklich temperaturabhängig und nahezu über den gesamten Reaktionsverlauf konstant (siehe Abb. 56) und zeigt darüber hinaus ein Arrhenius-Verhalten. In Abb. 57 ist dementsprechend $\ln \kappa_m$ über der reziproken Temperatur aufgetragen.

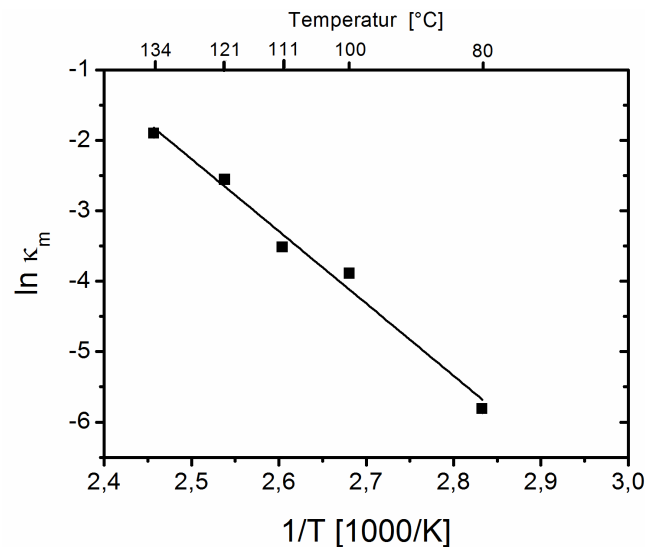


Abb. 57: Arrhenius-Plot von $\ln \kappa_m$ über der reziproken Alterungstemperatur

Die Aktivierungsenergie E_{ak} beträgt 85 kJ/mol und der Schnittpunkt mit der Ordinate κ_{m0} liegt bei $1,4 \cdot 10^{10} \mu\text{m}/\text{h}$.

5.3.3 Diskussion

Die tiefenaufgelöste Charakterisierung der Alterungskinetik ist für ATZ in Wasserdampf durchgeführt worden. Aus den Tiefenprofilen der monoklinen Phase wurden für einzelne Schichten isotherme Transformationskurven erstellt und daraus die Schichtwachstumsgeschwindigkeit κ_m der monoklinen Phase berechnet. Die Größe κ_m hat im Gesamtprozess einen Bezug zur Transformationskonstanten k und wird oftmals als „effektive“ Reaktionskon-

stante bezeichnet [54]. Sie beinhaltet aber neben der Temperaturabhängigkeit auch Einflüsse des Transportmechanismus. Darum ist κ_m nur in Ausnahmen über die gesamte Reaktionszeit konstant und folgt bei diffusionsbestimmten Prozessen einem \sqrt{t} -Gesetz.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der monoklinen Randschicht ist mit Ausnahme des frühen Stadiums der Keimbildung konstant, was auf eine poröse Randschicht rückschließen lässt, durch die das Wasser ohne große Behinderung zur Reaktionszone vordringen kann. Die Ergebnisse deuten in diesem Stadium nicht auf einen diffusiven, sondern vielmehr auf einen konvektiven bzw. kapillaren Transport des Wassers in das Volumen hin. Dieser Transportprozess ist so schnell, dass er nicht limitierend auf die Phasentransformation wirkt. Ähnliche Ergebnisse wurden unlängst von CHEVALIER ET AL. [111] nach Alterungsexperimenten an 3Y-TZP mit poröser Oberfläche veröffentlicht.

Die Schichtwachstumsgeschwindigkeit κ_m zeigt aufgrund der Temperaturabhängigkeit ein deutliches ARRHENIUS-Verhalten. Die Aktivierungsenergie E_{ak} liegt in der gleichen Größenordnung wie bei der tiefengemittelten Alterungskinetik von ATZ. Eine Extrapolation der kinetischen Parameter und eine Simulation der Tiefenprofile bei Körpertemperatur sind trotz ARRHENIUS-Verhaltens nicht mit hinlänglicher Genauigkeit möglich.

5.4 Mechanische Oberflächencharakterisierung

5.4.1 Knoop-Mikrohärte

Die Verformung eines Körpers infolge einer Indentation setzt sich aus einem elastischen und einem plastischen Anteil zusammen. Der elastische Verformungsanteil geht nach dem Entlasten wieder zurück, der plastische Verformungsanteil kann nach dem Entlasten ausgemessen und in eine Mikrohärte umgerechnet werden. Die Indentationstiefe wird darum fortführend als plastische Tiefe bezeichnet.

In Abb. 58 ist die Knoop-Mikrohärte von Al_2O_3 , 3Y-TZP und ATZ über der plastischen Tiefe angegeben. Aus dem Profil der Mikrohärte von Al_2O_3 und 3Y-TZP wurde über die Volumenschwundregel die Härte von ATZ über Interpolation ermittelt (rote Linie in Abb. 58). Die berechnete Kurve stimmt gut mit dem gemessenen Profil für ATZ überein.

Die Profile der Knoop-Mikrohärte zeigen bei den nicht gealterten Keramiken eine exponentielle Abnahme der Härte von der Oberfläche ins Volumen. Diese Nichtlinearität ist auf einen „Indentation Size Effect“ (ISE) zurückzuführen. In Abb. 59 ist die Kraft-Eindringkurve für eine ungealterte ATZ-Probe beispielhaft dargestellt.

Die gemessene Härte hängt somit von der Eindruckkraft ab. Die gemessenen Knoop-Mikrohärten in Abb. 58 entsprechen etwa Vickers-Mikrohärten aus der Literatur [104]. Die

Härtewerte von Nanoindentationen liegen, wegen der geringen Eindruckkräfte, höher als die gemessenen Knoop-Mikrohärten [55].

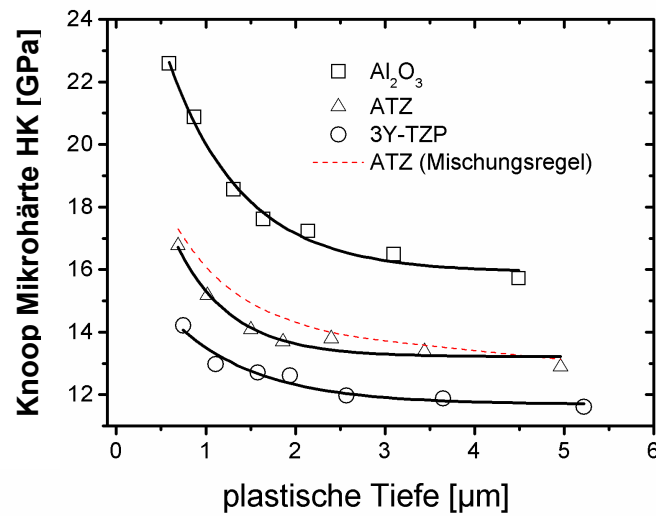


Abb. 58: Knoop-Mikrohärte von Al_2O_3 , 3Y-TZP und ATZ mit ansteigenden Eindrucklasten, aufgetragen über der plastischen Eindringtiefe im Ausgangszustand

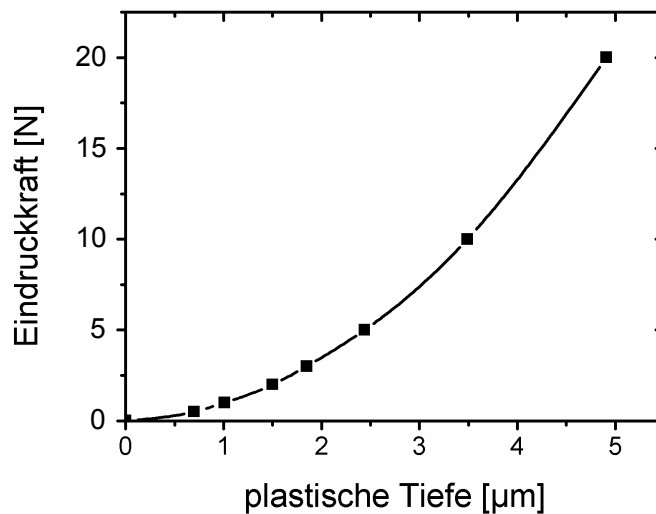


Abb. 59: Eindruckkraft über der Eindringtiefe eines Knoop-Indenters am Beispiel einer ATZ-Probe im Ausgangszustand

Ziel war, die Mikrohärte an ATZ- und 3Y-TZP-Proben nach bestimmten Alterungsschritten tiefenaufgelöst zu messen und mit dem Gehalt der monoklinen Phase zu korrelieren. In Abb. 60 sind die Härteprofile von unterschiedlich lange gealterten ATZ- und 3Y-TZP-Proben dargestellt.

In Kapitel 5.3.1 wurde gezeigt, dass das Tiefenprofil der monoklinen Phase in einer Beziehung zum integralen, tiefengemittelten Gehalt der monoklinen Phase steht. Um die Knoop-

Mikrohärte unabhängig von der Alterungszeit und von der Alterungstemperatur zu betrachten, wurden die Knoop-Mikrohärten darum mit dem tiefengemittelten monoklinen Gehalt der Keramiken korreliert.

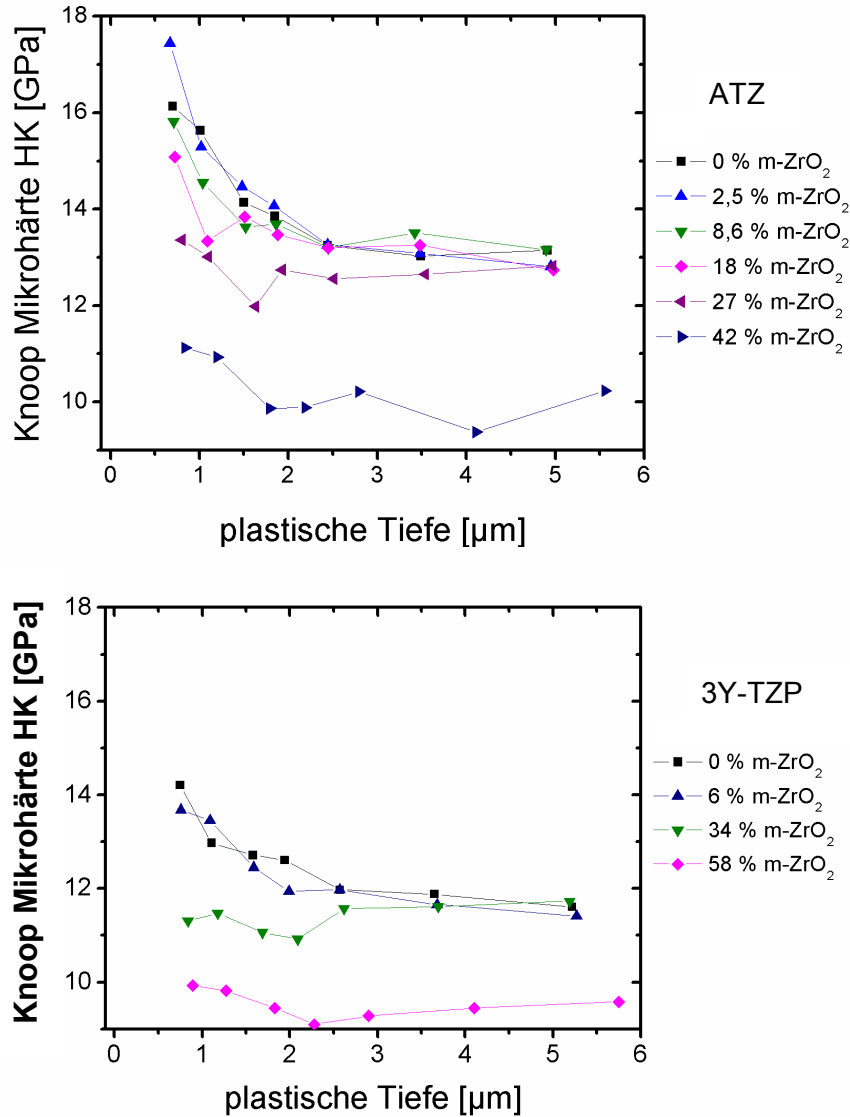


Abb. 60: Mikrohärtigkeitsprofile von ATZ und 3Y-TZP nach verschiedenen langen Alterungsschritten

Die Mikrohärtigkeit nimmt mit zunehmendem monoklinem Gehalt in der Randschicht ab. Je geringer die Eindrucklast bzw. die Eindringtiefe ist, umso größer wird der Einfluss der monoklinen Phase auf die gemessenen Härtewerte. Darum ist bei hohen Eindrucklasten von 20 N (HK 2) der Einfluss der monoklinen Phase auf die Knoop-Mikrohärte sehr gering und bei geringen Eindrucklasten von 0,5 N (HK 0,05) sehr groß. Härtemessungen mit geringen Eindrucklasten sind demnach sehr sensitiv in Bezug auf die hydrothermale Alterung von Zirkonoxid, zeigen aber verständlicherweise einen ISE.

Um den Einfluss der Alterung relativ zum Ausgangszustand darzustellen und um damit den ISE zu eliminieren, wurden die nicht gealterten Proben als Referenz benutzt und die relative Veränderung der Härte infolge der Alterung ermittelt. In Abb. 61 sind die relativen Änderungen der Knoop-Mikrohärte (ΔHK) von ATZ und 3Y-TZP für verschiedene Gehalte an monokliner Phase über der plastischen Tiefe dargestellt.

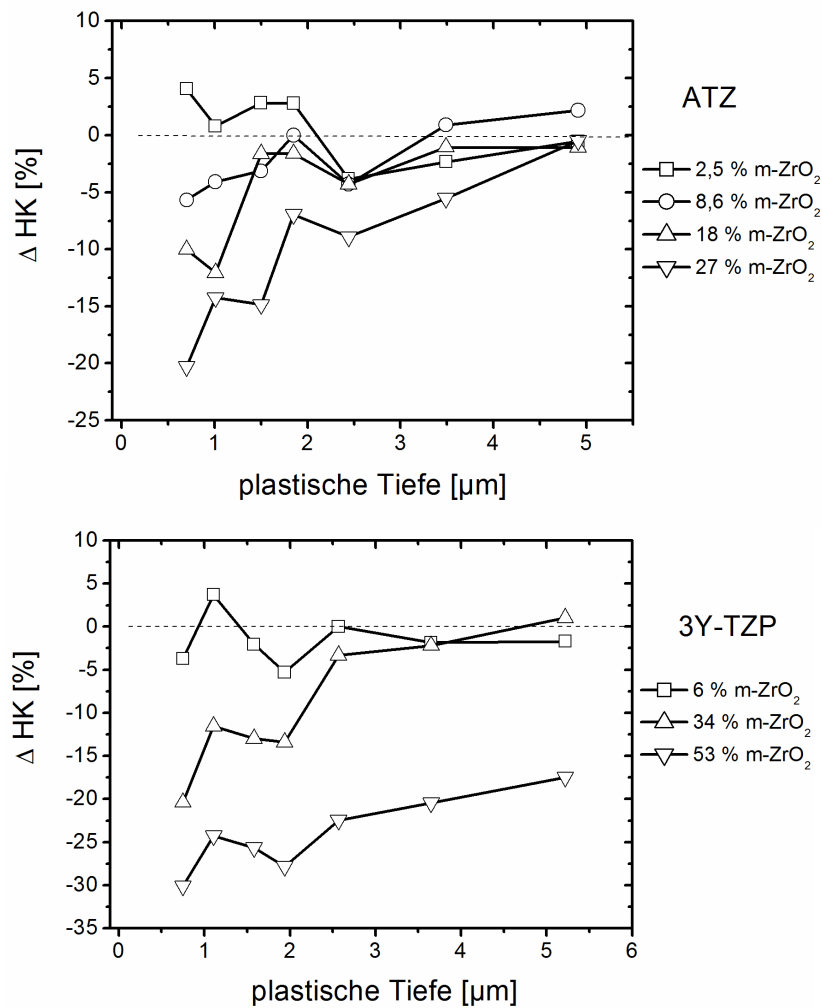


Abb. 61: Relative Änderung der Mikrohärte von ATZ (oben) und 3Y-TZP (unten) mit fortschreitender Alterung, über der plastischen Eindringtiefe

Geringe Gehalte an monokliner Phase (< 6 %) bedingen noch keinen Härteverlust an der Oberfläche, sondern teilweise einen Härtezuwachs infolge von Druckspannungen. Ein Monokliner Gehalt von ca. 9 % bewirkt beim ATZ bereits einen Härteverlust um 5 %.

