

Schlussbericht - Teil I Zusammenfassung - im BMBF Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Vorhabenbezeichnung: HYTIMOX – Verbund von Oxidkeramiken mit neuartigen Titanlegierungen mittels Glaslot-Technologie zur Generierung hybrider Implantate Teilvorhaben: Prozessentwicklung und Charakterisierung neuer Ti-Legierungen zur Fertigung der Ti-Komponenten für den Verbund mit Oxidkeramiken über Glaslot zur Generierung hybrider Implantate	
Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eingetragener Verein	Förderkennzeichen 03XP0279B
Projektleiter*in Dr. Philipp Imgrund M.Sc. Jan Johannsen	Projektlaufzeit 01.07.2020 – 30.06.2023

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung und damaliger technischer Stand

Gesamtziel des Vorhabens und ursprüngliche Aufgabenstellung

Ziel dieses Gesamtvorhabens war es, durch einen stoffschlüssigen Glaslotverbund, Oxidkeramiken und Metalle zu einem Hybridmaterial zu verbinden, welches für Implantate des Stütz- und Bewegungsapparates genutzt werden kann. Dabei sollten neue ternäre Titan/Niob/Tantal (TiNbTa)-Legierungspulver generiert werden, die einen verbesserten Knochen-Implantat-Kontakt ermöglichen. Die Herstellung der Titankomponente soll mittels additiver Fertigung durch selektives Laserstrahlschmelzen sowie mittels Pulverspritzguss erfolgen.

Der Fokus des Teilvorhabens liegt auf der Entwicklung und Generierung der Titankomponenten für den Hybridverbund, den damit verbundenen Prozessentwicklungen der Fertigungsverfahren der laseradditiven, pulverbettbasierten Fertigung sowie des Pulverspritzgießens sowie der mechanischen Charakterisierung der verarbeiteten neuartigen Titanlegierungen

Damaliger technischer Stand bezogen auf das Teilvorhaben

Zum Einsatz kamen drei TiNbTa-Legierungen mit einem „Technical Readiness Level“ von 4 (TRL 4). Die Legierungspulver wurden speziell für die Anwendung in additiven Verfahren entwickelt, sollten aber auch für das Metal Injection Molding anwendbar sein. Eine erste Verarbeitbarkeit einer TiNbTa-Legierung mittels laseradditiver Fertigung konnte bereits gezeigt werden. Eine ausführliche Prozessentwicklung, die

reproduzierbare, fehlerfreie Bauteile sicherstellt, stand sowohl für die laseradditive Fertigung als auch das Pulverspritzgießen aus. Gleiches galt für die mechanische Charakterisierung der prozessierten Legierungen.

2. Ablauf des Teilvorhabens

Der wesentliche Handlungspfad des Vorhabens lässt sich wie folgt beschreiben:

Zu Beginn erfolgte im Konsortium eine Anforderungsdefinition mit relevanten Bedingungen, welche die Titankomponente erfüllen sollte. Anschließend erfolgten die LBM- und MIM-Prozessentwicklungen für die neuartigen Ti/Nb-Ta-Legierungen, deren Charakterisierungen, sowie die Analyse und Erprobung geeigneter Oberflächennachbearbeitungsverfahren. Parallel wurden zunächst einfache und im weiteren Verlauf komplexere Probekörper gefertigt und den Projektpartnern zur Entwicklung der Glaslottechnologie und zu Bewertung der biologischen Eignung zur Verfügung gestellt. Abschließend erfolgte in Zusammenarbeit im Konsortium die Entwicklung eines Labormusters sowie der Fertigung der entsprechenden Titankomponente.

3. Wesentliche Ergebnisse

Als zentrales Ergebnis des Teilvorhabens sind die erfolgreichen LBM- und MIM-Prozessentwicklungen für die neuartigen Ti/Nb-Ta-Legierungen und deren Charakterisierung zu nennen sowie die anschließende Bereitstellung von Probenmaterial und Titankomponenten für die Arbeiten der Projektpartner.

Für den LBM-Prozess konnten für alle frei untersuchten Legierungsvarianten reproduzierbar, defektfreie und dichte Probekörper und Bauteile gefertigt werden. Für das MIM-Verfahren konnte ebenfalls erfolgreich eine Prozessroute erarbeitet werden.

Untersucht wurden die Legierungen mit den Zusammensetzungen Ti-20Nb-6Ta, Ti-27Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta.

Für den LBM-Prozess wurden je nach Legierungsvariante und Ausrichtung während der Bauprozesses Zugfestigkeiten von 650 MPa (Ti-35Nb-6Ta) bis 820 MPa (Ti-20Nb-6Ta), Bruchdehnungen von 17 % (Ti-20Nb-6Ta) bis 38 % (Ti-27Nb-6Ta) sowie E-Module von 49 GPa (Ti-35Nb-6Ta) bis 96 GPa (Ti-27Nb-6Ta) ermittelt. Für den MIM-Prozess wurden etwas höhere Festigkeitswerte, geringere Duktilität, sowie einen höheren E-Modul beobachtet. Es ist anzunehmen, dass dies auf die Verunreinigungen aus der MIM-Prozesskette zurückzuführen ist.

In Hinblick auf das Fügen für das hybride Implantat mittel Glaslot konnte festgestellt werden, dass sich die Legierungsvariante Ti-35Nb-6Ta am besten eignet. Als hauptsächlich entscheidendes Kriterium zeigte sich hier der Wert des Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK), welcher für diese Legierungsvariante dem WAK des verwendeten Glaslotes am ehesten entsprach und somit erfolgreich ein Titan-Glaslot-Oxidkeramik-Hybridmaterial entwickelt und realisiert werden konnte.

Schlussbericht – Teil II Sachbericht - im BMBF Rahmenprogramm

„Vom Material zur Innovation“

Vorhabenbezeichnung: HYTIMOX – Verbund von Oxidkeramiken mit neuartigen Titanlegierungen mittels Glaslot-Technologie zur Generierung hybrider Implantate Teilvorhaben: Prozessentwicklung und Charakterisierung neuer Ti-Legierungen zur Fertigung der Ti-Komponenten für den Verbund mit Oxidkeramiken über Glaslot zur Generierung hybrider Implantate	
Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eingetragener Verein	Förderkennzeichen 03XP0279B
Projektleiter*in Dr. Philipp Imgrund M.Sc. Jan Johannsen	Berichtszeitraum 01.07.2020 – 30.06.2023

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0279B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin / beim Autor.

4. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Teilvorhaben dargestellt und erläutert. Die Ergebnisse und Erkenntnisse wurden thematisch gruppiert.

LBM- und MIM-Prozessentwicklung und –Optimierung für neuartige Titanlegierungen

Die LBM-Prozessentwicklung wurde für alle drei Legierungsvarianten (Ti-20Nb-6Ta, Ti-27Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta) erfolgreich durchgeführt.

Zu Beginn einer Prozessentwicklung wurden Beschichtungsversuche in einer LBM-Anlage sowie Siebversuche zur Pulveraufbereitung durchgeführt. Für zwei der drei Legierungen zeigte sich, dass die Pulver keinen gleichmäßigen Schichtauftrag ermöglichen.