Die Kurven in Abb. 61 korrelieren indirekt mit den Profilen der monoklinen Phase in Abb. 54. Die höchste Sensitivität gegenüber dem monoklinen Phasengehalt zeigt der HK 0,05-Messwert, dessen Eindringtiefe bei ca. 0,75 μm liegt, was etwa einem doppelten Korndurchmesser entspricht.

Trägt man, wie in Abb. 62 gezeigt ist, die HK 0,05-Messwerte über dem integralen monoklinen Gehalt der Keramik auf, wird deutlich, dass die Mikrohärtigkeit unmittelbar an der Oberfläche mit steigendem monoklinen Gehalt linear abnimmt.

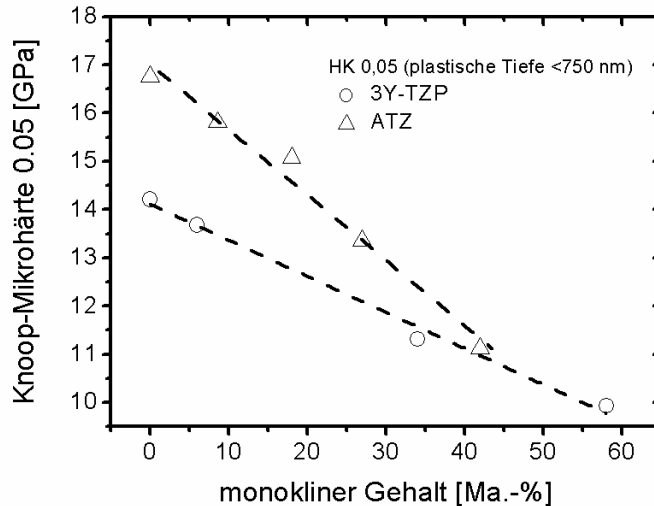


Abb. 62: Härteverlust von HK 0,05 über dem integralen Gehalt der monoklinen Phase

Der integrale monokline Gehalt wurde mit symmetrischer BBXRD bestimmt und nicht mit GIXRD. Das bedeutet, dass der monokline Gehalt in der Schicht, in die der Indenter mit 450 nN eindringt, viel größer ist als in Abb. 62 angegeben. Trotzdem korrelieren die Größen sehr gut, und die Knoop-Mikrohärtigkeit ist demnach ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung der Oberflächendegradation infolge der hydrothermalen Alterung. Die Regressionsgeraden in Abb. 62 lassen sich mit folgenden linearen Gleichungen beschreiben:

$$\text{ATZ:} \quad \text{HK}_{0,05} = -0,135 \text{ mX} \cdot 100\% + 17,0 \quad \text{Gl. 62}$$

$$\text{3Y-TZP:} \quad \text{HK}_{0,05} = -0,075 \text{ mX} \cdot 100\% + 14,1 \quad \text{Gl. 63}$$

Bei ATZ ist der Härteverlust infolge der LTD demnach größer als beim TZP, es besitzt aber aufgrund des Al_2O_3 -Anteils eine höhere Härte im Ausgangszustand als 3Y-TZP, so dass ATZ bis ca. 45 % m- ZrO_2 einen Härtevorteil gegenüber 3Y-TZP besitzt. Das müsste sich in einem höheren Verschleißwiderstand der Keramik bemerkbar machen. Besonders dann, wenn hydrothermale und tribologische Beanspruchung gleichzeitig auftreten, wie es im Einsatz als Gelenkersatz im menschlichen Körper der Fall ist.

5.4.2 Verschleißtests an gealterten ATZ-Proben

Für diesen Test wurden ATZ-Paarungen bei 134 °C unter Wasserdampf so lange gealtert, bis sie einen monoklinen Gehalt von ca. 30 % aufwiesen. Dieser wurde mit BBXRD gemessen, bezieht sich also auf eine Informationstiefe von ca. 8 µm. Die gealterten Paarungen sowie eine ungealterte Paarung wurden im Ring-auf-Scheibe-Prüfstand bis zu 720 000 Zyklen getestet. In Abb. 63 ist das spezifische Verschleißvolumen der Scheiben über der Zyklenzahl aufgetragen. Das Verschleißvolumen konnte mit Hilfe der Dichte aus dem gravimetrisch ermittelten Verschleiß berechnet werden.

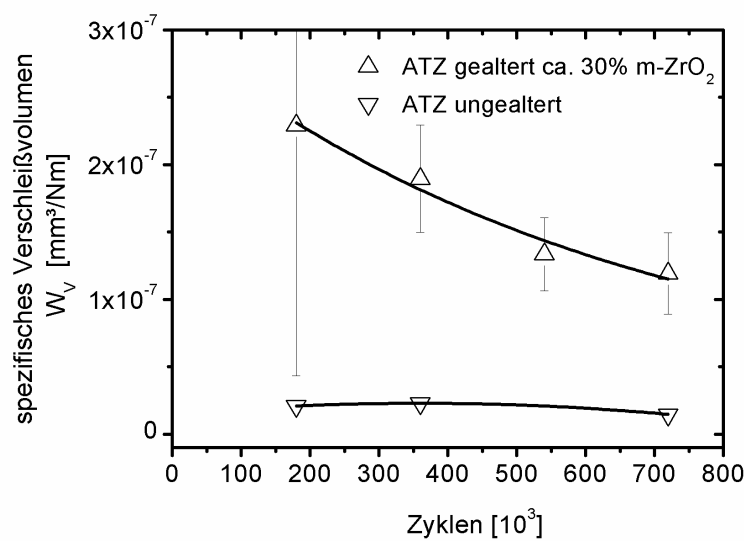


Abb. 63: spezifisches Verschleißvolumen von gealterten und ungealterten ATZ-Scheiben während des Ring-auf-Scheibe-Tests

Das spezifische Verschleißvolumen der gealterten Scheiben sinkt mit zunehmender Zyklenzahl. Das ist auf den Abtrag der weichen Randschicht mit hohem monoklinen Gehalt zurückzuführen. Da der Gehalt der monoklinen Phase an der Oberfläche einen Gradienten besitzt und zum Volumen hin abnimmt, „gräbt“ sich der Ring bis in eine Tiefe ein, in der die monokline Phase einen „unschädlich“ geringen Anteil aufweist, der die Gefügeeigenschaften nicht mehr negativ beeinflusst.

Die Tiefe der Verschleißspur lässt sich aus dem Verschleißvolumen berechnen. Der Gehalt der monoklinen Phase in der Verschleißspur wurde mit FOX-XRD gemessen. In Abb 64 sind die Verschleißspurtiefen der Scheiben bzw. die monoklinen Phasengehalte in der Verschleißspur von gealterten und ungealterten ATZ-Proben über der Zyklenzahl aufgetragen. Nach etwa 400000 Zyklen liegt die Spurtiefe bei etwa 5 µm und nimmt mit fortlaufender Testzeit nicht mehr so schnell zu wie zu Beginn der Versuche. Das liegt daran, dass die monokline Phase in dieser Tiefe soweit abgenommen hat, dass das Gefüge der tribologischen

Beanspruchung stärker widerstehen kann. Im Hinblick auf Abb. 61 entspricht das der Tiefe, in der die Mikrohärte wieder den Ausgangswert annimmt. Der Gehalt der monoklinen Phase in der Verschleißspur fällt mit zunehmender Zyklenzahl ab und erreicht bei ca. 400000 Zyklen einen konstanten Wert von ca. 10 ma.-% (Abb. 64 rechts). Dieser Gehalt an monokliner Phase entspricht nach Abb. 62 einem Härteverlust von ca. 8 % relativ zum ungealterten Ausgangszustand.

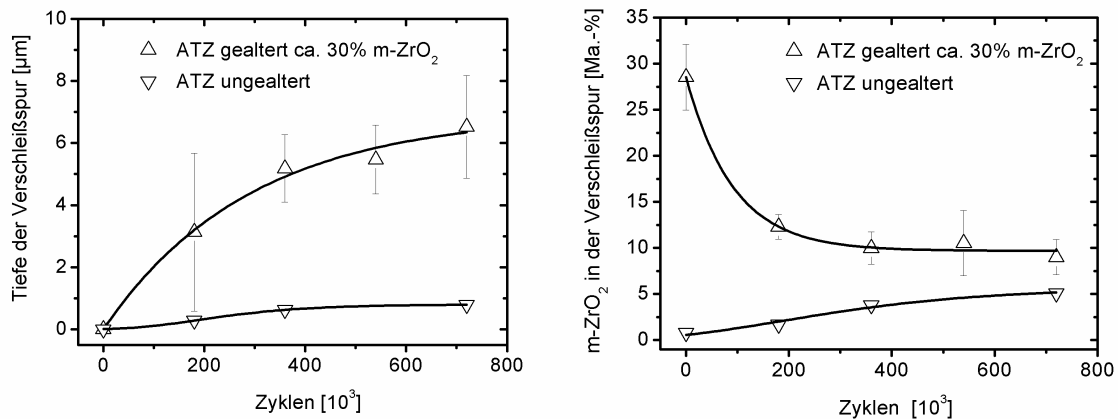


Abb. 64: Tiefe der Verschleißspur der Scheiben (links) und monokliner Phasengehalt in der Verschleißspur (rechts), aufgetragen über der Zyklenzahl

Die Verschleißvolumina der ungealterten Scheiben sind sehr gering, so dass die Verschleißspur scheinbar nicht tiefer wird als ca. 0,8 µm. Der Gehalt der monoklinen Phase in der Verschleißspur der ungealterten Scheibe steigt kontinuierlich an und nähert sich asymptotisch einem Wert von 10 ma.-% an. Dieser monokline Gehalt scheint die „Reaktion“ des Materials auf die mechanische Beanspruchung während des Verschleißtests zu sein, die sich nach langen Zeiten unabhängig von der Probenvorbehandlung einstellt. Es wird vermutet, dass sich die Oberfläche in diesem Fall von selbst mechanisch konditioniert bzw. verstärkt.

5.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung

In den folgenden Kapiteln wird auf mikrostrukturelle Veränderungen infolge der hydrothermal induzierten Phasentransformation eingegangen. FESEM-Untersuchungen an der Oberfläche und an Querschliffen von gealterten ATZ-Proben geben einen Eindruck über die Gefügedegradation infolge der Alterung. Anhand von NRA-Untersuchungen wurden Tiefenprofile des Wasserstoffs in gealterten ATZ- und 3Y-TZP-Proben gemessen. Daraus werden Rückschlüsse zum Transport des Wassers während des Alterungsprozesses abgeleitet. Abschließend werden anhand von Realstrukturparametern aus der Rietveld Verfeinerung die

Veränderung der mittleren Kristallitgrößen sowie die kristallographischen Orientierungen der tetragonalen und der monoklinen Phase untersucht.

5.5.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In Abb. 65 ist die Oberfläche von ATZ-Proben nach drei Alterungsstadien dargestellt. Der monokline Gehalt steigt von A nach C an. Die dunklen Bereiche sind die Al_2O_3 -Körner, die hellen Bereiche gehören zur ZrO_2 -Matrix. In Abb. 65A sind die Korngrenzen deutlich zu erkennen.

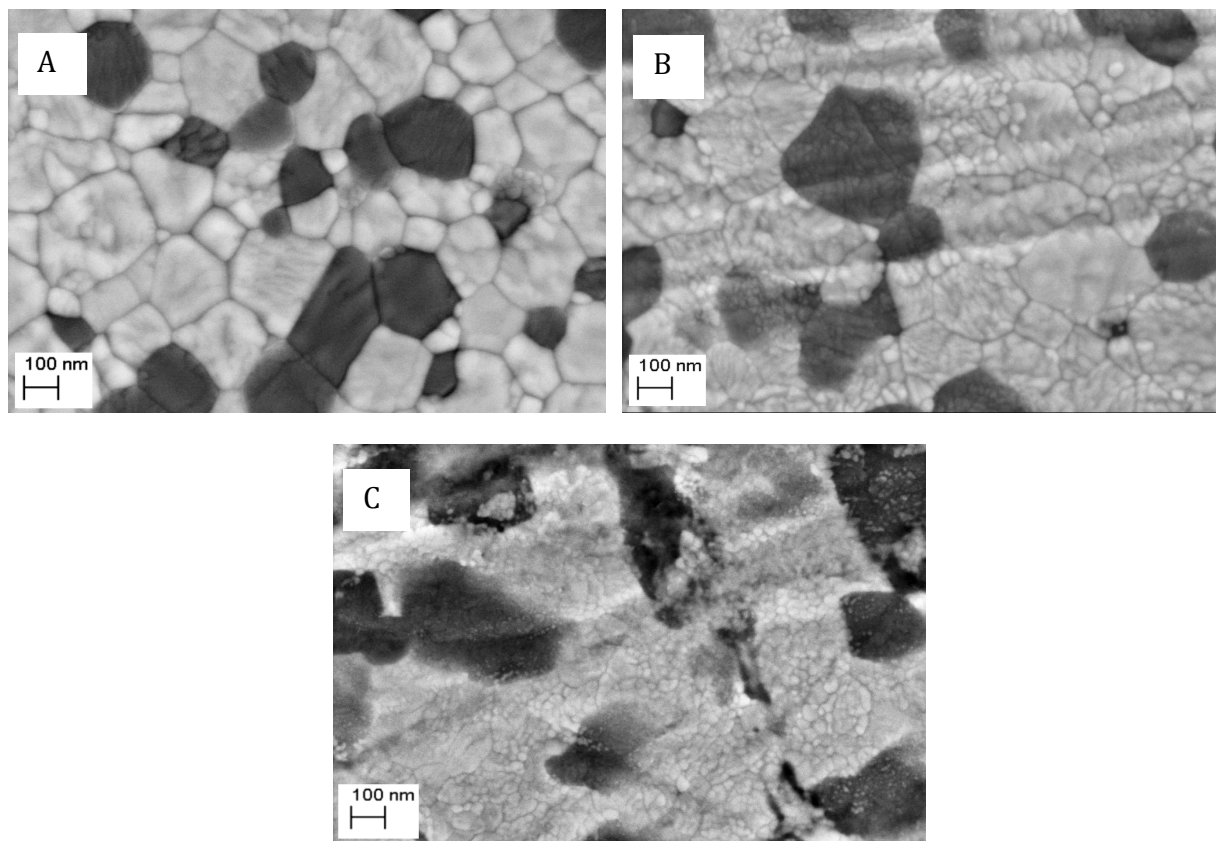


Abb. 65: FESEM-Aufnahmen von ATZ-Oberflächen im Ausgangszustand (A), mit 2,5 % m- ZrO_2 (B), und mit 56 % m- ZrO_2 (C)

In Abb. 65B sieht man, wie aus den großen Y-TZP-Körnern viele kleine Einzelbereiche entstehen. Die ursprünglichen Korngrenzen sind noch vage zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den feinen Körnchen um transformierte monokline Bereiche handelt. Obwohl die Probe einen sehr niedrigen monoklinen Gehalt von 2,5 ma.-% aufwies, scheint die Oberfläche bereits stark durch die Alterung angegriffen zu sein. Es sind jedoch noch keine Risse oder Kornausbrüche zu erkennen.

Abb. 65C zeigt, dass eine weitgehende Oberflächendegradation stattgefunden hat. Die Integrität des Gefüges ist verlorengegangen. Es sind keine ursprünglichen Korngrenzen mehr zu sehen, stattdessen lassen sich nur sehr feine Körnchen wahrnehmen, bei denen es sich, wie man aus den GIXRD-Messungen ableiten kann, um überwiegend monokline Phasenbereiche handelt. Zwischen den Körnchen sind feine Risse und Ausbrüche erkennbar, durch die das Wasser während der hydrothermalen Beanspruchung ins Volumen eindringen kann.

In Abb. 66 sind FESEM-Aufnahmen an Querschliffen gealterter ATZ-Proben abgebildet. Abb. A zeigt einen Querschliff von einer Probe mit einem monoklinen Gehalt von 2,5 ma.-% mit den typischen Schleifspuren. Der monokline Gehalt der Probe entspricht dem in Abb. 65B. Am Querschliff ist zu erkennen, dass noch keine weitreichende Volumenschädigung stattgefunden hat.

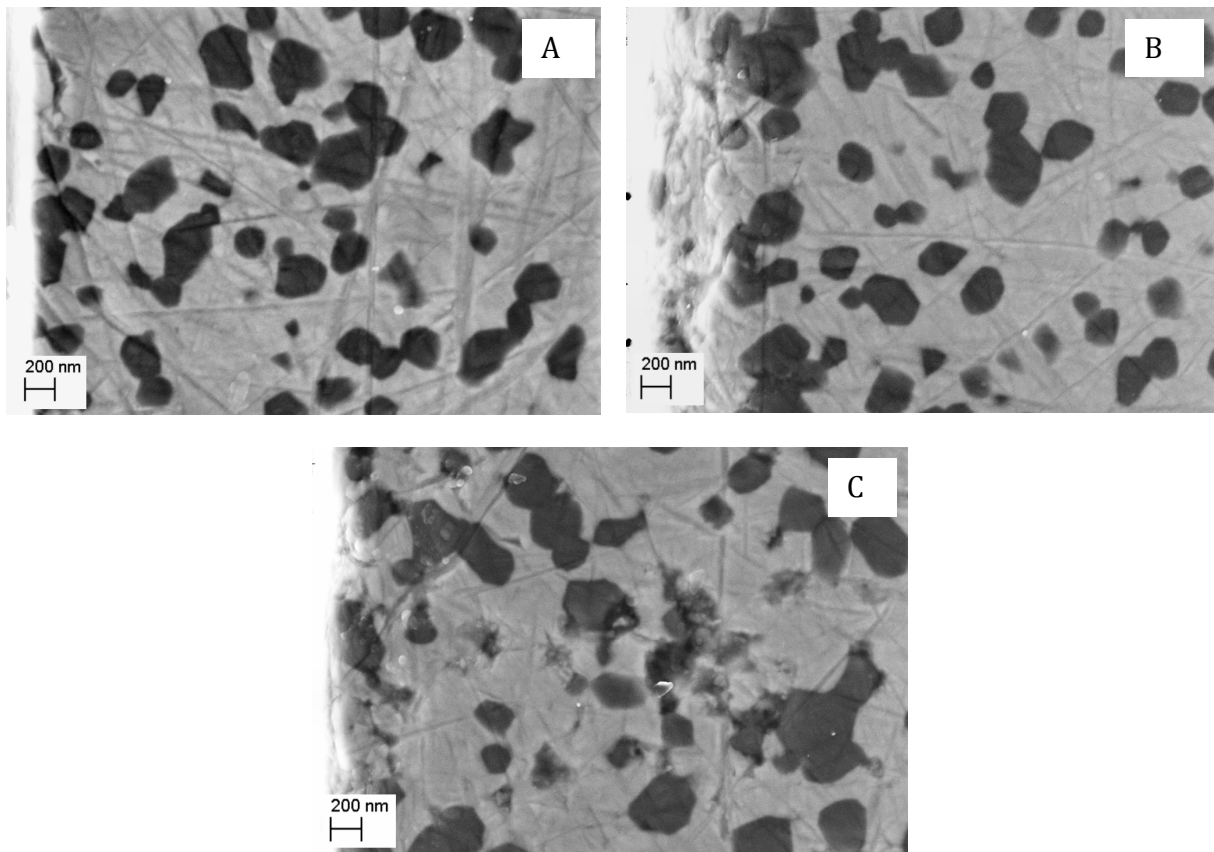


Abb. 66: Querschliffe an gealterten ATZ-Proben mit 2,5 % m-ZrO₂ (A), mit 30 % m-ZrO₂ (B) und mit 56 % m-ZrO₂ (C)

Abb. 66B zeigt eine Probe mit 30 % m-ZrO₂, bei der eine Oberflächenschicht von ca. 300 nm Dicke erste Degradationserscheinungen aufweist. Eine weiter in die Tiefe reichende Gefügeschädigung ist anhand dieser Abbildung nicht zu erkennen. Das wird erst in Abb. 66C sichtbar, wo bis in ca. 3 µm Tiefe (rechter Bildrand) deutlich Kornausbrüche zu sehen sind. Diese

können auch während der Präparation entstanden sein, dafür musste das Gefüge jedoch bereits geschädigt sein. Durch die Löcher und Poren findet das Wasser während der Alterung einen schnellen Transportweg bis an die Umwandlungszone. Darum ist die Geschwindigkeit, mit der die monokline Randschicht wächst, weder von der Zeit noch von der Dicke der bereits gebildeten transformierten Schicht abhängig, sondern über nahezu die gesamte Prozesszeit konstant.

5.5.2 NRA Wasserstoff-Analyse

Die Wasserstoff-Profilanalysen zum Nachweis von Wasser im Volumen der Keramik wurden an zwei Materialgruppen durchgeführt: hydrothermal stabile Materialien wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und kubisches 8YSZ (Abb. 67) und Materialien, die eine hydrothermale Alterung erfahren haben wie 3Y-TZP und ATZ (Abb. 68). Nach der Theorie von SCHUBERT und FREY [50] bilden die Sauerstoffleerstellen einen Diffusionspfad für das Wasser in das Zirkonoxidgitter, das daraufhin einer Kontraktion unterliegt, die wiederum die t-m-Transformation auslösen soll. Nach dem Model von SATO und SHIMADA [46], die eine Art der Spannungsrissskorrosion beschreiben, wird das Wasser durch die gebildeten Mikrorisse transportiert. Es wurde geprüft, ob mittels NRA eine Diffusion von H_2O -Molekülen bzw. OH-Spezies über die Sauerstoffleerstellen in 8YSZ nachgewiesen werden kann. Weiterhin sollte geprüft werden, in welchem Zusammenhang der monokline Gehalt und die H-Konzentration in der monoklinen Randschicht der Zirkonoxidkeramiken stehen.

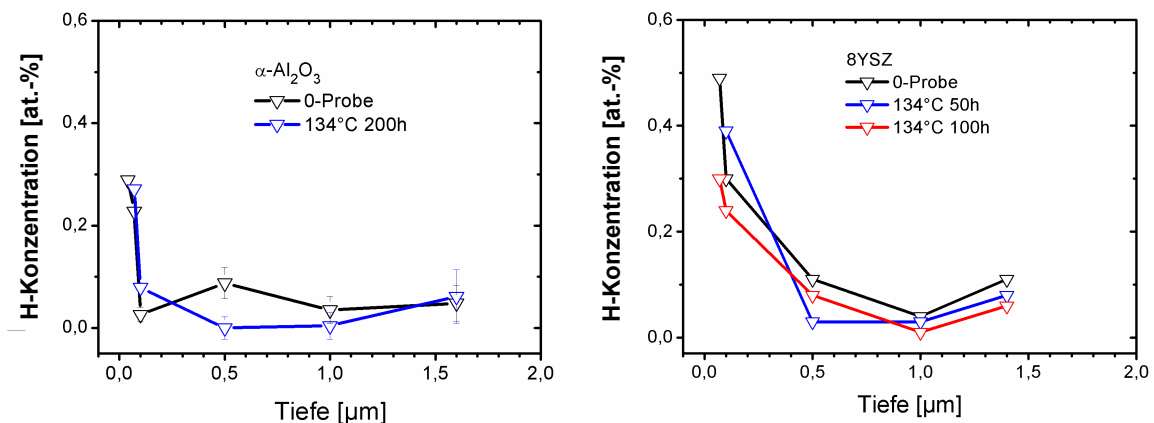


Abb. 67: Wasserstofftiefenprofile von Al_2O_3 und 8YSZ nach verschiedenen Alterungszeiten bei 134 °C im Wasserdampf

Die schwarzen Kurven in Abb. 67 beschreiben die H-Profile der 0-Proben, d. h. der Proben, die keiner hydrothermalen Beanspruchung ausgesetzt waren. In den Diagrammen ist deutlich zu erkennen, dass sich durch die hydrothermale Auslagerung keine signifikanten Ände-

rungen des H-Profiles im Vergleich zu den 0-Proben (Ausgangszustand) ergaben. Die H-Konzentration in größerer Tiefe (ca. 0,5 μm) liegt im Bereich der Auflösungsgrenze der Methode (ca. 0,1 at.-%). Erwartungsgemäß dringt kein Wasser in das Al_2O_3 -Gefüge ein. Ebenso ist keine Diffusion von H_2O bzw. OH-Spezies im 8YSZ zu beobachten, obwohl dieses Material eine Sauerstoff-Leerstellenkonzentration von 2,7 at.-% besitzt. Den oberflächennahen Wert der H-Konzentration kann man mit einer Belegung der Oberfläche mit H_2O -Molekülen bzw. OH-Gruppen begründen. Dieses Phänomen ist aber bei den 0-Proben ebenso zu beobachten, wie bei den hydrothermal behandelten Proben, und stellt demnach keinen Beweis für eine Diffusion infolge der Auslagerung dar.

Bei den beiden Keramiken mit einer erwartungsgemäßen t-m-Transformation konnte auch in größeren Tiefen eine erhöhte Wasserstoffkonzentration gemessen werden. In Abb. 68 sind die H-Tiefenprofile von ATZ und 3Y-TZP dargestellt.

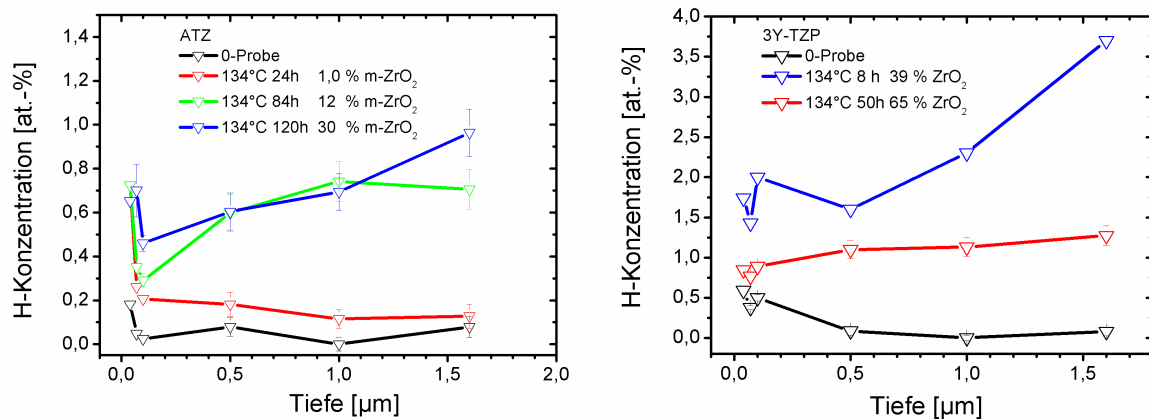


Abb. 68: Wasserstoff-Tiefenprofile von ATZ- und 3Y-TZP-Keramik vor und nach verschiedenen Alterungszeiten bei 134 °C in Wasserdampf

Von ATZ-Keramik wurden in einer ersten Serie vier Proben gemessen. Die mittels BBXRD gemessenen integralen monoklinen Gehalte sind in der Legende hinter den Probenbezeichnungen angegeben. Die 24 Stunden gealterte Probe besitzt 1 % m-ZrO₂, hat aber gegenüber der 0-Probe eine leicht erhöhte H-Konzentration. Da der Transport über Sauerstoffleerstellen nach Abb. 67 als unwahrscheinlich anzusehen ist, wird in diesem frühen Abschnitt der Alterung eine H_2O -Diffusion über die Korngrenzen vermutet. Der Gradient der Wasserstoffkonzentration ist ähnlich gering wie der Gradient der monoklinen Phase, der aus den tiefenaufgelösten Untersuchungen hervorging (siehe Abb. 54).

Zwischen den Profilkurven der 84 Stunden gealterten ATZ-Probe mit 12 % m-ZrO₂ und der 120 Stunden gealterten ATZ-Probe mit 30 % m-ZrO₂ ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die gemessenen H-Konzentrationsprofile erhöhen sich bei ATZ ab einem Gehalt

von 12 % m-ZrO₂ mit zunehmendem monoklinem Phasenanteil nicht weiter. Bemerkenswert ist jedoch der Anstieg der H-Konzentration mit wachsender Tiefe.

Bei den Ergebnissen der 3Y-TZP-Proben ist zunächst zu bemerken, dass die H-Konzentration in der untersuchten Tiefe durch die Alterung in Wasserdampf merklich angestiegen ist. Es zeigte sich jedoch ein unerwartetes Verhalten. Die H-Konzentration der 8 h gealterten Probe mit 36 % m-ZrO₂ ist höher als die der 50 h gealterten Probe mit 65 % m-ZrO₂. Ein direkter Zusammenhang von integralem monoklinem Gehalt und H-Konzentration ist in diesem Stadium der Alterung anscheinend nicht mehr klar darstellbar. In diesem Alterungsabschnitt treten demnach zusätzlich andere Mechanismen, wie z. B. ein unkontrollierter Rücktransport des Wassers zur Oberfläche, in Erscheinung, sobald die Probe die hydrothermale Atmosphäre verlassen hat.

Wie bereits bemerkt, steigen die H-Profilkurven der 84 h und 120 h gealterten ATZ-Proben sowie der 8 h gealterten 3Y-TZP Proben mit wachsender Tiefe an. Dieses Verhalten ist wiederum nur mit einem Rücktransport des Wassers aus dem Volumen an die Oberfläche zu erklären. Es haben sich sehr wahrscheinlich Mikrorisse gebildet, in denen das Wasser z. T. als flüssige Phase vorliegt und konvektiv transportiert wird. Ein Rücktransport an die Oberfläche beginnt bereits, wenn die Proben aus dem Autoklaven genommen werden und Normalbedingungen ausgesetzt sind (Lagerung an Luft).

Ein verstärkter Rücktransport an die Oberfläche findet statt, wenn die Probe in das Hochvakuum der NRA-Messzelle eingeschleust wird. Der Totaldruck im Rezipienten beträgt 10⁻⁶ Pa. Das reicht aus, um flüssiges Wasser in die Gasphase zu überführen und aus dem Rissystem ausgasen zu lassen, aber nicht, um adsorptiv bzw. reaktiv an den Oberflächen gebundenes Wasser zu entfernen. Eine Temperaturerhöhung der Probe infolge des Ionenbeschusses kann vernachlässigt werden. Somit ist die Zeit, die sich eine Probe im Rezipienten der Messanlage befindet, ausschlaggebend für das Messergebnis.

Das Ziel der Untersuchung war die quantitative Bestimmung des Wassers in der Keramik sowie die Klärung der Transportmechanismen des Wassers während der Alterung. Die Resultate belegen eine Einwanderung des Wassers während der Alterung. Die quantitative Auswertung kann jedoch von den Lagerungsbedingungen der Proben vor der Messung bzw. der Verweilzeit der Proben in der Messapparatur beeinflusst sein.

In einer weiteren Messreihe wurde der Einfluss der Alterungszeit auf die H-Konzentration untersucht. Dazu wurden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen solange gealtert, bis alle Proben ähnliche monokline Gehalte von etwa 30 m% aufwiesen. Die Alterungszeit variierte dabei von 120 Stunden bei 134 °C bis zu 13 000 Stunden bei 70 °C. In Abb. 69 sind die gemessenen H-Profile dargestellt.

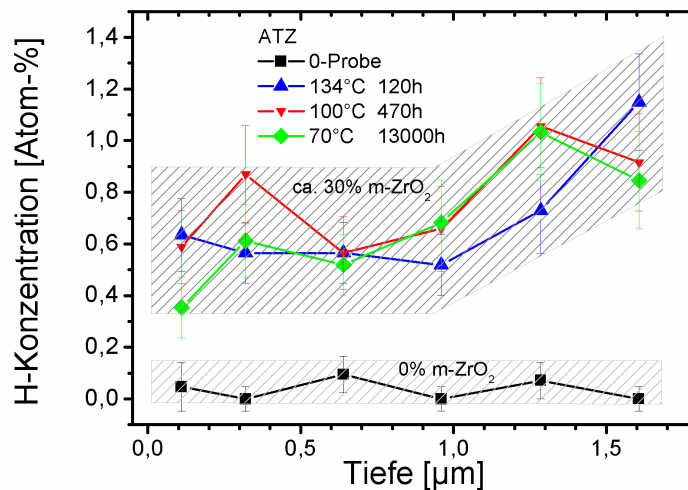


Abb. 69: ATZ-Proben mit etwa 30 % m-ZrO₂ und unterschiedlichen Alterungszeiten zur Untersuchung des Einflusses der Alterungszeit auf die H-Konzentrationsprofile

Es ist bei gleichem monoklinem Gehalt kein Einfluss der Alterungszeit bzw. der Alterungstemperatur auf die Wasserstoffkonzentration zu beobachten. Offenbar dominiert in den gealterten ATZ-Proben unter den Bedingungen im NRA-Messraum der Rücktransport des Wassers die H-Konzentration.