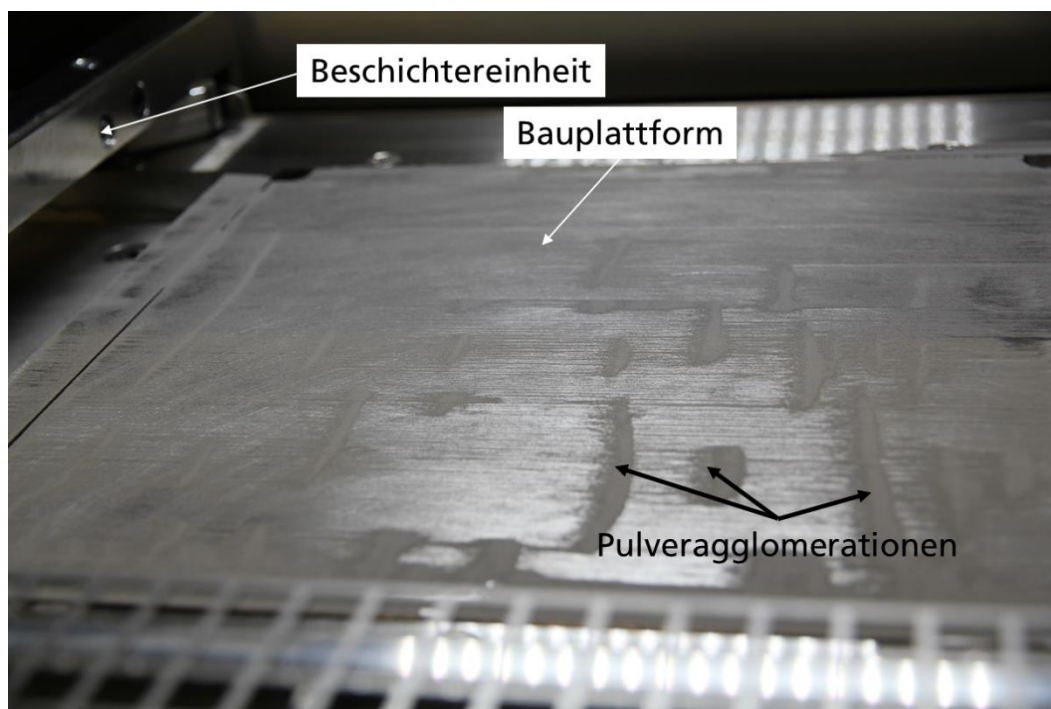


Abbildung 1: Blick in eine LBM-Prozesskammer während der Durchführung von Beschichtungsversuchen. Anstelle einer gewünschten gleichmäßigen, dünnen Pulverschicht, sind mehrere Pulveragglomerationen zu erkennen. Die Agglomerationen sind auf eine geringe Fließfähigkeit des Pulvers zurückzuführen und können zu Defekten während der Bauteilfertigung führen.

Die in Abbildung 1 zu erkennenden Pulveragglomerationen können während des Prozesses zu Defekten führen. Diese Pulver mussten bei dem Projektpartner eine Optimierungsschleife durchlaufen. Für eines der drei Ti/Nb/Ta – Pulver (Ti-20Nb-6Ta) bestand dieses Problem nicht, sodass hier direkt mit der Prozessentwicklung gestartet werden konnte. Ein Grund für die Pulveragglomerationen konnte nicht ermittelt werden.

Für die Prozessentwicklung wurde ein teilfaktorieller Versuchsplan aufgestellt, in welchem entscheidende Prozessparameter wie Laserleistung, Laservorschubgeschwindigkeit (Scangeschwindigkeit) und Spurabstand (Hatchabstand) variiert wurden. Laut dem Versuchsplan wurden Probekörper hergestellt und diese metallographisch untersucht. Wesentliches Zielkriterium in dieser Phase war eine Reduzierung der Restporosität.

Eine entscheidende Prozessgröße ist die Quasi-Prozessgröße aus verwendeter Laserleistung P_L , Hatchabstand H_s und Scangeschwindigkeit v_s , der Flächenenergieeintrag E_A .

$$E_A(\text{J/mm}^2) = \frac{P_L}{v_s \cdot H_s}$$

Die folgende Grafik setzt die LBM-Prozessentwicklung der drei Legierungen in Zusammenhang mit dem verwendeten Flächenenergieeintrag.

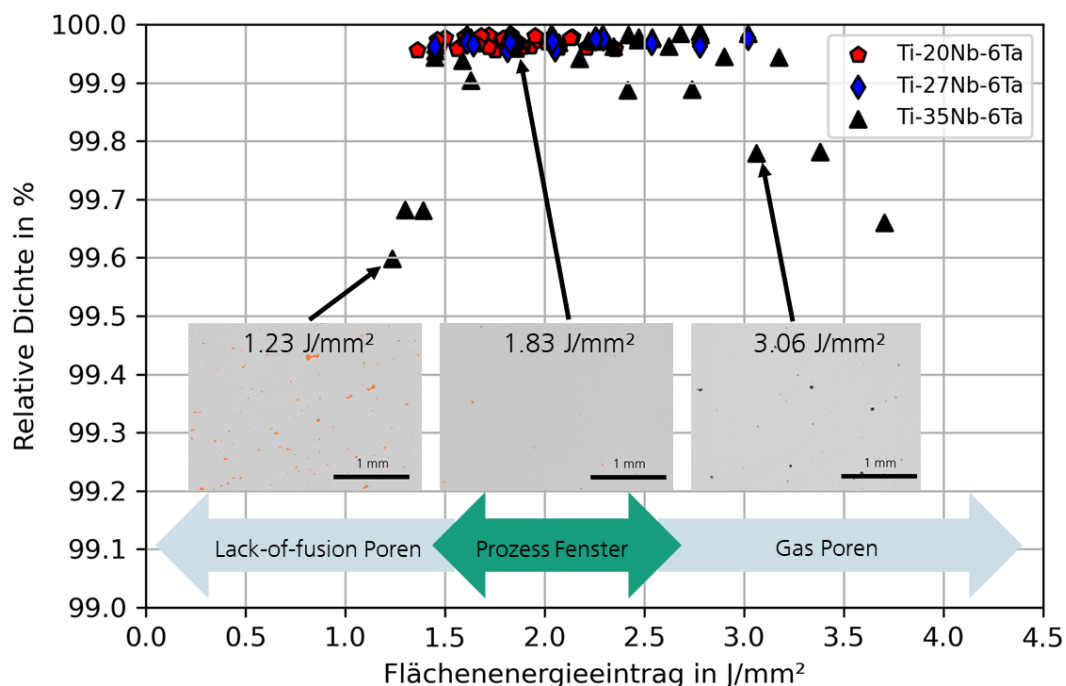


Abbildung 2 Ergebnisse Prozessfenster LBM-Prozessentwicklung

Es ist zu erkennen, dass bei einem Flächenenergieeintrag von unter 1,5 J/mm² das Pulvermaterial nicht vollständig aufgeschmolzen wird. Als Resultat entstehen nicht-sphärische Poren, sogenannte Lack-of-fusion Poren. Bei einem Flächenenergieeintrag ab etwa 2,6 J/mm² verdampfen Legierungsbestandteile während des Aufschmelzprozesses. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit werden die Gase eingeschlossen. Dies zeigt sich durch sphärische Poren im Schliffbild. Im Bereich zwischen 1,5 J/mm² und 2,6 J/mm² liegt ein stabiles Prozessfenster für alle drei untersuchten Ti-Nb-Ta Legierungen.

Neben der Prozessentwicklung für das Vollmaterial wurden zusätzlich Prozessparameter für eine höhere Oberflächenqualität (Konturparameter) entwickelt. Das Vorgehen erfolgte analog zur Prozessentwicklung für das Vollmaterial.

Das Hauptqualitätsmerkmal hier ist die Rauheit (R_a). Die folgende Graphik zeigt den Zusammenhang zwischen ausgewählten Prozessparametern und der ermittelten Rauheit.