Die H-Konzentration übersteigt bei hohen monoklinen Gehalten den Sauerstoff-Leerstellengehalt von 3Y-TZP (1 at.-%) und ATZ (0,9 at.-%). Darum ist nicht von einer Leerstellendiffusion, sondern von kapillarem Saugen durch feine Mikrorisse, die durch die Phasenumwandlung entstanden sind, auszugehen. Ein weiteres indirektes Indiz gegen eine Sauerstoff-Leerstellendiffusion ist, dass keine Wasserdiffusion in das kubische 8YSZ stattgefunden hat, obwohl dieses mit 2,7 at.-% einen viel höheren Sauerstoff-Leerstellengehalt besitzt als das 3Y-TZP. Diese These wird auch durch aktuelle Untersuchungen von CLARKE ET AL. mittels SIMS [112] bestätigt. Es ist demnach davon auszugehen, dass sich Wasser und monokline Phase in nahezu der gleichen Geschwindigkeit in das Probeninnere bewegen. Dabei wird das Wasser über ein Riss- und Porensystem nachgesaugt.

In Abb. 70 ist bildhaft dargestellt, welche Transportmechanismen für das Wasser aus den Untersuchungen abgeleitet werden können, wenn angenommen wird, dass es sich um ein verzweigtes Rissystem handelt, das durch die t-m-Transformation entsteht.

Bei geringen monoklinen Gehalten wird das Wasser durch die sehr feinen Risse (Nanorisse) kapillar festgehalten, eine Desorption findet nicht statt, und die H-Konzentration fällt mit zunehmender Tiefe. Bei hohen monoklinen Gehalten sind die Risse im oberflächennahen Bereich so stark aufgeweitet, dass ein Rücktransport und eine Desorption des Wassers im Vakuum stattfinden können. In tieferliegenden Nanorissen ist die Kondensationskraft so

stark, dass das Wasser „festgehalten“ wird. Damit kann erklärt werden, warum mit wachsender Tiefe eine steigende H-Konzentration gemessen wurde.

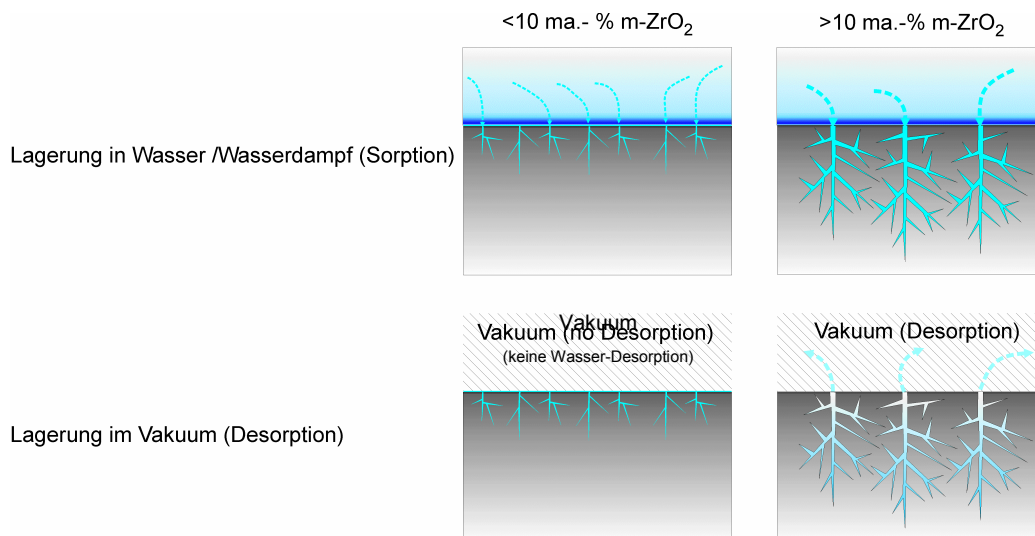


Abb. 70: Schematische Darstellung des Rissystems in schwach bzw. stark transformierten Randschichten

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wasserstoffkonzentration in einem frühen Alterungsstadium direkt mit dem Anteil der monoklinen Phase korreliert. Das Wasser wird in diesem Stadium über Korngrenzen transportiert. In einem späteren Alterungsabschnitt gewinnt der unkontrollierte Rücktransport des Wassers aus dem Volumen an die Oberfläche an Bedeutung. Somit ist ein Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationsprofilen bei erhöhten monoklinen Gehalten schwierig. Der Übergang zwischen den Alterungsstadien kann nicht genau quantifiziert werden, wird hier aber mit einiger Sicherheit auf $< 10 \text{ ma.-% m-ZrO}_2$ geschätzt.

5.5.3 Kristallitgrößenanalyse der tetragonalen Phase

Bei der t-m-Umwandlung kommt es zum sukzessiven Abbau der tetragonalen Phase und zur Neubildung der monoklinen Phase. Es ist demnach zu erwarten, dass sich die tetragonalen Kristallite mit zunehmender Alterungszeit verkleinern und die Kristallitgröße der monoklinen Phase zunimmt. Aus Tabelle 16 ist zu entnehmen, dass ca. 7 ma.-% t-ZrO_2 untransformiert in der Keramik verbleiben, wenn die monokline Phase ihre Sättigung erreicht hat. Es wird vermutet, dass sich dieser verbleibende tetragonale Anteil stabil gegenüber der t-m-Transformation verhält und dieses Verhalten mit der Kristallitgröße zusammenhängt. Mit

der Rietveld-Verfeinerung stand eine aussagekräftige Methode für die zerstörungsfreie Bestimmung der Kristallitgröße zur Verfügung (siehe Kapitel 4.2.3).

Durch vergleichende Analysen konnte kein Einfluss der Alterungstemperatur oder des Umgebungsmediums auf die Entwicklung der Kristallitgröße festgestellt werden. Demnach gibt es lediglich eine Abhängigkeit zwischen der Kristallitgröße und dem Anteil der monoklinen Phase in der Keramik, was in Abb. 71 für ATZ und 3Y-TZP dargestellt ist.

In beiden Materialien fällt die Kristallitgröße der tetragonalen Phase exponentiell mit steigendem monoklinem Anteil ab. Die Größe der tetragonalen Kristallite zu Beginn der Alterung beträgt im 3Y-TZP ca. 110 nm und im ATZ ca. 75 nm. Bei Erreichen der monoklinen Sättigung liegt die Kristallitgröße der tetragonalen Phase in beiden Materialien bei ca. 30 nm. Es wird vermutet, dass bei diesem Wert die tetragonale Phase über die hohe Grenzflächenenergie stabilisiert wird und sich dadurch nicht vollständig in die monokline Phase umwandelt.

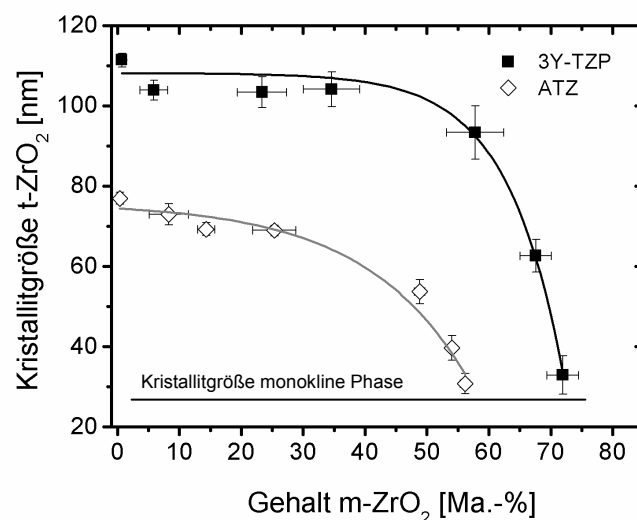


Abb. 71: Abnahme der Kristallitgröße der tetragonalen Phase mit zunehmendem monoklinen Anteil

Die berechnete Mikrospannung der tetragonalen Phase bleibt über den gesamten Alterungsprozess bis zur Sättigung konstant bei etwa 0,2 %. Ein Einfluss der Mikrospannung auf die FWHM (Full Width at Half Maximum) der tetragonalen Reflexe kann vernachlässigt werden.

Die Kristallitgröße und Mikrospannung der monoklinen Phase konnte mit Autoquan nicht simultan verfeinert werden. Schloss man die Mikrospannung als Verfeinerungsparameter aus, so konvergierte das Programm zwar schlechter, berechnete aber eine Kristallitgröße von ca. 25 nm. Dieser Wert zeigte sich unabhängig vom integralen Gehalt der monoklinen Phase und demnach auch von der Alterungszeit. Das bedeutet, dass bereits die ersten gebildeten monoklinen Kristallite diese Größe besitzen und diese über die gesamte Alterungszeit

nicht anwachsen. Dieses Ergebnis ist im Zusammenhang mit der kritischen Kristallitgröße zu diskutieren, unterhalb derer die monokline Phase thermodynamisch instabil wird. Dass die monoklinen Kristallite nicht wachsen, hängt unter anderem mit der frühen Platzsättigung der monoklinen Keime zusammen. Diese liegen dann so dicht beieinander, dass sie sich gegenseitig in ihrem Wachstum behindern. Weiterhin führt der thermodynamische Drang nach Minimierung der Druckspannungen dazu, dass sich viele kleine Kristallite bilden, die miteinander verzwilligt sind [13]. Die Zwillinge sind dann in der Lage, größere Domänen zu bilden.

5.5.4 Vorzugsorientierung der tetragonalen und monoklinen Phase

Die Vorzugsorientierung der tetragonalen Phase wurde anhand des Reflex-Duplets $t(002)$ und $t(110)$ bei $2\theta = 34,6^\circ$ bzw. $35,2^\circ$ ermittelt. Bei der monoklinen Phase zeigen die korrespondierenden Reflexe $m(11-1)$ und $m(111)$ bei $2\theta = 28,1^\circ$ bzw. bei $31,4^\circ$ eine Vorzugsorientierung an. Die Quotienten $t\Pi$ und $m\Pi$ der VO-Korrekturfaktoren $\Pi(hkl)$ aus der Rietveld-Analyse wurden nach Gl. 52 bzw. Gl. 53 (Kapitel 4.2.3) für ATZ und 3Y-TZP ermittelt und sind in Abb. 72 über dem Gehalt der monoklinen Phase aufgetragen. Je mehr die Werte von $t\Pi$ und $m\Pi$ in Abb. 72 von 1,0 abweichen, umso größer ist die Orientierung der jeweiligen Netzebene relativ zur Oberflächennormalen der Probe.

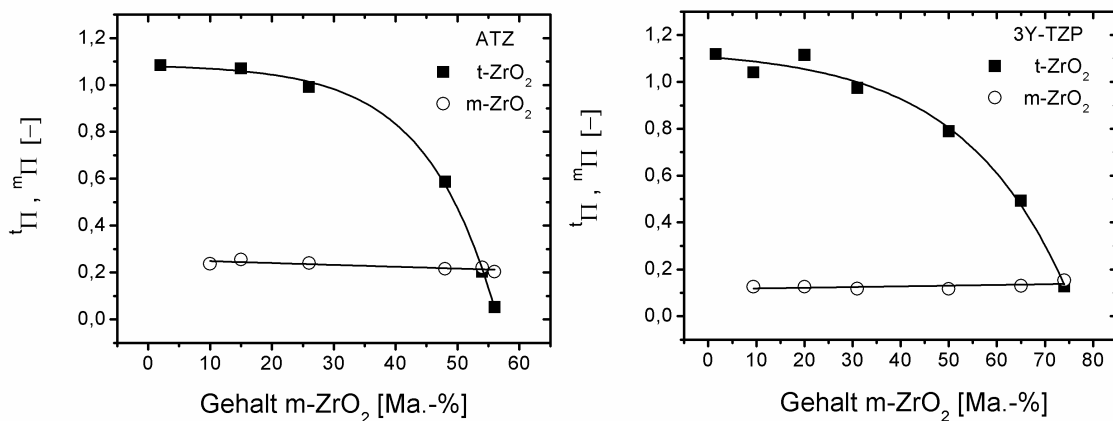


Abb. 72: Quotienten der VO-Korrekturfaktoren der korrespondierenden Reflexe, aufgetragen über dem monoklinen Gehalt der Keramik

Die monokline Phase bildet von Beginn der Alterung an eine starke Textur mit $m\Pi \approx 0,2$, die über den gesamten Alterungsprozess konstant bleibt. Demnach ist die Intensität des $m(11-1)$ Reflexes gegenüber der Intensität des $m(111)$ Reflexes überproportional erhöht. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch WANG und STEVENS [112], allerdings beschreiben sie einen allmählichen Anstieg der Orientierung nach $m(11-1)$ bis zu einem Maximum von

${}^m\Pi = 0,1$ bei 50 % m-ZrO₂. Mit fortschreitender Alterung bis ca. 90 % m-ZrO₂ stellt sich dann eine Orientierung der monoklinen Phase von ${}^m\Pi = 0,2$ ein.

Die bevorzugte Ausrichtung der monoklinen Netzebene ${}^m(11-1)$ senkrecht zur Oberflächennormalen bzw. parallel zur Oberfläche ist durch die Minimierung der freien Verzerrungsenthalpie bedingt. Die Netzebene ${}^m(11-1)$ verkippt bei der t-m-Umwandlung stärker als die Netzebenen ${}^m(111)$ bezogen auf die Netzebene ${}^t(111)$ der tetragonalen Phase. Darum findet die Phasentransformation bevorzugt in den Bereichen statt, in denen die ${}^m(11-1)$ Fläche zur freien Oberfläche hin verkippen kann. So werden Druckspannungen in den oberflächennahen Bereichen minimiert und die Phasentransformation begünstigt [113].

Die über den gesamten Alterungsprozess konstante Orientierung der monoklinen Phase nach ${}^m(11-1)$ parallel zur Oberfläche impliziert, dass bereits die ersten gebildeten Kristallite diese Orientierung besitzen und die später gebildeten Kristallite sich an diesen kristallographisch orientieren, bspw. durch Zwillingbildung.

Die tetragonale Phase besitzt zu Beginn des Alterungsprozesses keine Orientierung (${}^t\Pi \approx 1$). Die Orientierung nimmt im Laufe der Alterung zu. ${}^t\Pi$ fällt mit zunehmender Alterungszeit bzw. steigendem monoklinen Phasengehalt exponentiell auf etwa 0,1 bei ATZ bzw. auf 0,2 bei 3Y-TZP ab. Eine solche Orientierung ist auch von MA et al. [114] bei der ferroelastischen Verformung von 3Y-TZP beobachtet worden. Dabei stellten die Autoren fest, dass die ferroelastische Verformung, die sich in einer Intensitätsverschiebung von ${}^t(110)$ nach ${}^t(002)$ bemerkbar macht, bei einer Druckspannung von ca. 1700 MPa einsetzt. Es ist eher unwahrscheinlich, dass solche hohen Druckspannungen bei der hydrothermalen Alterung im Oberflächenbereich von ATZ bzw. 3Y-TZP entstehen können. Darum wird angenommen, dass Schubspannungen, die ihren Ursprung an der t-m-Habitusebene haben, für die ferroelastische Verformung der tetragonalen Phase verantwortlich sind. MUÑOZ-TABARES et al. [115] wies eine hohe Alterungsresistenz an ferroelastisch verformten tetragonalen Kristalliten nach, was neben der kleinen Kristallitgröße ein weiterer Beitrag für die hydrothermale Stabilität der residualen tetragonalen Phase sein kann.