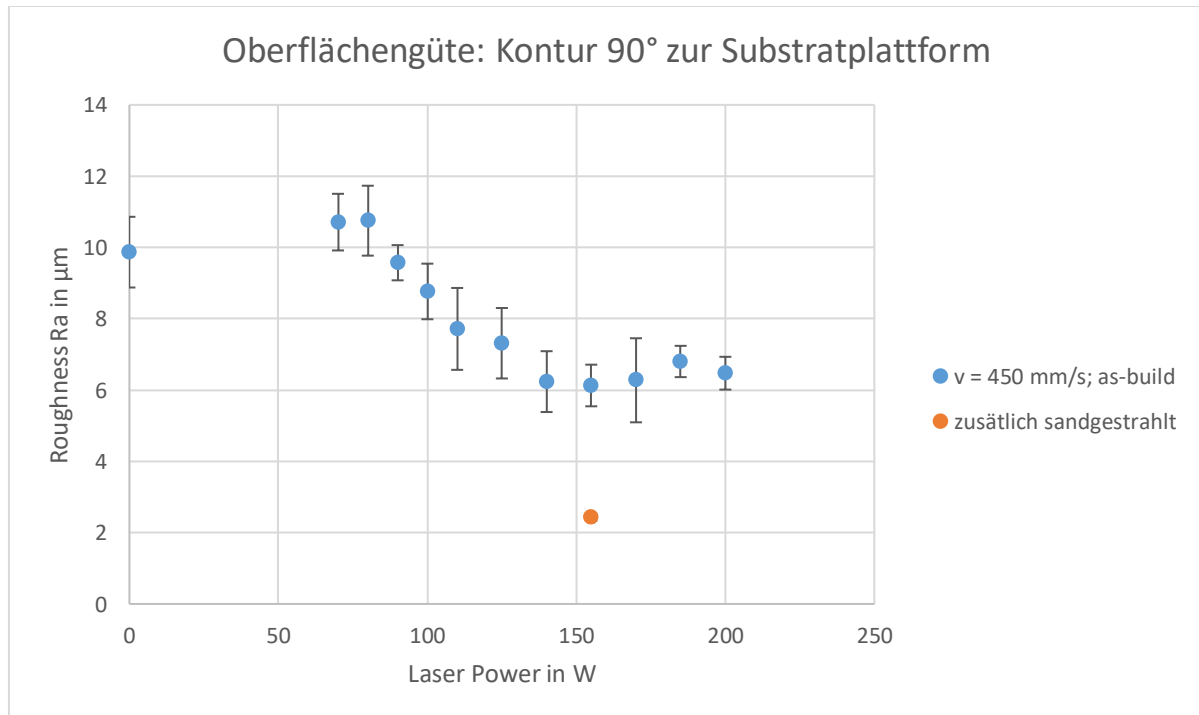


Abbildung 3: Ergebnisse LBM-Prozessentwicklung für Ti-20Nb-6Ta Versuch V11, teilfaktorieller Versuchsplan

In Abbildung 4 ist zu erkennen, dass sich die Rauheit zunächst mit zunehmender Laserleistung in oberflächennahen Bereichen abnimmt. Ab einer Laserleistung von etwa 140 W ist keine wesentliche Verbesserung mehr zu erkennen, sodass hier ein finaler Wert für die Laserleistung ermittelt wurde.

Für das LBM-Verfahren sind die erzielten Oberflächenrauheiten im as-build Zustand als positiv zu bewerten.

Zusätzlich wurde eine Prozessentwicklung für das Metallpulverspritzgussverfahren (MIM) durchgeführt.

Es wurde eine Prozessentwicklung für zwei Ti-Nb-Ta Legierungen (Ti-20Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta) vorgenommen. Für den MIM-Prozess wird das Metallpulver mit einem Bindemittel vermischt, um eine Formgebung durch den Spritzguss zu ermöglichen. Als optimal hat sich ein Gemisch aus 35 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, 60 Gew.-% Paraffin und 5 Gew.-% Stearinsäure herausgestellt. Das Mischverhältnis zwischen Metallpulver zu Bindemittel wurde auf 65 Vol.-% zu 35 Vol.-% gesetzt. Für die Formgebung wurde das Gemisch unter einem Druck von 135 MPa und einer Temperatur der Einspritzdüse von 112 °C in die Spritzgussform gespritzt.



Abbildung 4: Mittels MIM-hergestellte Knochenprobe

Nach der Formgebung erfolgte eine Entfernung der Bindemittelstoffe. Das Paraffin wird dem Körper durch ein n-Hexanbad entzogen, die übrigen Bindemittel mittels einer thermischen Behandlung. Direkt im Anschluss folgt der Sinterprozess um schlussendlich das metallische Bauteil zu erhalten. Abbildung 5 stellt den Temperaturverlauf des kombinierten Prozessschrittes der thermischen Entbinderung und Sinterung dar.

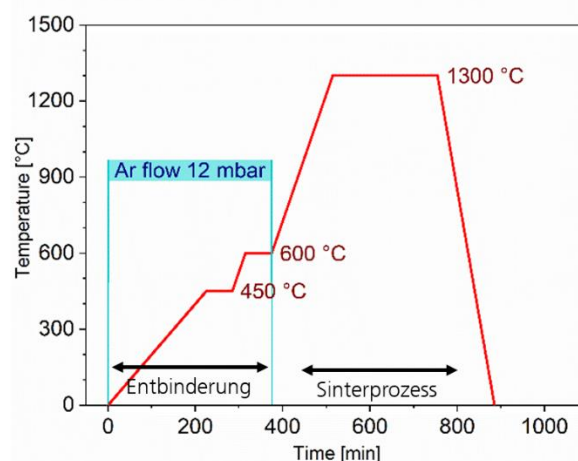


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des kombinierten Prozessschrittes der thermischen Entbinderung und Sinterung

Eine Herausforderung der MIM-Prozessentwicklung war eine erhöhte Aufnahme von Unreinheiten. Insbesondere der Aufnahme von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Die Aufnahme der Fremdstoffe führt zu der Ausbildung von ungewünschten Phasen und resultiert im Allgemeinen zu einer Versprödung des Materials. Daher wurde in einer Versuchsreihe dem Pulvergemisch Yttrium hinzugefügt, welches den Gehalt von gelöstem Sauerstoff reduziert sowie die Verteilung von ungewünschten Titankarbiden positiv beeinflusst.

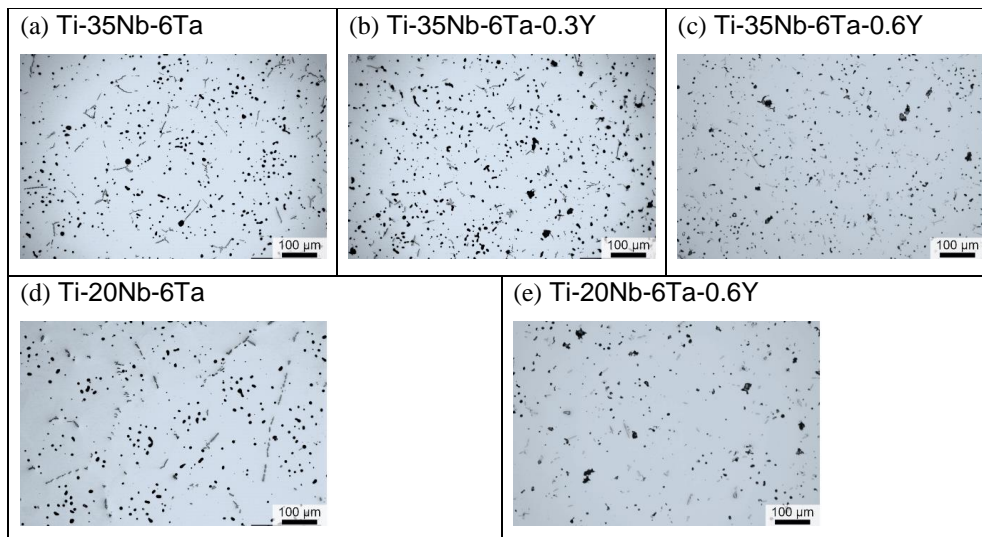


Abbildung 6: Lichtmikroskopbilder Ti-35Nb-6Ta und Ti-20Nb-6Ta mit unterschiedlichen Yttrium-Zusätzen. (a) Ti-35Nb-6Ta; (b) Ti-35Nb-6Ta-0.3Y; (c) Ti-35Nb-6Ta-0.6Y; (d) Ti-20Nb-6Ta; und (e) Ti-20Nb-6Ta-0.6Y.

Mechanische und werkstoffkundliche Charakterisierung der neuartigen Titanlegierungen

Nach den erfolgreichen Prozessentwicklungen für den LBM- und MIM-Prozess, wurden quasi-statische mechanische Kennwerte ermittelt sowie die resultierenden Gefüge analysiert.

Es sind sowohl Eigenschaftsunterschiede zwischen den Legierungsvarianten als auch zwischen den Fertigungsverfahren festzustellen, welche sich zum einen durch die chemische Zusammensetzung der Legierungsvarianten und zum anderen durch die grundlegenden Unterschiede der Fertigungsverfahren (Schmelzen und Erstarren gegenüber Sintern) erklären lassen.

Für das LBM-Verfahren sind isotrope Eigenschaften anzunehmen. Daher wurden hier Proben in drei Orientierungen (0°, 45° und 90°) zur Bauplattformoberfläche gefertigt und im Zugversuch getestet.

Die Anordnung auf der Bauplattform ist in folgender Abbildung schematisch dargestellt. Eine Durchführung aus Auswertung erfolgte nach DIN EN ISO 6892-1.

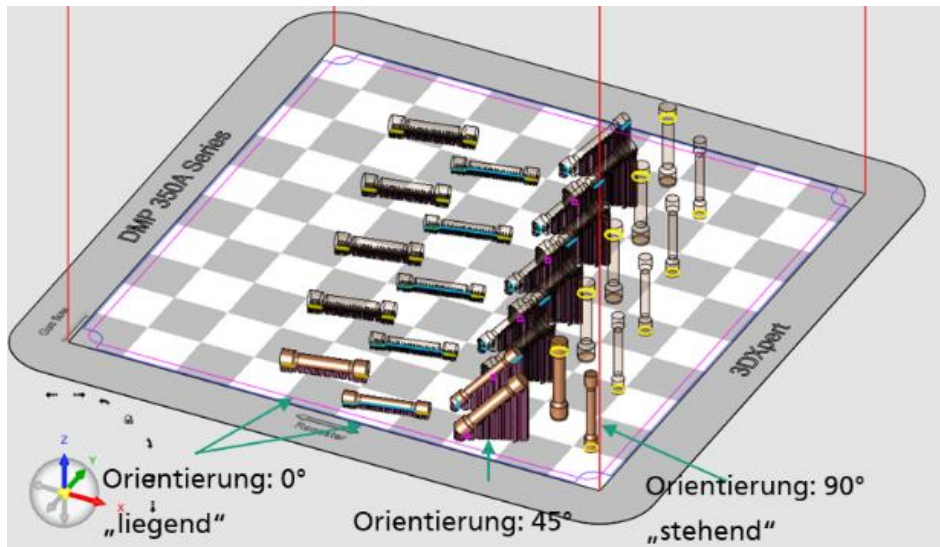


Abbildung 7: Anordnung des Baujobs zur Erhebung der quasi-statischen Kennwerte und Analyse einer möglichen Isotropie mit der Legierungsvariante Ti-20Nb-6Ta

Die ermittelten Kennwerte aller Legierungsvarianten aus dem LBM-Prozess sind als positiv zu bewerten. Insbesondere die allgemein hohe Duktilität unterstreicht die erfolgreiche Prozessentwicklung und Verarbeitbarkeit der Legierungspulver. Im AP 2.1 wurde ein breites Prozessfenster für die LBM-Prozessparameter ermittelt, dies lässt eine hohe Resilienz gegenüber möglicher Prozessschwankungen vermuten. Die folgende Abbildung stellt exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven für die unterschiedlichen Legierungsvarianten dar.

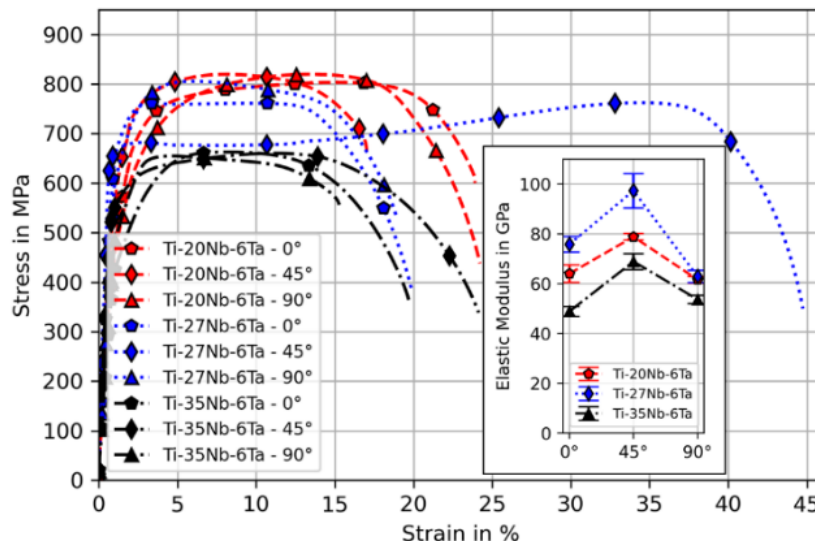


Abbildung 8: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Ti-Nb-Ta Legierungen (LBM)

Die folgende Tabelle fasst die ermittelten Materialeigenschaften aller untersuchten Ti-Nb-Ta Legierungen und Fertigungsverfahren zusammen

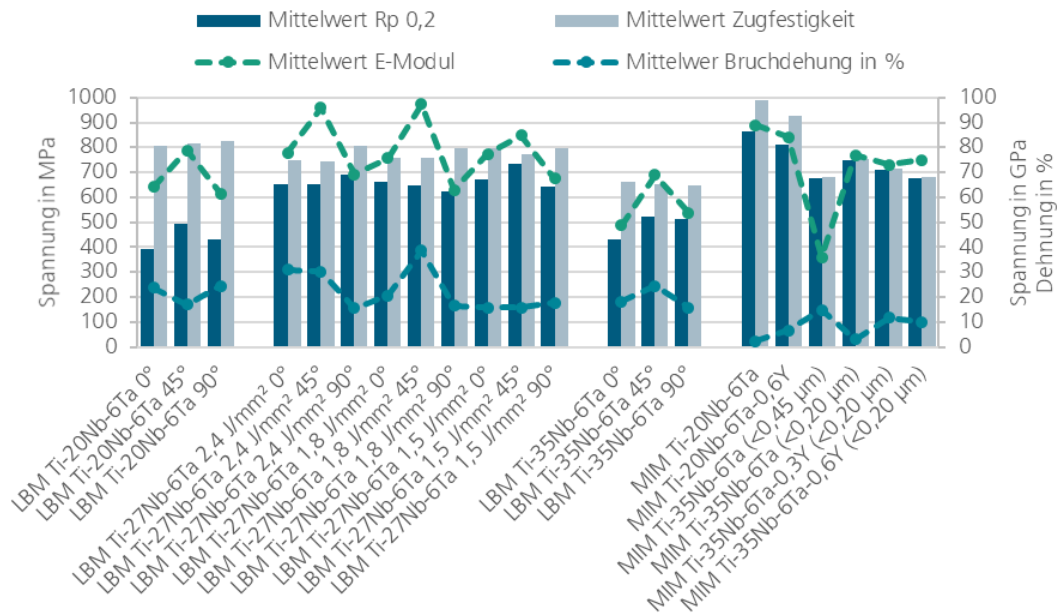


Abbildung 9: Übersicht mechanischer Kennwerte Ti-Nb-Ta

Anhand Abbildung 8 und Abbildung 9 sind vier wesentliche Begebenheiten festzustellen:

1. Mit zunehmenden Nb-Gehalt scheinen E-Modul und Zugfestigkeit zu sinken.
2. Bei den LBM-Proben ist eine Anisotropie in Abhängigkeit der Orientierung zu beobachten. Insbesondere trifft dies auf den E-Modul zu, welches bei einer Orientierung von 45° deutlich höhere Werte aufweist als bei 0° bzw. 90°. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.
3. Exemplarisch wurden für Ti-27Nb-6Ta Zugproben mit Flächenenergieeinträgen am Rand des optimalen Prozessfensters gedruckt, um die Stabilität des Prozesses zu bewerten. Die Ergebnisse zeigen weiterhin gute mechanische Eigenschaften.
4. Gegenüber den LBM-Proben zeigen die MIM-Proben höhere Festigkeitswerte, geringere Duktilität, sowie einen höheren E-Modul. Es ist anzunehmen, dass dies auf die Verunreinigungen aus der MIM-Prozesskette zurückzuführen ist.

Ferner wurden die Mikrostrukturen der prozessierten Ti-Nb-Ta-Legierungen aufgenommen. Abbildung 10 stellt die wesentlichen Unterschiede der Gefüge in Abhängigkeit der Legierung und des Fertigungsprozesses dar. Zwischen den LBM-gefertigten Proben ist ein eindeutiger Unterschied zwischen Ti-20Nb-6Ta und den Legierungen mit höherem Nb-Gehalt festzustellen. Ti-20Nb-6Ta weist geradlinige, nadelförmige Strukturen auf, welche auf Grund eines martensitischen Gefüges zu erkennen sind. Ti-27Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta hingegen weisen dieses Merkmal nicht auf. Dieser Unterschied war anzunehmen, da sowohl Nb, als auch Ta als β -Stabilisatoren mit höherem Legierungsanteil die Titan- β -Phase bei Raumtemperatur ermöglichen. Weiter sind bei Ti-27Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta die Schmelzlinsen des schichtweisen Aufbaus des Fertigungsprozesses gut erkennbar. Ein gänzlich

abweichendes Gefüge ist nach dem MIM-Prozess festzustellen. Neben der höheren Porosität der MIM-Proben (2-3 %) gegenüber den LBM-Proben (<0,1 %) sind Verunreinigungen im Gefüge festzustellen. Insbesondere Carbide, wie TiC, sind mit einem Anteil von etwa 1 % im Gefüge identifiziert worden. Es ist anzunehmen, dass sowohl die etwas höhere Zugfestigkeit, als auch die geringere Duktilität des MIM-gefertigten Materials zu einem großen Teil auf die Carbide zurückgeführt werden kann.

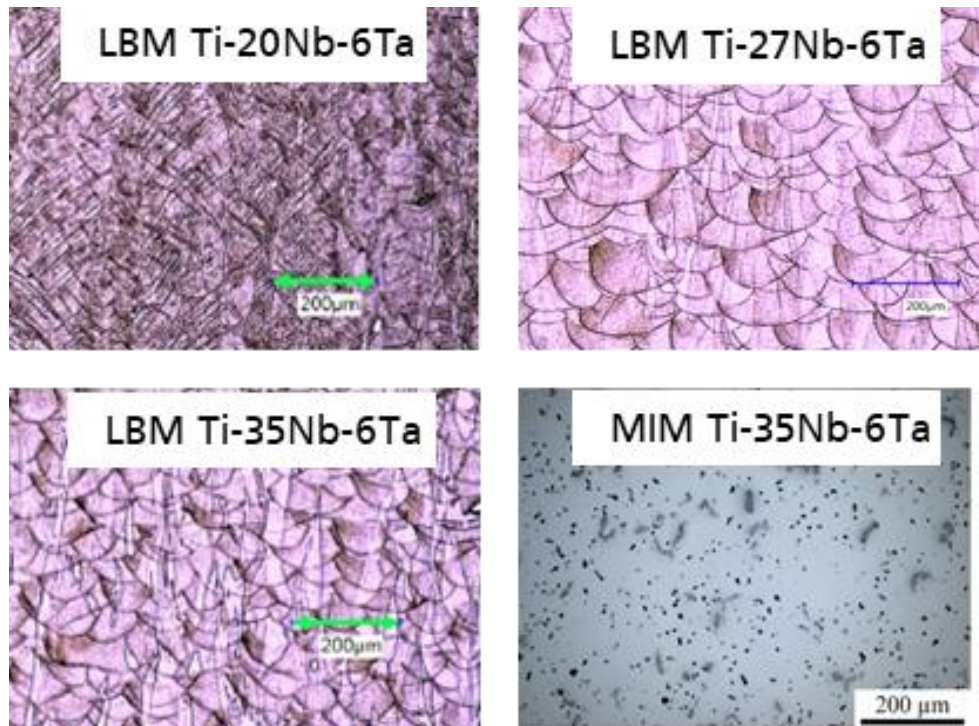


Abbildung 10: Gefügeaufnahmen Ti-Nb-Ta-Legierungen

Richtlinienkatalog für das Design additiv gefertigter Bauteile der neuartigen Titanlegierungen

Zur Erarbeitung eines Richtlinienkatalogs für das Design additiv gefertigter Bauteile wurden elementare Geometriemerkmale extrahiert und in Probekörper überführt. Von besonderem Interesse sind Geometriemerkmale wie beispielsweise „minimale Wandstärke“, „minimale Spaltbreite“ sowie Überhänge bei verschiedenen Überhangwinkeln. In folgender Abbildung sind die entsprechenden Probekörper dargestellt.

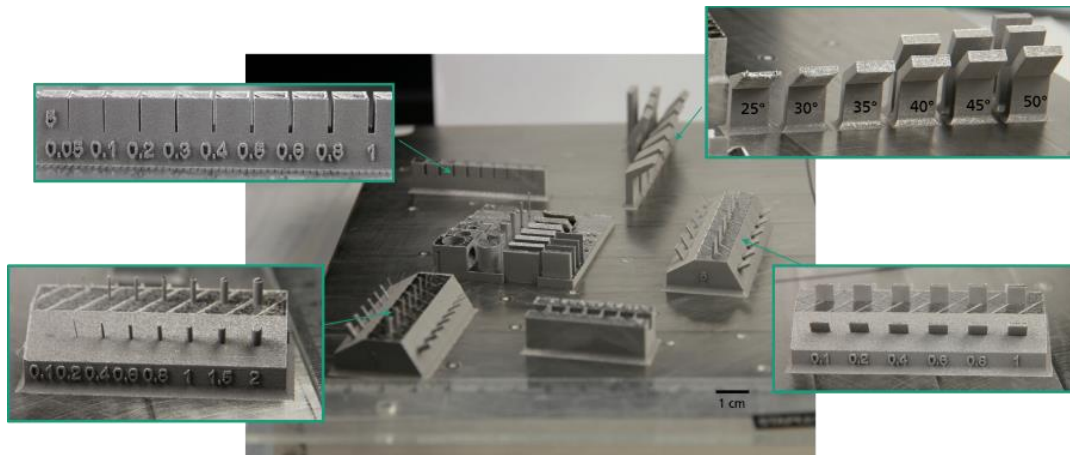


Abbildung 11: Bauplattform eines Baujobs zur Erarbeitung eines Richtlinienkatalogs für das Design additiv gefertigter Bauteile mittels Ti-20Nb-6Ta. Oben-Links: Analyse minimaler Spaltmaße; oben-rechts: Analyse minimaler stützfreier Überhangwinkel; unten-links: Analyse minimaler zylindrischer Geometriemerkmale in Abhängigkeit des Überhangwinkels; unten-rechts: Analyse minimaler Wandstärken in Abhängigkeit des Überhangwinkels.