5.5.5 Zusammenfassende Bemerkung

Durch die mikrostrukturellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die hydrothermale Alterung durch die Bildung eines offenen Porensystems unterstützt wird, das es dem Wasser ermöglicht, schnell durch die transformierte Randschicht in die Reaktionszone zu gelangen. Das belegen die FESEM-Aufnahmen. Das Wasser wird durch kapillares Saugen stetig nachtransportiert. Eine Gitterdiffusion von Wasser konnte mittels NRA nicht nachgewiesen werden. Es liegen jedoch Hinweise vor, dass in einem frühen Abschnitt der Alterung

(bis max. 10 ma.-% m-ZrO₂) eine Korngrenzendiffusion stattfindet. Stattdessen konnte festgestellt werden, dass durch das Porengefüge ein Rücktransport von höchstwahrscheinlich flüssigem Wasser stattfindet, sobald die Proben die hydrothermale Umgebung verlassen haben und an Luft gelagert werden.

Die Reaktionszone bildet keine scharfe Grenzfläche parallel zur Oberfläche, sondern ist über einen Tiefenbereich „verschmiert“. Innerhalb dieses Transformationsraums findet die t-m-Phasentransformation solange statt, bis sich eine Gleichgewichtskorngröße von ca. 25 bis 30 nm in der tetragonalen Phase eingestellt hat, die diese gegenüber der hydrothermalen Alterung stabilisiert. Die Kristallitgröße der monoklinen Phase bleibt über den gesamten Alterungsprozess konstant bei ca. 25 nm.

Die Kristallite der monoklinen Phase sind vom Anfang bis zum Ende des Alterungsprozesses nach ^m(11-1) parallel zur Oberfläche orientiert. Dadurch wird die Verzerrungsenergie verringert und die Bildung der monoklinen Phase begünstigt. An den zu früheren Zeitpunkten gebildeten monoklinen Kristalliten orientieren sich die später gebildeten Kristallite durch Zwillingsbildung.

Die tetragonale Phase liegt zu Beginn der Alterung ohne eine Orientierung vor und bildet mit steigendem monoklinem Gehalt eine starke Orientierung der ^t(110)-^t(002) Duplets aus, wodurch die verbleibende tetragonale Phase gegenüber der monoklinen Phase stabilisiert ist.

5.6 Einfluss der Tribologie auf ungealterte ATZ-Oberflächen

Die Mikrostruktur-Untersuchungen an ungealterten Verschleißpaarungen wurden mittels Kugel-auf-Scheibe-Geometrie an ungealterten, speziell für diesen Test entworfenen Paarungen aus ATZ durchgeführt. Die Kugel­fläche (Sphäre mit 5000 mm Radius am oberen Verschleißkörper) wurde linear oszillierend mit einem Hertz und oszillierender Normallast auf der Platte bewegt. Es wurden zwei Paarungen getestet, wobei die Versuche in bovinem Serum durchgeführt wurden. Die eine Paarung (Scheibe 1/Sphäre 1) wurde eine Stunde bei 800 °C gegläht, die andere Paarung (Scheibe 2/Sphäre 2) wurde eine Stunde bei 1100 °C gegläht. Das Glühen ist ein konventioneller Prozess, bei dem Spannungen und monokline Phasenanteile, die durch die Oberflächenbearbeitung entstanden sind abgebaut werden. Durch eine Glühdauer von einer Stunde bei 800 °C konnte die monokline Phase an der Oberfläche nicht vollständig eliminiert werden. Nach einer Stunde bei 1100 °C ist diese komplett abgebaut und in die tetragonale Phase umgewandelt.

Beide Paarungen wurden mit 720 000 Zyklen getestet und anschließend die Veränderung der mechanischen und strukturellen Eigenschaften untersucht.

5.6.1 Verschleißraten

In Abb. 73 sind die spezifischen Verschleißvolumina der Scheiben nach 720 000 Zyklen dargestellt. Die Verschleißraten sind sehr klein und konnten nur mit großen Unsicherheiten gravimetrisch gemessen und in ein Volumen umgerechnet werden, was anhand des großen Fehlers bei Scheibe 1 ersichtlich wird. In diesem Größenbereich lassen sich die Paarungen hinsichtlich der Glühtemperatur nicht zuverlässig unterscheiden.

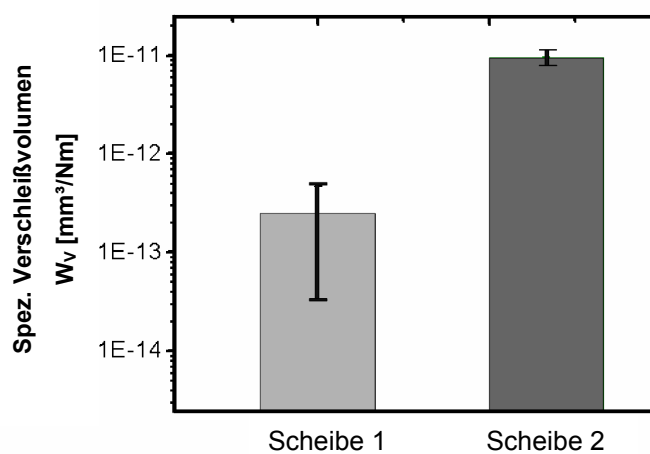


Abb. 73: Spezifisches Verschleißvolumen von Scheibe 1 und Scheibe 2 nach 720 000 Zyklen

Die Verschleißvolumina der modifizierten Kugel-auf-Scheibe-Tests liegen um mehrere Größenordnungen niedriger als diejenigen, die an ungealterten ATZ-Scheiben mittels Ring-auf-Scheibe-Test gemessen wurden (vgl. Abb. 63). Daraus lässt sich ableiten, dass Verschleißraten, die mit unterschiedlichen Geometrien und unterschiedlichen Tests erzeugt wurden, nicht ohne unmittelbaren Bezug zu den tribologischen Systemen verglichen werden können. Der Kugel-auf-Scheibe-Test ist dem Hüftgelenk nachempfunden. Darum sind die Ergebnisse aus diesem Test aussagekräftiger als die Ergebnisse der Ring-auf-Scheibe Tests.

5.6.2 GIXRD-Analyse der Verschleißfläche

Die Kugel-auf-Scheibe-Geometrie bietet die Möglichkeit, einerseits die Hertzchen Kontaktbedingungen des Hüftgelenks realitätsnah nachzubilden und andererseits eine große Verschleißfläche zu erzeugen, an der GIXRD-Messungen möglich sind. Die GIXRD-Messungen wurden im Ausgangszustand und nach 720 000 Zyklen mit Einfallswinkeln Ω von 0,6° bis 8° durchgeführt. Die Berechnung des Tiefenprofils der monoklinen Phase erfolgte nach dem in

Kapitel 4.2.4 beschriebenen Algorithmus. In Abb. 74 sind die monoklinen Tiefenprofile der Scheibe 1 dargestellt.

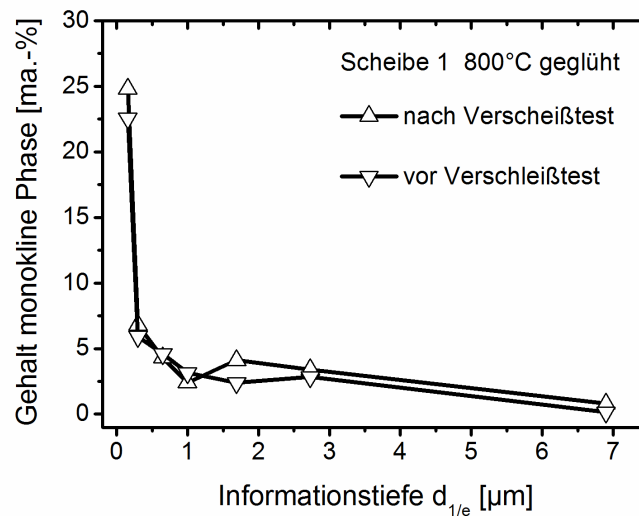


Abb. 74: Tiefenprofil der monoklinen Phase von Scheibe 4 vor und nach dem Kugel-auf-Scheibe-Verschleißtest

Beide Profile der monoklinen Phase unterscheiden sich nicht signifikant. Durch die Oberflächenbearbeitung (Schleifen, Läppen Polieren) wurde bereits ein monokliner Gehalt an der Oberfläche erzeugt, der sich durch die tribologische Beanspruchung nicht mehr ändert.

Die Schichtdicke, in der eine spannungsinduzierte Phasentransformation nachzuweisen ist, beträgt weniger als 1 μm . Innerhalb dieser Distanz von einem Mikrometer von der Oberfläche ins Volumen sinkt der Gehalt der monoklinen Phase auf ca. 3 % ab. Die mechanische Spannung, die für die t-m-Transformation notwendig ist, wurde in tieferliegenden Bereichen demnach nicht erreicht.

Die Verschleißuntersuchungen an Scheibe 2 führten wie bei Scheibe 1 zu einer schwach sichtbaren Verschleißspur in der Mitte der Scheibe. In Abb. 75 ist das Tiefenprofil der monoklinen Phase vor und nach der tribologischen Beanspruchung aufgezeigt.

Im Ausgangszustand wurde mittels GIXRD keine monokline Phase an der Oberfläche nachgewiesen. Nach 720 000 Zyklen wurde an der Oberfläche ein monokliner Gehalt von ca. 20 % gemessen. In einer Tiefe von 600 nm beträgt der monokline Gehalt nur noch 2,5 %. Dem geringen Anstieg des monoklinen Phasengehaltes in einem Tiefenbereich von 1,5–3 μm kann an dieser Stelle keine Ursache zugeordnet werden.

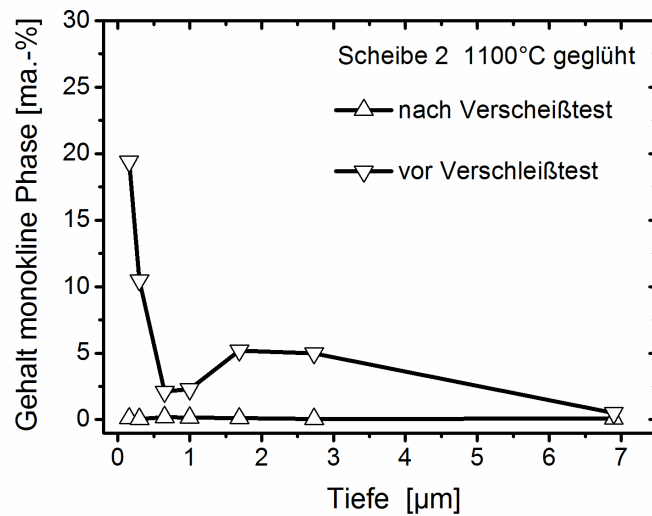


Abb. 75: Tiefenprofil der monoklinen Phase von Scheibe 2 vor und nach dem Kugel-auf-Scheibe Verschleißtest

Der Gehalt von etwa 20 % m-ZrO₂ an der Oberfläche der Verschleißspur steht im Gleichgewicht mit der mechanisch-tribologischen Beanspruchung des Materials. Es wird angenommen, dass sich die monokline Phase sehr schnell bildet und danach keiner zeitlichen Veränderung mehr unterliegt. Es scheint demnach unerheblich zu sein, welche thermische Vorbehandlung die Proben erfahren haben.

5.6.3 Ferroelastisches Verhalten der tetragonalen Phase

Das ferroelastische Verhalten der tetragonalen Phase wurde mit GIXRD und Rietveld-Verfeinerung an den Reflexen $\iota(002)$ bei $2\theta = 24,7^\circ$ und $\iota(110)$ bei $2\theta = 35,2^\circ$ an Scheibe 1 bestimmt. Um die Tiefenabhängigkeit der Textur zu untersuchen, wurden Messungen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln ausgewertet. In Abb. 76 sind Ausschnitte aus den GIXRD-Diffraktogrammen und die tiefenabhängige Veränderung von $\iota\Pi$ über der Informationstiefe $d_{1/e}$ dargestellt.

Für tetragonales ZrO₂ wird die kritische Spannung für die ferroelastische Verformung mit 1,6 GPa Druckspannung angegeben [113]. Man kann jedoch davon ausgehen, dass nicht die Normallast, sondern die Schubspannung an der Oberfläche, bedingt durch die Reibungskraft, die treibende Kraft für die ferroelastische Deformation ist.

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die ferroelastische Verformung bei niedrigeren Spannungen ausgelöst wird als die t-m-Transformation [113]. Der Verstärkungseffekt ist daher in seiner Wirkung der Umwandlungsverstärkung nachgeordnet [116].

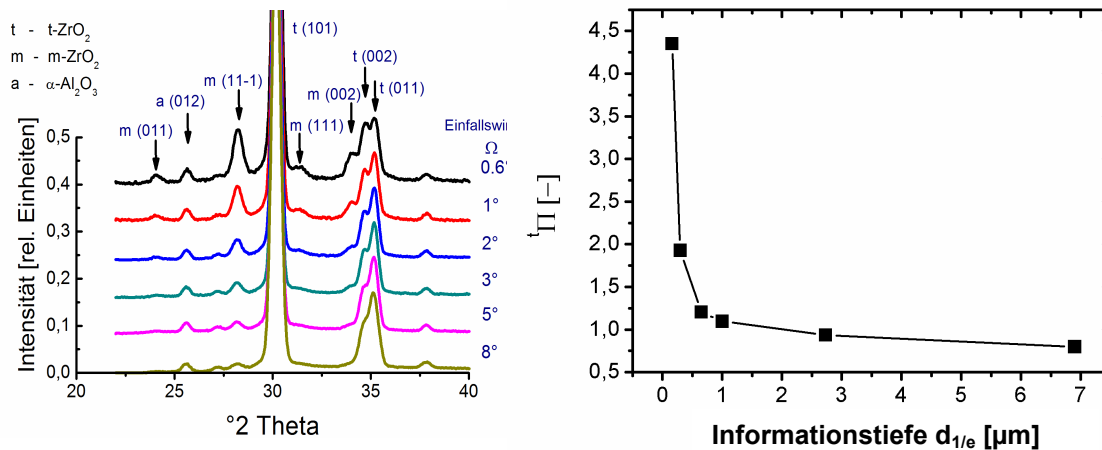


Abb. 76: GIXRD-Diffraktogramme (links) und tiefenabhängige Veränderung des PO-Faktors der tetragonalen Phase (rechts) in der Verschleißspur von Scheibe 1

Im Hinblick auf die Anwendung als Gleitpaarung in Hüftgelenksprothesen kann man diesen Effekt positiv deuten: einerseits wird durch die Ferroelastische Verformung ein spröder Bruch verhindert, andererseits bildet sich dadurch eine sehr glatte Oberfläche in der Kontaktzone aus, ohne dass dadurch Material abgetragen wird. Bei MUÑOZ-TABARES et al. [114] wird der ferroelastisch deformierten tetragonalen Phase eine erhöhte Alterungsstabilität zugesprochen, was diese Überlegungen stützt.

5.6.4 Knoop-Mikrohärte-Messungen an der Verschleißfläche

In Abb. 77 sind die Tiefenprofile der Knoop-Mikrohärte sowie die relative Änderung der Mikrohärte aufgrund der tribologischen Beanspruchung dargestellt.

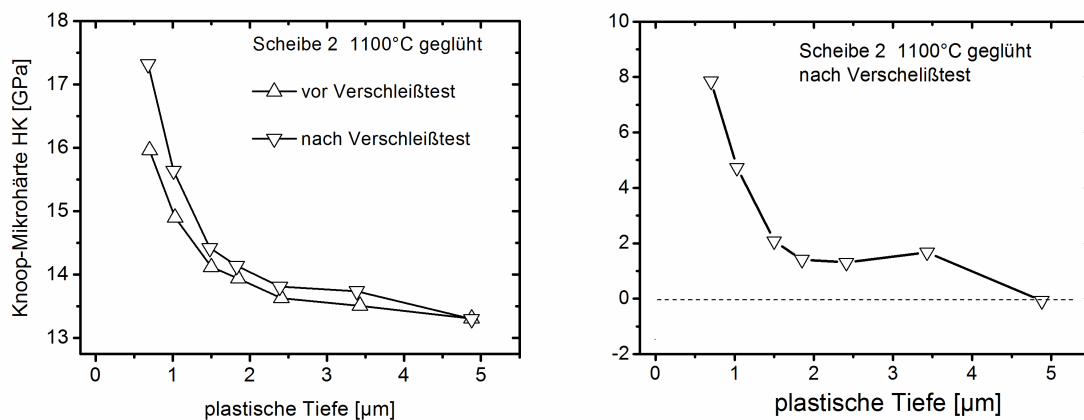


Abb. 77: Knoop-Mikrohärte der Scheibe 2 (1100 °C, 1 h) vor bzw. nach 720 000 Zyklen (links) und relative Änderung der Mikrohärte nach 720 000 Zyklen (rechts)

Die Knoop-Mikrohärten wurden an der Scheibe 2 sowohl neben als auch innerhalb der Verschleißspur mit unterschiedlichen Eindrucklasten gemessen. Die Oberflächenverfestigung durch die spannungsinduzierte Phasenumwandlung und die ferroelastische Deformation der tetragonalen Phase wird dadurch deutlich, dass in der Verschleißspur bis zu 8 % höhere Mikrohärte-Werte gemessen wurden als neben der Verschleißspur.