Über eine quantitative Auswertung der Geometriemerkmale wurde ein Katalog über Fertigungsristreaktionen für die Verarbeitung der neuartigen Titanlegierungen mittels LBM erstellt. Beispielhaft soll dies am „minimalen Spaltmaß“ dargestellt werden. Hierzu wurde ein Demonstrator mit im CAD-Modell definierten Spaltmaßen konstruiert und anschließend mit den drei Ti-Nb-Ta Legierungen gedruckt und vermessen (Abbildung 12).

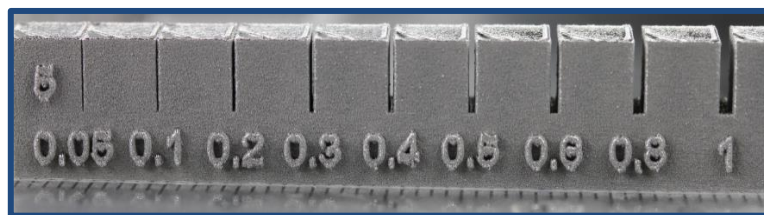


Abbildung 12: Demonstrator „Spaltmaße“. Beschriftungen gibt das Soll-Maß des Spaktes in mm an.

Tabelle 1 stellt die Soll-Maße und die gemessenen Ist-Maße gegenüber.

Tabelle 1 Soll- und Ist-Maß Spaltmaße

Soll-Maß (μm)	Ist-Maß (μm)		
	Ti-20Nb-6Ta	Ti-27Nb-6Ta	Ti-35Nb-6Ta
50	-	-	-
100	-	-	84.3
200	99.3	93.5	165.3
300	203.7	208.3	274.0
400	308.3	314.7	378.0
500	383.3	416.7	471.3
600	496.0	516.7	574.0
800	673.0	697.7	771.5
1000	879.7	916.0	982.5

Anhand der Daten ist erkennbar, dass das Ist-Maß von dem Soll-Maß abweicht. Das Ist-Maß ist stetig geringer als das Soll-Maß. Dies ist auf die Laserstrahlpfad-Planung zurückzuführen und kann in Zukunft mit einer experimentellen Entwicklung angepasst

werden. Entscheidender ist das minimal erreichte Ist-Maß, welches eine untere Grenze des Fertigungsprozesses darstellt. Somit ist festzuhalten, dass im Designprozess auf Spaltmaße von unter 100 µm verzichtet werden muss.

Vergleichbar wurde mit diversen anderen geometrischen Merkmalen verfahren und die Ergebnisse in einem Katalog zusammengetragen.

Reproduzierbarkeit der Bauteilqualität im LBM-Prozess

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurde zunächst ein Einfluss der Bauteilqualität in Abhängigkeit der Position auf der Bauplattform untersucht. Hierfür wurden in äquidistanten Abständen Probekörper auf der Bauplattform gefertigt und anschließend metallographisch analysiert. Es ist eine geringfügige Abhängigkeit der Bauteilqualität in Abhängigkeit der Position auf der Bauplattform festzustellen. Als Qualitätskriterium diente zur Bewertung die verbleibende Restporosität würfelförmiger Probekörper.

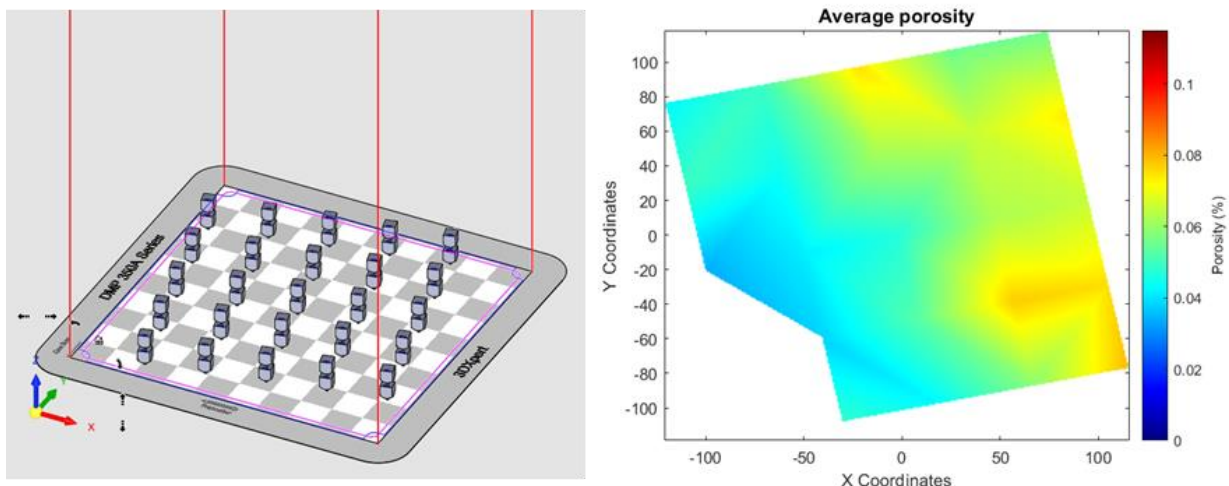


Abbildung 13: Links: Anordnung Probekörper auf der Bauplattform zur Analyse möglicher positionsabhängiger Qualitätsunterschiede. Rechts: Auswertung der Porosität in Abhängigkeit der X- und Y-Koordinaten der Probekörper auf der Bauplattform mit linearer Interpolation zwischen den Punkten der Probekörper. Die fehlenden Daten in der unteren linken Ecke sind auf Fehler in der Probenpräparation zurückzuführen.

Wie anhand der Darstellung zu entnehmen ist, liegt die Porosität unabhängig der geringfügigen Positionsabhängigkeit zuverlässig unter dem kritischen Wert von 0,5 %.

Zusätzlich wurde eine mögliche zeitliche Abhängigkeit der Materialqualität über mehrere Baujobs hinweg untersucht, um die Stabilität des LBM-Prozesses bewerten zu können.

Für die Bewertung der Materialqualität wurde der Kennwert der relativen Dichte von Probekörpern herangezogen. Abbildung 14 stellt die ermittelte relative Dichte über mehrere Baujobs dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Mindestmaß (relative Dichte > 99,5 %; rote Linie) deutlich überschritten wurde und über den Versuchszeitraum hinweg konstant eine Materialdichte von über 99,9 % erreicht werden konnte. Daher wird hieraus geschlossen, dass mit keinen signifikanten

Qualitätsunterschieden zwischen verschiedenen Baujobs der LBM-Anlage mit Ti/Nb/Ta Materialien zu rechnen ist.