5.6.5 REM- und AFM-Untersuchungen an der Verschleißfläche

Die Scheibe 2 wurde mittels REM und AFM auf ihre Oberflächentopologie untersucht. Dabei wurde jeweils eine Aufnahme in der Verschleißspur und eine Aufnahme neben der Verschleißspur angefertigt. In Abb. 78 sind die REM Aufnahmen von Scheibe 2 nach 720 000 Zyklen dargestellt. Im linken Bild sind typische Kratzer, die durch den Schleif- und Poliervorgang verursacht wurden, zu sehen. Im rechten Bild sind keine Spuren der Oberflächenbearbeitung mehr sichtbar. Durch die tribologische Beanspruchung wurde die Oberfläche stark geglättet. Kornausbrüche oder Risse sind nicht zu erkennen.

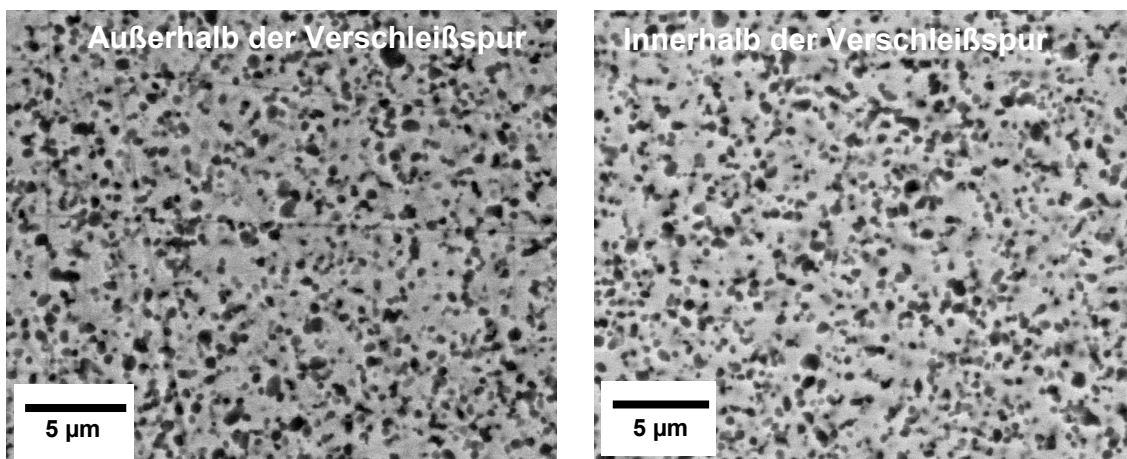


Abb. 78: REM-Aufnahmen der Scheibe 2 (1100 °C, 1 h) außerhalb und innerhalb der Verschleißspur

Die AFM-Bilder der Oberflächen vor bzw. nach dem Verschleißtest sind in Abb. 79 dargestellt. Was durch die REM-Bilder nicht deutlich wurde, ist hier anhand von Kontur und Höhenabbildungen quantitativ wiedergegeben. Die Rauigkeit sinkt infolge der Reibungsbeanspruchung stark, und die Artefakte der Oberflächenbearbeitung (Schleifen, Lappen, Polieren) gehen zurück.

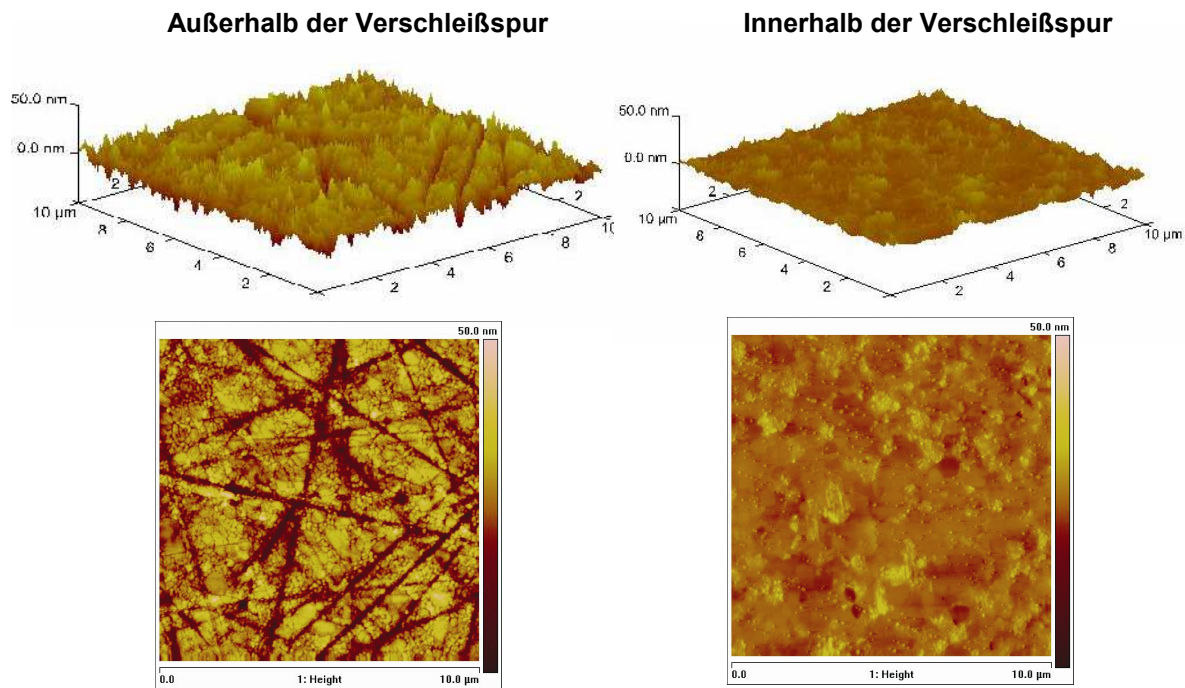


Abb. 79: AFM Aufnahmen an der Scheibe 2 (1100 °C, 1 h) außerhalb und innerhalb der Verschleißspur

Im rechten Bild in Abb. 79 sieht man vereinzelte erhabene Bereiche, deren Phasenzugehörigkeit nicht geklärt werden konnte. Wahrscheinlich handelt es sich um die härteren Al_2O_3 -Körner. Die übrigen Bereiche (3Y-TZP-Matrix) sind sehr glatt. Vereinzelt sind kleine Abriebpartikel zu sehen. An beiden Positionen wurden die Rauigkeiten R_a und R_z gemessen und in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Rauigkeiten gemessen an Scheibe 2 neben und in der Verschleißspur

	Außerhalb der Verschleißspur		Innerhalb der Verschleißspur	
	R[nm]	Stdabw.[nm]	R[nm]	Stdabw.[nm]
R_a	5,93	0,72	1,70	0,25
R_z	41,65	10,50	12,18	0,59

Die Rauigkeiten in der Verschleißspur sind gegenüber der unbeanspruchten Oberfläche etwa um den Faktor drei reduziert. Bei den sehr glatten Bereichen könnte es sich um plastisch „verschmiertes“ ZrO_2 handeln, dass in der tetragonalen sowie in der monoklinen Form vorliegen kann.

5.6.6 Diskussion

Die Untersuchungen an tribologisch beanspruchten, ungealterten ATZ Proben zeigten, dass diese Keramik unter realitätsnahen Testbedingungen sehr geringe Verschleißraten aufweist.

Der Versuchsaufbau und die Kinematik erlauben ein Austragen des Abriebs aus der Kontaktzone. Ein Dreikörperverschleiß wird somit vermieden. Die spezielle Kugel-auf-Scheibe-Probengeometrie ist zwar kompliziert zu fertigen, erlaubt aber umfangreiche Untersuchungen an den Verschleißflächen. Durch die relativ einfache Kinematik kann in der Entwicklungsphase eines Implantats auf teure Tests mit Hüftgelenk-Simulatoren verzichtet werden. Die Paarungen zeigen nach 720 000 Zyklen keine mikroskopischen oder makroskopischen Schäden. Nach der Reinigung waren keine tribochemischen Reaktionsprodukte des Materials mit dem bovinem Serum sichtbar. Die Verschleißfläche erscheint sehr glatt mit einer um den Faktor drei reduzierten Rauigkeit gegenüber dem Ausgangszustand. Die mechanische Beanspruchung des Materials an der Oberfläche äußert sich in einem erhöhten Gehalt der monoklinen Phase sowie in einer ferroelastischen Verformung der tetragonalen Phase, wodurch Druckspannungen induziert werden, die zu einer Aufhärtung der Oberfläche um bis zu 8 % gegenüber dem Ausgangszustand führen. Diese Effekte treten in den äußersten 0,4–0,8 µm auf, was etwa einem bis zwei Korndurchmessern entspricht.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die hydrothermal induzierte Phasentransformation konnte für ATZ-Keramik mit tiefengemittelten und tiefenaufgelösten Methoden charakterisiert und quantifiziert werden.

Die zeit- und temperaturabhängige Alterungskinetik von ATZ wurde durch neun Temperaturstufen in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 134 °C untersucht und die kinetischen Parameter numerisch bestimmt. Für 3Y-TZP wurde diese Prozedur bei drei Temperaturen im Temperaturbereich von 70 °C bis 134 °C angewendet. Aufgrund des ARRHENIUS-Verhaltens der Umwandlungskinetik konnte der zeitliche Verlauf der isotherm stattfindenden hydrothermal induzierten Phasentransformation bei Körpertemperatur simuliert werden. Die Simulation dient zur Bewertung der Langzeitstabilität von medizinischen Implantaten aus ATZ bzw. 3Y-TZP. Die Untersuchungen wurden in Wasser und in Wasserdampf bzw. wasserdampfgesättigter Luft durchgeführt. Die Langzeitsimulation für 3Y-TZP wurde anhand von Explantat-Untersuchungen verifiziert.

ATZ zeigt gegenüber 3Y-TZP eine höhere Alterungsstabilität bezogen auf die zeitliche Entwicklung der monoklinen Phase. Im Hinblick auf die Oberflächenhärte, die durch die Phasenumwandlung stark beeinflusst wird, erweist sich ATZ über einen langen Alterungszeitraum stabiler als 3Y-TZP. Bis zu einem monoklinen Gehalt von 40 % beweist ATZ einen deutlichen Härtevorteil gegenüber 3Y-TZP, dieser entspricht in der Langzeitsimulation für die Wasserlagerung ca. 35 Jahre. Das wirkt sich insbesondere bei Verschleißpaarungen wie beim künstlichen Hüftgelenk positiv aus.

Verschleißuntersuchungen an einer neu entwickelten Kugel-auf-Scheibe-Geometrie mit linearer Kinematik, die dem Hüftgelenk nachempfunden wurde, belegen die vorteilhaften Verschleißigenschaften von ATZ in Form von sehr geringen Abtragsraten und einer intakten Oberfläche nach 720 000 absolvierten Zyklen. Dabei wurde sogar eine Aufhärtung der Oberfläche durch die Verschleißbeanspruchung um bis zu 8 % nachgewiesen.

Bei der tiefengemittelten Charakterisierung der hydrothermalen Alterung wurde in beiden Materialtypen festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Phasentransformation neben der Temperatur merklich von der Änderung der H₂O-Stoffmengenkonzentration an der Oberfläche der Keramik abhängig ist, was sich mit den unterschiedlichen Aktivierungsenergien für Wasser- bzw. Wasserdampflagerung belegen lässt. Die Aktivierungsenergie E_a der hydrothermalen Phasentransformation wurde mit Hilfe der ARRHENIUS-Beziehung ermittelt und beträgt für ATZ bei Wasserdampflagerung 102 kJ/mol und bei Wasserlagerung 92 kJ/mol. Für Y-TZP beträgt die Aktivierungsenergie 114 kJ/mol bei Wasserdampflagerung und 102 kJ/mol bei Wasserlagerung. Der resultierende präexponentielle Faktor k_0 unterscheidet

sich für Wasserlagerung und Wasserdampflagerung um eine Größenordnung, was auf einen leicht andersartigen thermisch aktivierten Gesamtprozess hinweist.

Der Avrami-Exponent n , der einen Hinweis auf den Mechanismus der Keimbildung sowie deren geometrische Ordnung geben kann, zeigte keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur und vom Umgebungsmedium. Er ist dagegen zeitabhängig und fällt mit zunehmender Alterungszeit, d.h. mit zunehmendem monoklinem Gehalt von ca. 4 auf 0,5 ab, was auf eine abnehmende Keimbildungsrate hindeutet. In Verbindung mit weiteren Untersuchungen durch unabhängige und zum Teil tiefenauflösende Methoden wie GIXRD, NRA und Knoop-Mikrohärte-Messungen lässt sich der Alterungsmechanismus, bzw. sein zeitlicher und örtlicher Ablauf, durch die drei Stadien A, B und C beschreiben:

A	0-5 ma.-% m-ZrO ₂	Quasi-homogene Keimbildung an bevorzugten Orten wie Kornkanten und Kornecken ($n \approx 4$), Wassertransport wahrscheinlich via Korngrenzendiffusion, Aufhärtung der Oberfläche
B	5-40 ma.-% m-ZrO ₂	Keimbildung an den Korngrenzflächen bis zur Keimsättigung ($n \approx 2$), monokline Randschicht wächst zeitlich linear, Wassertransport konvektiv über Mikrorisse, deutlicher Härteverlust der Oberfläche
C	≥ 40 ma.-% m-ZrO ₂	Wachstum der monoklinen Kristallite von den Korngrenzflächen in die tetragonalen Kristallite unter starker Verzwilligung ($n \approx 0,5$), Abnahme der tetragonalen Kristallitgröße, starke Mikrorissbildung, dramatischer Rückgang der Oberflächenhärte

Die Kristallitgröße der monoklinen Phase verbleibt im ATZ über alle drei Abschnitte bei 30 ± 5 nm. Ein Anwachsen der Kristallite ist mechanische behindert. Kleinere monokline Kristallite sind im ATZ thermodynamisch instabil. Die Kristallitgröße der tetragonalen Phase fällt in den Abschnitten A und B sehr langsam und in C sehr schnell bis auf 25 nm ab. Bei dieser Kristallitgröße ist die tetragonale Phase gegenüber der monoklinen Phase thermodynamisch stabil. Diese residualen tetragonalen Kristallite weisen nach vollständigem Reaktionsablauf einem Anteil von 7 ma.-% auf. Der Sättigungsgehalt der monoklinen Phase betrug in beiden Materialien unabhängig von der Temperatur bzw. dem Umgebungsmedium 75 % der ZrO₂-Phase.

In Abschnitt C besitzt die residuale tetragonale Phase eine starke Orientierung. Dadurch wird die geometrische Bedingtheit der hydrothermal induzierten Phasenumwandlung verdeutlicht. Die monokline Phase ist über den gesamten Alterungsprozess stark nach $m(11-1)$ orientiert, was mit einer bevorzugten Umklapprichtung der c-Achse zur freien Oberfläche hin verbunden ist.

Mit Hilfe der tiefenaufgelösten Phasenanalyse konnte die Wachstumsgeschwindigkeit der monoklinen Randschicht von der Oberfläche in das Volumen untersucht werden. Die Ge-

schwindigkeit des Schichtwachstums ist in Abschnitt B nicht zeit- und tiefenabhängig, sondern konstant mit ausgeprägtem ARRHENIUS-Verhalten (Temperaturabhängigkeit). Die Aktivierungsenergie der Schichtwachstumsgeschwindigkeit κ_m liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Transformationskonstante k .

Die Umwandlungszone schreitet also mit konstanter Geschwindigkeit in das Volumen fort und hinterlässt ein verzweigtes Mikro- und Nanoriss-System. FESEM-Aufnahmen bestätigen das Vorhandensein einer porösen Randschicht, durch die das Wasser nahezu ungehindert eindringen kann.

NRA Untersuchungen deuten in Stadium A auf Korngrenzendiffusion hin und bestätigen in Stadium B einen konvektiven Transport des Wassers an die Transformationszone. Eine Diffusion über Sauerstoffleerstellen im Gitter konnte anhand von Proben aus 8YSZ nicht nachgewiesen werden. Dagegen kommt es in dem verzweigten Riss- und Porensystem in der gealterten Randschicht zum Rücktransport des Wassers an die Oberfläche, sobald die Proben aus der hydrothermalen Atmosphäre genommen, an Luft gelagert oder in die Hochvakuumkammer der NRA-Messapparatur eingeschleust werden.

Mikrostrukturelle Untersuchungen an eigens entwickelten Verschleißpaarungen zeigten nach 720000 Zyklen ähnliche Oberflächeneigenschaften wie im Alterungsstadium A. Man kann daher davon ausgehen, dass die Stadien B und C aus Stabilitätsgründen in der tribologischen Kontaktzone nicht existieren können und es dass sich im Falle einer gleichzeitigen, hydrothermalen und tribologischen Beanspruchung um einen stationären Alterungs- und Verschleißprozess handelt. Durch quasiplastische Deformation der monoklinen und tetragonalen Kristallite wird die Verschleißrate und die Abriebpartikel bei einer hart /hart Paarung aus ATZ deutlich minimiert, so dass ATZ für die Hüftendoprothetik ein durchaus geeigneten Werkstoff darstellt, der sich auf der Grundlage der in dieser Arbeit gewonnenen Daten über eine Implantationsdauer von mehr als 15 Jahre stabil verhalten kann.

Ausblick

In weiterführenden Arbeiten könnten, basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit, mit bildgebenden Verfahren wie TEM und EBSD die Charakteristik sowie der Mechanismus der martensitischen Phasentransformation in ATZ-Keramik tiefergehend untersucht werden. Von besonderem Interesse wäre dabei die Rolle des Al_2O_3 und dessen Grenzfläche zum TZP. Weiterhin könnten die in in dieser Arbeit erhobenen Daten in eine numerische Modellierung eingehen, mit der es möglich ist, hydrothermale Alterung und Verschleiß transient zu simulieren.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Boy O, Hahn S, Kociemba E. Qualität sichtbar machen-BQS-Qualitätsreport 2008. In: Bundesausschuss AG, editor, vol. Hüft-Endoprothesen-Erstimplantation. Düsseldorf: Bundesgeschäftsstelle Qualitätssicherung gGmbH, 2009. p.146.
- [2] Rahaman MN, Yao A, Bal BS, Garino JP, Ries MD. Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement. *Journal of the American Ceramic Society* 2007;90:1965.
- [3] Kim YH, Kim JS, Cho SH. A comparison of polyethylene wear in hips with cobalt-chrome or zirconia heads. *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B* 2001;83:742.
- [4] Früh HJ, Willmann G, Pfaff HG. Wear characteristics of ceramic-on-ceramic for hip endoprostheses. *Biomaterials* 1997;18:873.
- [5] Willmann G, Früh HJ, Pfaff HG. Wear characteristics of sliding pairs of zirconia (Y-TZP) for hip endoprostheses. *Biomaterials* 1996;17:2157.
- [6] Cales B. Zirconia as a sliding material: Histologic, laboratory, and clinical data. *Clinical Orthopaedics and Related Research* 2000:94.
- [7] Moccio V. Consumer Alert: St. Gobain Prozyr® Zirconia Ceramic Coated Femoral Head Hip Implant Components. http://www.rkmc.com/Consumer_Alert_St_Gobain_Prozyr_Zirconia_Ceramic_Coated_Femoral_Head_Hip_Implant_Components.htm 2002.
- [8] Smith DK, Newkirk W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . *Acta Crystallographica* 1965;18:983.
- [9] Fabrichnaya O, Wang Ch, Zinkevich M, Levi CG, Aldinger F. Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ - $YO_{1.5}$ system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2005;26:591.
- [10] Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258:703.
- [11] Garvie RC, Swain MV. Thermodynamics of the tetragonal to monoclinic phase transformation in constrained zirconia microcrystals - Part 1 In the absence of an applied stress field. *Journal of Materials Science* 1985;20:1193.
- [12] Garvie RC. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal - Part 2 In the presence of an applied stress. *Journal of Materials Science* 1985;20:3479.
- [13] Lange FF. Transformation toughening - Part 1 Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. *Journal of Materials Science* 1982;17:225.
- [14] Lange FF. Transformation toughening - Part 3 Experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system. *Journal of Materials Science* 1982;17:240.
- [15] Rühle M, Heuer AH. Phase Transformation in ZrO_2 -containing ceramics: II, The martensitic reaction in t- ZrO_2 . In: Claussen N, Rühle M, Heuer Arthur H, editors. *Advances in Ceramics*, vol. 12. Stuttgart, Austria: American Ceramic Soc Inc, 1984. p.14.
- [16] Gupta TK, Lange FF, Bechtold JH. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. *Journal of Materials Science* 1978;13:1464.
- [17] Virkar AV, Matsumoto RLK. Ferroelastic Domain Switching as a Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 1986;69.
- [18] Reece MJ, Guiu F. Estimation of toughening produced by ferroelectric/ferroelastic domain switching. *Journal of the European Ceramic Society* 2001;21:1433.

- [19] Yasuda K, Arai S, Itoh M, Wada K. Influence of Y_2O_3 distribution on the rate of tetragonal to monoclinic phase transformation of yttria-stabilized zirconia during hydrothermal aging. *Journal of Materials Science* 1999;34:3597.
- [20] Swain MV, Rose LRF. Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, 1986. p.511.
- [21] Tsukuma K, Ueda K, Shimada M. Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al_2O_3 and Y_2O_3 -Partially-Stabilized ZrO_2 . vol. 68, 1985. p.C.
- [22] Nawa M, Nakamoto S, Sekino T, Niihara K. Tough and Strong Ce-TZP/Alumina Nanocomposites Doped with Titania. *Ceramics International* 1998;24:497.
- [23] Liu T. Herstellung, Degradation und Ermüdung von umwandlungsverstärkten Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1990.
- [24] Ikeda Junji, Pezzotti Giuseppe, Takefumi N. Phase Stability of Zirconia Toughened Alumina Composite for Artificial Joints. *Key Engineering Materials (Volumes 309 - 311)* 2006; *Bio-ceramics* 18:1243.
- [25] Bartolomé JF, De Aza AH, Martín A, Pastor JY, Llorca J, Torrecillas R, Bruno G. Alumina/zirconia micro/nanocomposites: A new material for biomedical applications with superior sliding wear resistance. *Journal of the American Ceramic Society* 2007;90:3177.
- [26] Basu B, Vleugels J, Van Der Biest O. ZrO_2 - Al_2O_3 composites with tailored toughness. *Journal of Alloys and Compounds* 2004;372:278.
- [27] Lange FF. Transformation toughening - Part 4 Fabrication, fracture toughness and strength of Al_2O_3 - ZrO_2 composites. *Journal of Materials Science* 1982;17:247.
- [28] Ma W, Ma H, Sun X, Wang M. Transformation behavior and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 (2Y) ceramic composites. *Journal of Rare Earths* 2004;22:91.
- [29] De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Slow-crack-growth behavior of zirconia-toughened alumina ceramics processed by different methods. *Journal of the American Ceramic Society* 2003;86:115.
- [30] Claussen N. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstabilized ZrO_2 dispersed phase. *Journal of the American Ceramic Society* 1976;59:49.
- [31] Benzaid R, Chevalier J, Saâdaoui M, Fantozzi G, Nawa M, Diaz LA, Torrecillas R. Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications. *Biomaterials* 2008;29:3636.
- [32] Sato T, Endo T, Shimada M. Postsintering hot isostatic pressing of ceria-doped tetragonal zirconia/alumina composites in an argon-oxygen gas atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society* 1989;72:761.
- [33] Begand S, Oberbach T, Glien W. ATZ - A new material with a high potential in joint replacement. *Transactions - 7th World Biomaterials Congress*. Sydney, 2004. p.1123.
- [34] Hirano M, Inada H. Fracture toughness, strength and Vickers hardness of yttria-ceria-doped tetragonal zirconia/alumina composites fabricated by hot isostatic pressing. *Journal of Materials Science* 1992;27:3511.
- [35] Shi JL, Li BS, Yen TS. Mechanical properties of Al_2O_3 particle-Y-TZP matrix composite and its toughening mechanism. *Journal of Materials Science* 1993;28:4019.
- [36] Rajendran S, Swain MV, Rossell HJ. Mechanical properties and microstructures of co-precipitation derived tetragonal Y_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 composites. *Journal of Materials Science* 1988;23:1805.
- [37] Huang C, Sun J, Liu H, Zou B, Wang S, Gu M. The effect of Al_2O_3 content on microstructure and mechanical property of ceramics ZrO_2/Al_2O_3 . *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metallurgy Technology* 2005;23:323.

- [38] Qiu T, Wang Y, Shen C. Mechanical behaviors of $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic composites with Y_2O_3 as stabilizer. *Journal of Rare Earths* 2005;23:280.
- [39] Ban S, Sato H, Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/ Al_2O_3 nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 2008;87:492.
- [40] Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of $ZrO_2-Y_2O_3$ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics* 1981;3-4:489.
- [41] Guo X, He J. Hydrothermal degradation of cubic zirconia. *Acta Materialia* 2003;51:5123.
- [42] Gutiérrez-González CF, Moya JS, Palomares FJ, Bartolomé JF. Low-Temperature Aging Degradation-Free 3Y-TZP/Nb Composites. *Journal of the American Ceramic Society*;93:1842.
- [43] Shen Y, Clarke DR. Resistance to Low-Temperature Degradation of Equimolar $YO_{1.5}-TaO_{2.5}$ Stabilized Tetragonal ZrO_2 Ceramics in Air. *Journal of the American Ceramic Society*;93:2024.
- [44] Kern F. 2.75Yb-TZP Ceramics with High Strength and Aging Resistance. *Journal of Ceramic Science and Technology* 2011;2:147.
- [45] Gremillard L, Epicier T, Chevalier J, Fantozzi G. Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics. *Acta Materialia* 2000;48:4647.
- [46] Sato T, Shimada M. Transformation of Ytria-Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water. *Journal of the American Ceramic Society* 1985;68:356.
- [47] Michalske TA, Freiman SW. A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica. *Journal of the American Ceramic Society* 1983;66:284.
- [48] Lange FF, Dunlop GL, Davis BI. Degradation during aging of transformation-toughened $ZrO_2-Y_2O_3$ Materials at 250 °C. *Journal of the American Ceramic Society* 1986;69:237.
- [49] Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of H_2O on the degradation process of Y-TZP. *Journal of Materials Science Letters* 1987;6:465.
- [50] Schubert H, Frey F. Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: Neutron experiments and stability considerations. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;25:1597.
- [51] Guo X, Schober T. Water incorporation in tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 2004;87:746.
- [52] Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chemistry of Materials* 2004;16:3988.
- [53] Caracoche MC, Martinez JA, Rivas PC, Andreola F, Bondioli F, Ferrari AM, Manfredini T. Room-Temperature Degradation of t-Zr(Pr) O_2 in an Aqueous Suspension Revealed by Perturbed Angular Correlations. *Journal of the American Ceramic Society* 2008;91:2357.
- [54] Maier J. *Festkörper - Fehler und Funktion: Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*: Teubner Verlag, 2000.
- [55] Jackson KA. *Nucleation*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [56] Christian JW. *Formal Theory of Transformation Kinetics. The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon, 2002. p.529.
- [57] Fotsing ER. *Phase Transformation Kinetics and Microstructure of Carbide and Diboride Based Ceramics*. Dissertation Technische Universität Clausthal 2005.
- [58] Essner A, Schmidig G, Wang A. The clinical relevance of hip joint simulator testing: In vitro and in vivo comparisons. *Wear*;259:882.
- [59] Chevalier J, Drouin J, Cales B. Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads. In: Laurant Sedel CR, editor. *Bioceramics: Proc. Int. Symp. Ceram. Med., 10th, Paris, vol. 10*. Cambridge, UK: Pergamon, 1997. p.135.

- [60] Santos EM, Vohra S, Catledge SA, McClenny MD, Lemons J, Moore KD. Examination of surface and material properties of explanted zirconia femoral heads. *Journal of Arthroplasty* 2004;19:30.
- [61] Haraguchi K, Sugano N, Nishii T, Miki H, Oka K, Yoshikawa H. Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty. *J Bone Joint Surg Br* 2001;83-B:996.
- [62] Hernigou P, Bahrami T. Zirconia and alumina ceramics in comparison with stainless-steel heads: Polyethylene wear after a minimum ten year follow-up. *J Bone Joint Surg Br* 2003;85-B:504.
- [63] Maccauro G, Piconi C, Burger W, Pilloni L, De Santis E, Muratori F, Learmonth ID. Fracture of a Y-TZP ceramic femoral head: Analysis of a fault. *J Bone Joint Surg Br* 2004;86-B:1192.
- [64] Clarke MT, Lee PTH, Villar RN. Dislocation after total hip replacement in relation to metal-on-metal bearing surfaces. *J Bone Joint Surg Br* 2003;85-B:650.
- [65] Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 2006;27:535.
- [66] Masonis JL, Bourne RB, Ries MD, McCalden RW, Salehi A, Kelman DC. Zirconia femoral head fractures: A clinical and retrieval analysis. *The Journal of Arthroplasty* 2004;19:898.
- [67] Rubehn B, Stieglitz T. In vitro evaluation of the long-term stability of polyimide as a material for neural implants. *Biomaterials*;31:3449.
- [68] Lughì V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*;26:807.
- [69] Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 1999;82:2150.
- [70] Tsubakino H, Matsuura N. Relationship between Transformation Temperature and Time-Temperature-Transformation Curves of Tetragonal-to-Monoclinic Martensitic Transformation in Zirconia-Yttria System. *Journal of the American Ceramic Society* 2002;85:2102.
- [71] Hirano M, Kato E. Transformation of Sc₂O₃-doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science* 1999;34:1399.
- [72] Schneider J, Begand S, Kriegel R, Kaps C, Glien W, Oberbach T. Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 2008;91:3613.
- [73] Chevalier J, Grandjean S, Kuntz M, Pezzotti G. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials* 2009;30:5279.
- [74] Kuo C-W, Shen Y-H, Wen S-B, Lee H-E, Hung IM, Huang H-H, Wang M-C. Phase transformation kinetics of 3 mol-% yttria partially stabilized zirconia (3Y-PSZ) nanopowders prepared by a non-isothermal process. *Ceramics International*;37:341.
- [75] Kumar BVM, Kim W-S, Hong S-H, Bae H-T, Lim D-S. Effect of grain size on wear behavior in Y-TZP ceramics. *Materials Science and Engineering: A* 2010;527:474.
- [76] Li J-F, Watanabe R. Phase Transformation in Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂ Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water. *Journal of the American Ceramic Society* 1998;81:2687.
- [77] Binner J, Vaidhyanathan B. Processing of bulk nanostructured ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2008;28:1329.
- [78] Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol-% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 2004;25:5539.
- [79] Schmauder S, Schubert H. Significance of internal stresses for the martensitic transformation in Yttria-stabilized tetragonal polycrystals during degradation. *Journal of the American Ceramic Society* 1986;69:534.