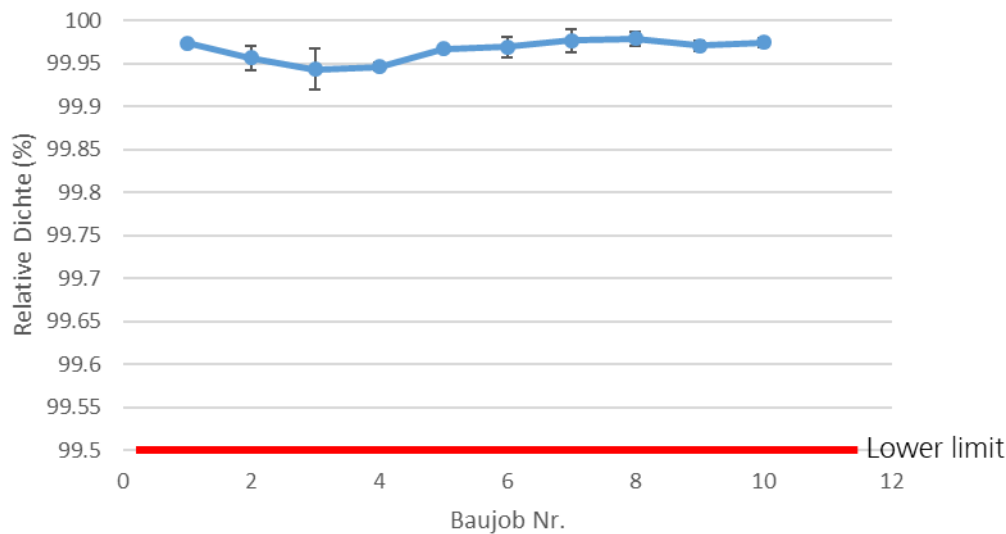


Abbildung 14: Relative Dichte über mehrere Baujobs zur Überprüfung der Langzeitstabilität des LBM-Prozesses

Oberflächennachbearbeitung zur Erzeugung glatter Oberflächen

Durch Sandstrahlen die Oberflächenqualität von $R_a = 15 - 10 \mu\text{m}$ auf $R_a = 6 - 2 \mu\text{m}$ reduziert werden konnte. Für die nachgelagerten Verfahren (Löt- und Beschichtungsprozess) hat sich dies bereits als ausreichend herausgestellt. Daher wurde eine genauere Charakterisierung des Oberflächengüte an einem Labormuster den anfänglich geplanten Untersuchungen zum Gleitschleifen bzw. trocken-chemischen polieren vorgezogen.

Strukturierung von TiNbTa Oberflächen

Es wurde eine Prozessentwicklung zum Laserabtragen erfolgreich durchgeführt. Ermittelt wurde die Abtragsrate pro Laserpulsburst bei unterschiedlichen Laserleistungen und Pulsfrequenzen, wobei ein Laserpulsburst mit Laserpulsen von ein, fünf und zehn Pulsen pro Burst untersucht wurden. Abbildung 11 stellt die Ergebnisse graphisch dar. Zu erkennen ist, dass ab einer Fluenz der Pulsgruppe von etwa $1,5 \text{ J/cm}^2$ der Abtragsmodus von optisch- zu thermisch-dominiert wechselt und stellt somit die Prozessgrenze für das Laserabtragen dar. Zudem ist zu erkennen, dass die Abtragseffizienz deutlich unter der Verwendung der Burst-Option erhöht werden kann.

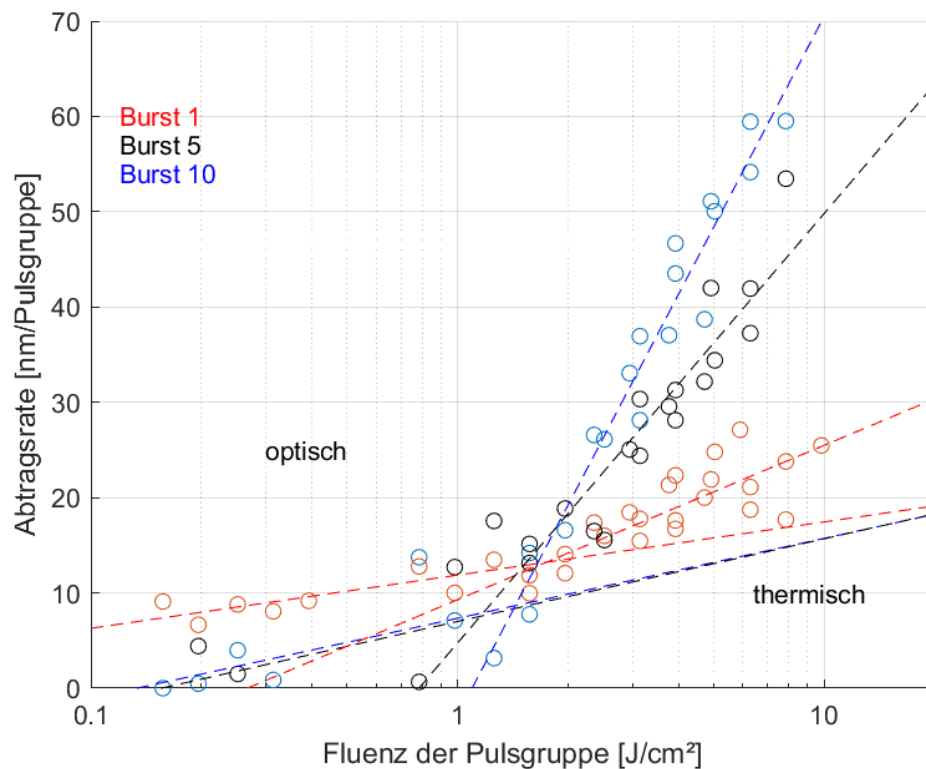


Abbildung 15: Abtragsrate pro Pulsburst über die verwendete Energie pro Pulsgruppe pro Fläche.

Ferner wurden Strukturierte Oberflächen während des LBM-Prozesses direkt realisiert. Hierzu auf die Bauteiloberfläche eine einlagige Gitterstruktur aufgesetzt. Gewählt wurde hierfür eine regelmäßige Struktur mit einer kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle mit einer Größe von 1 mm x 1 mm x 1 mm, einem Strutdurchmesser von 0,3 mm. Abbildung 16 stellt exemplarisch ein Probekörper mit der Gitterstruktur für anschließende Toxizität-Untersuchungen dar. Der Einfluss der Gitterstruktur auf ihr biologisches Verhalten, Kompressionssteifigkeit und -festigkeit, Scherfestigkeit sowie Haftreibungskoeffizienten wurden von dem Projektpartner, der Universitätsmedizin Rostock (UMR) ermittelt.



Abbildung 16: Probekörper für Toxizität-Untersuchungen mit einlagiger kfz-Gitterstruktur

Designentwicklung des Funktionsdemonstrators

Konzeptionelle Konstruktionen der Titankomponente wurden mit den Projektpartnern abgesprochen und anhand von abgeleiteten Musterbauteilen überprüft, ob die angestrebten Funktionalitäten durch das LBM-Fertigungsverfahren ermöglicht werden können.

Damit die Keramik- auf die Titankomponente gelötet werden kann, muss ein definierter, homogener Abstand zwischen Keramik- und Titankomponente sichergestellt werden. Zusätzlich muss gewährleistet werden, dass überschüssiges Glaslot aus der Fügezone entweichen kann. Daher ist vorgesehen die Titankomponente mit Abflussmöglichkeiten zur Innenseite zu versehen, sowie definierten Abstandhalter von $200\text{ }\mu\text{m}$ – $300\text{ }\mu\text{m}$ auf die Titanfläche zu drucken. Für beides wurde die Fertigbarkeit durch den LBM-Prozess an einem Muster erfolgreich experimentell validiert. Die Abstandhalter konnten sich mit einer Genauigkeit von $\pm 20\text{ }\mu\text{m}$ fertigen lassen.