- [80] Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society* 2009;92:1901.
- [81] Herrmann M, Seipel B, Schilm J, Nickel KG, Michael G, Krell A. Hydrothermal corrosion of zirconia-toughened alumina (ZTA) at 200 °C. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;25:1805.
- [82] Pecharromán C, Bartolomé JF, Requena J, Moya JS, Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Torrecillas R. Percolative Mechanism of Aging in Zirconia-Containing Ceramics for Medical Applications. *Advanced Materials* 2003;15:507.
- [83] Gadow R, Kern F. Novel Zirconia–Alumina Nanocomposites Combining High Strength and Toughness. *Advanced Engineering Materials*;12:1220.
- [84] Chevalier J, Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society* 2009;29:1245.
- [85] Yamada K, Nawa M, Giuseppe P. Confocal Raman Spectroscopic Analysis of Phase Transformation and Residual Stresses in Ce-TZP/Al₂O₃ Nanocomposite for Biomedical Applications. *Key Engineering Materials* 2007; Bioceramics 19: 373.
- [86] Hill W. *Photon Detection*: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [87] Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HWA. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomaterialia*;7:858.
- [88] Muñoz-Tabares JA, Jiménez-Piqué E, Anglada M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Materialia*;59:473.
- [89] Gremillard L, Grandjean S, Chevalier J. A new method to measure monoclinic depth profile in zirconia-based ceramics from X-ray diffraction data. *International Journal of Materials Research* 2010;2010:88.
- [90] Bozic KJ, Ries MD. Wear and Osteolysis in Total Hip Arthroplasty. *Seminars in Arthroplasty* 2005;16:142.
- [91] Hertz H. Über die Berührung fester elastische Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 1881;92:156.
- [92] Kim HJ, Emge A, Karthikeyan S, Rigney DA. Effects of tribooxidation on sliding behavior of aluminum. *Wear*;259:501.
- [93] Dong X, Jahanmir S, Ives LK. Wear transition diagram for silicon carbide. *Tribology International* 1995;28:559.
- [94] Basu B, Vitchev RG, Vleugels J, Celis JP, Van Der Biest O. Influence of humidity on the fretting wear of self-mated tetragonal zirconia ceramics. *Acta Materialia* 2000;48:2461.
- [95] Wimmer MA, Fischer A, Büscher R, Pourzal R, Sprecher C, Hauert R, Jacobs JJ. Wear mechanisms in metal-on-metal bearings: The importance of tribochemical reaction layers. *Journal of Orthopaedic Research*;28:436.
- [96] Adachi K, Kato K, Chen N. Wear map of ceramics. *Wear* 1997;203-204:291.
- [97] Weinmann KJ, Bhonsle SR, Gerstenberger J. On the Determination of the Coefficient of Friction and the Friction Factor by the Strip-Tension Friction Test. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 1990;39:263.
- [98] Birkholz M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*: Wiley VCH Weiheim, 2006.
- [99] Klimke J. Untersuchung dünner Oberflächenschichten durch Röntgenreflektometrie und Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall. Dissertation Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald 1998.
- [100] http://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html. Programm zur Berechnung von komplexen Brechungsindices.

- [101] Rietveld H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* 1967;22:151.
- [102] Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 1969;2:65.
- [103] Wellman RG, Dyer A, Nicholls JR. Nano and Micro indentation studies of bulk zirconia and EB PVD TBCs. *Surface and Coatings Technology* 2004;176:253.
- [104] Alcalá J. Instrumented micro-indentation of zirconia ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2000;83:1977.
- [105] Roy ME, Whiteside LA, Katerberg BJ, Steiger JA. Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 2007;83:1096.
- [106] DIN-EN-843-4. Hochleistungskeramik, Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur, Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Knoop und Rockwell; Deutsche Fassung EN 8434:2005.
- [107] ISO 14242: Implants for Surgery-Wear of total hip joint prostheses-Part 1: Loading and displacement parameters for wear testing machines and corresponding environmental conditions for test.
- [108] DIN EN 623-2: Hochleistungskeramik, Monolithische Keramik, Allgemeine und strukturelle Eigenschaften, Teil 2 Bestimmung von Dichte und Porosität. 1993.
- [109] Mills-Goodlet CA. Vergleich von in-vivo und in-vitro Abriebdaten künstlicher Hüftgelenke und Korrelation zu Implantationswinkeln und -verhältnissen in-vivo. Diplomarbeit Hochschule München 2010
- [110] Tsubakino H, Sonoda K, Nozato R. Martensite transformation behaviour during isothermal ageing in partially stabilized zirconia with and without alumina addition. *Journal of Materials Science Letters* 1993;12:196.
- [111] Chevalier J, Loh J, Gremillard L, Meille S, Adolfson E. Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. *Acta Biomaterialia* 2011;7:2986.
- [112] Duong T, Limarga AM, Clarke DR. Diffusion of Water Species in Yttria-Stabilized Zirconia. vol. 92, 2009. p.2731.
- [113] Wang J, Stevens R. Preferred $ZrO_2(t) \rightarrow ZrO_2(m)$ transformation on the aged surface of TZP ceramics. *Journal of Materials Science Letters* 1989;8:1195.
- [114] Ma Y, Kisi EH, Kennedy SJ. Neutron Diffraction Study of Ferroelasticity in a 3 mol-% Y_2O_3 - ZrO_2 . *Journal of the American Ceramic Society* 2001;84:399.
- [115] Munoz-Tabares JA, Anglada M. Hydrothermal degradation of ground 3Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*;32:325.
- [116] Virkar AV, Matsumoto RLK. Ferroelastic Domain Switching as a Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 1986;69:C.

8 Anhang

Im Anhang befinden sich die Diagramme mit den Messdaten und den Regressionen für die Modellierung der LTD von ATZ und 3Y-TZP in Wasserdampf sowie in Wasser.

Weiterhin wird eine Umrechnungsmethode demonstriert, die es erlaubt, ein Verhältnis der Alterungszeit bei 134 °C und bei Körpertemperatur zu berechnen. Das Verfahren benutzt die Parameter aus der Arrhenius-Beziehung und gibt die äquivalente Alterungszeit in Jahren bei 37 °C in Abhängigkeit von der Alterung in Stunden bei 134 °C aus.

8.3 Messergebnisse, Regressionen und Parameteranalyse der Messreihe 3Y-TZP Dampf

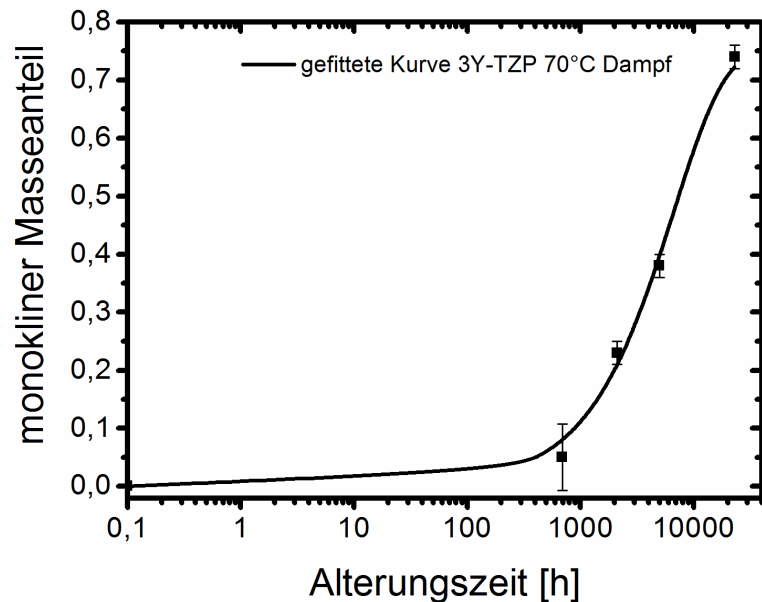


Abb. 98: Messpunkte und nichtlineare Regression für 3Y-TZP bei 70 °C in Wasserdampf

Tabelle 37: kinetische Parameter nach JMAK für 3Y-TZP bei 70 °C in Wasserdampf

Parameter	Wert	Fehler	Variable	unteres Limit	oberes Limit	Abhängigkeit	Konfidenzintervall	untere 95%-Konfidenzgrenze	obere 95%-Konfidenzgrenze
s	0,75	0	Fixed	-	-	-	-	0,75	0,75
k	1,5E-4	1,09E-5	Floating	-	-	-	-	1,15E-4	1,84E-4
n	0,97	0,09	Floating	-	-	-	-	0,67	1,26
Chi ² /DoF	0,92								
SSR	2,77								
Correlation									
COD(R ²)	0,99								

8.4 Messergebnisse, Regressionen und Parameteranalyse der Messreihe 3Y-TZP Wasser

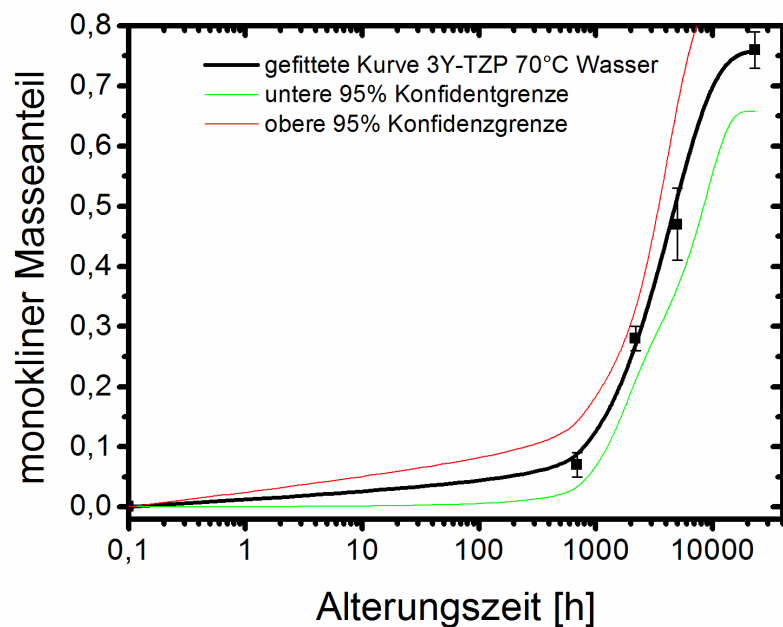


Abb. 101: Messpunkte und nichtlineare Regression für 3Y-TZP bei 70 °C in Wasser

Tabelle 40: kinetische Parameter nach JMAK für 3Y-TZP bei 70 °C in Wasser

Parameter	Wert	Fehler	Variable	unteres Limit	oberes Limit	Abhängigkeit	Konfidenzintervall	untere 95%- Konfidenzgrenze	obere 95%- Kon- fidenzgrenze
s	0,76	0,02	Floating	-	-	-	-	0,66	0,86
k	2,23E-04	2,49E-05	Floating	-	-	-	-	1,16E-04	3,30E-04
n	1,16	0,14	Floating	-	-	-	-	0,57	1,74
Chi ² /DoF	0,61								
SSR	1,23								
Correlation	1,00								
COD(R ²)	1,00								

8.5 Umrechnung von 134 °C auf Körpertemperatur

In der Praxis ist es hilfreich zu wissen, welcher Alterungszeit in vivo eine entsprechende Alterungszeit bei 134 °C entspricht. Danach lassen sich gezielt Proben bei 134 °C altern und mechanisch untersuchen und die Ergebnisse einer entsprechenden Alterungszeit in vivo (40 °C) zuordnen. In [60] wird angegeben, dass 1 Stunde bei 134 °C im Autoklav denselben Effekt wie 3-4 Jahre in vivo (37 °C) haben. Diese Aussage ist aufgrund der mehrfachen Logarithmierung der Größen sehr fehleranfällig und setzt voraus, dass sich die Geschwindigkeit der Reaktion über dem Reaktionsverlauf nicht mit der Zeit ändert, das heißt eine rein mathematische Größe darstellt. In diesem Fall errechnet sich das Verhältnis j angegeben in Jahren (37 °C) pro Stunde (134 °C) [a/h] nach Gl. 64. Die Temperatur T_1 ist die Körpertemperatur, in diesem Fall 40 °C, T_2 ist die Temperatur, bei der die beschleunigte Alterung stattfindet, in diesem Fall 134 °C. Die Temperaturen gehen verständlicherweise in Kelvin ein.

$$j = b \cdot \exp \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \left[\frac{a_{T_1}}{h_{T_2}} \right] \quad \text{Gl. 64}$$

Dabei ist b

$$b = \frac{1 \left[\frac{h}{h_{T_1}} \right]}{8760 \left[\frac{h}{a_{T_2}} \right]} = 11,4 \cdot 10^{-5} \quad \left[\frac{a_{T_1}}{h_{T_2}} \right] \quad \text{Gl. 65}$$

mit E_a = Aktivierungsenergie, R = allgemeine Gaskonstante, T_1 = hohe Temperatur (Labor), T_2 = niedrige Temperatur (in vivo).

In Gl. 64 und Gl. 65 sind die Einheiten in eckigen Klammern dargestellt. Der Faktor b ist demnach ein temperaturunabhängiger Wert. In Abb. 104 ist der Zusammenhang von Gl. 64 noch einmal graphisch dargestellt.

Die Transformationsrate k ist eine Konstante. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch nicht über den gesamten isothermen Alterungsverlauf konstant, sondern ändert sich mit fortschreitender Zeit. In Abb. wurde eine Korrelation der experimentellen Alterungszeit bei 134 °C und den berechneten Alterungszeiten bei 37 °C bei dem jeweils gleichen monoklinen Gehalt mit einer Potenzfunktion angepasst. Man sieht nun, dass es keine lineare, sondern eine exponentielle Abhängigkeit gibt. Das liegt daran, dass die Parameter n und k in der JMAK-Gleichung theoretisch nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zeit abhängen und nur in der empirischen Gleichung als Konstante eingehen. Bei der Kurve für die

ATZ- Keramik ist der Exponent so nahe bei 1, dass sich diese Kurve auch linear fitten lässt. Man erhält dann eine Steigung von 2,6. Das bedeutet, eine Stunde bei 134 °C entspricht 2,6 Jahren in vivo. Das ist in Abb. 105 graphisch dargestellt.

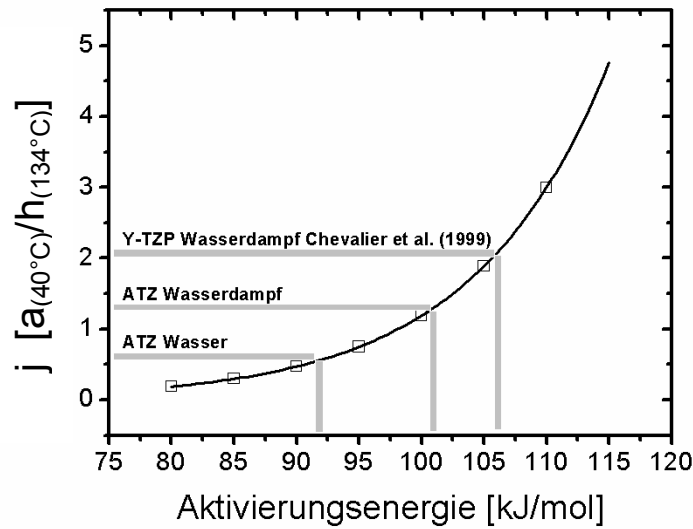


Abb. 104: Verhältnis j zwischen Jahr in vivo zu Stunde bei 134 °C in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie

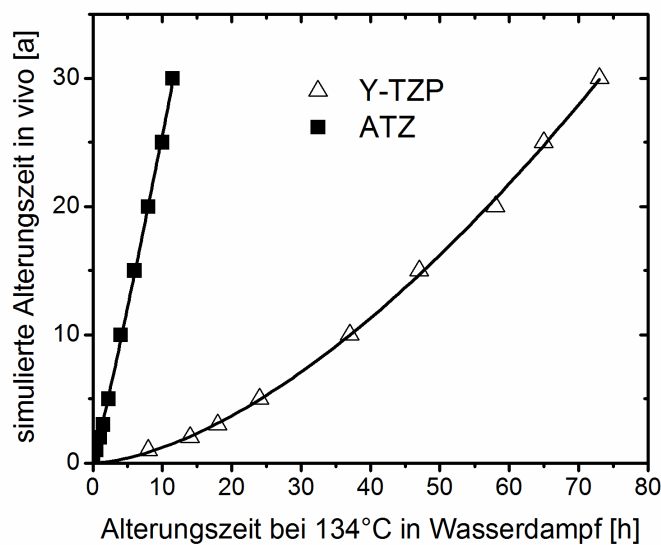


Abb. 105: Korrelation der Alterungszeiten von 134 °C und simulierte Werte in vivo (37 °C) von ATZ und Y-TZP in Wasserdampf