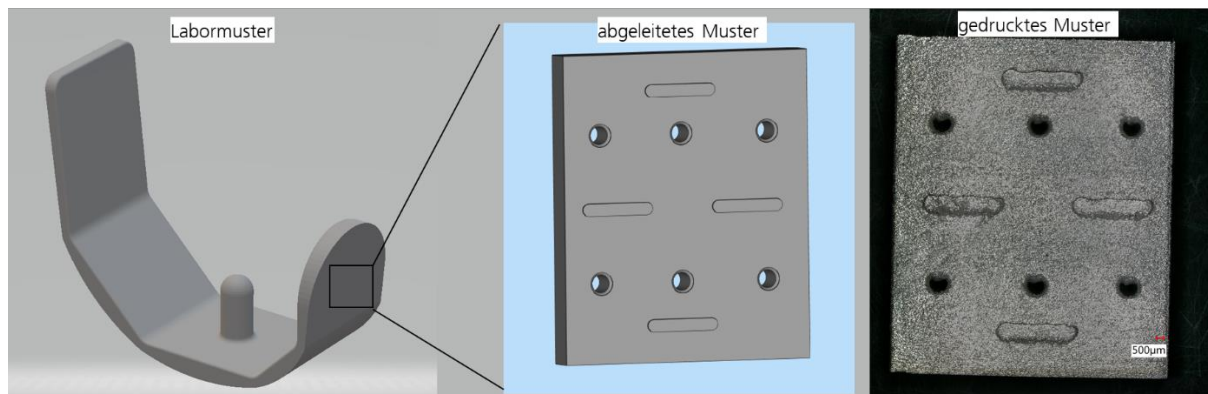


Abbildung 17: Labormuster, sowie abgeleitete Muster zur Validierung der Fertigbarkeit von Abstandhaltern und Glaslotabflussmöglichkeiten

In der weiteren Projektverlauf wurde für im Konsortium ein Labormuster entwickelt, um den Hybridverbund mechanisch untersuchen zu können.

Abbildung 18 stellt das Modell des Labormusters dar und in Abbildung 19 ist der digitale sowie gedruckte Baujob mit 25 gefertigten Labormustern (Ti-Komponente) sowie entsprechender Fertigungsbegleitproben aufgezeigt.

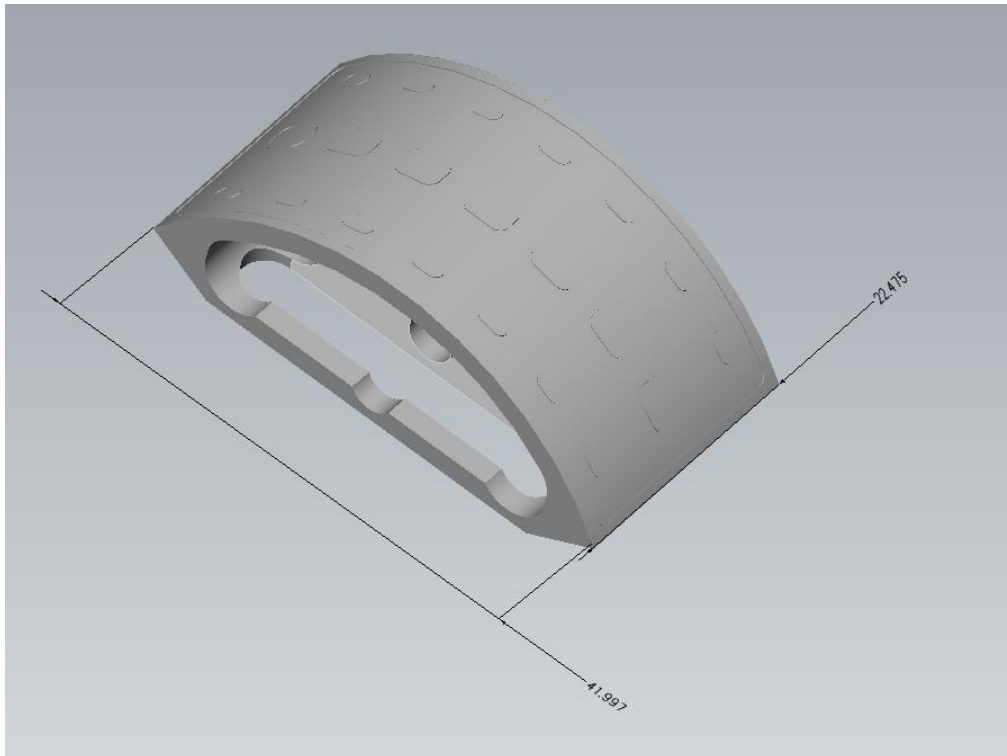


Abbildung 18: Labormuster, Maßangaben in Millimeter

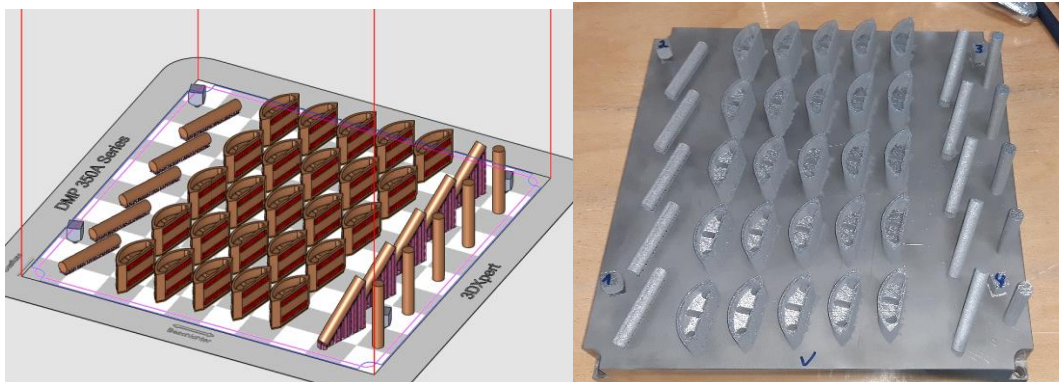


Abbildung 19 links: Iso-Ansicht Baujob Labormuster inklusive Fertigungsbegleitproben. Rechts: gedruckter Baujob aus dem Material Ti-35Nb-6Ta

5. Vergleich zur ursprünglichen Vorhabensbeschreibung

Im Wesentlichen konnte der Projektplan der ursprünglichen Vorhabensbeschreibung gefolgt werden. Hervorgerufen durch Coronabeschränkungen und Lieferengpässe kam es jedoch zu Verzögerungen, die eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung um sechs Monate nötig machten. Dies wurde per Schreiben vom 11.10.2022 beim Projektträger angemeldet und bewilligt.

Nach der Prozessentwicklung zur Strukturierung der Oberflächen stellte sich während des Projektes heraus, dass für die Verbindung der Titankörper über ein Glaslot mit der Keramik keine strukturierten Oberflächen der Titankörper benötigt. Eine ausreichende Benetzung der Titanoberfläche mit dem Glaslot konnte auch auf eine nicht-

strukturierten Oberfläche gewährleistet werden. Daher wurde im weiteren Projektverlauf auf die Strukturierung der Titanoberflächen für das Verbundmaterial verzichtet. Dahingegen wurde ein möglicher Vorteil einer strukturierten Oberfläche auf der Knochenseite des Implantates eingehend untersucht.

Im ursprünglichen Gesamtvorhaben wurde eine Untersuchung eines Pulver-Desoxidationsverfahrens angestrebt. Im Zuge dessen war geplant am Fraunhofer IAPT eine Untersuchung des Desoxidierten Pulvers auf den LBM-Prozess durchzuführen. Das Desoxidationsverfahren konnte nicht entwickelt werden. Die dort eingeplanten Ressourcen am Fraunhofer IAPT wurden auf das AP 5 Aufbau Funktionsdemonstrator übertragen. Die dort durchgeführte Designentwicklung war aufwendiger im Personalbedarf als ursprünglich eingeplant.

6. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgt in einem separaten Dokument. Die bereitgestellten Mittel wurden beim Zuwendungsempfänger zur Durchführung der Projekthinhalte genutzt. Die größte Position wird durch Personalkosten gedeckt.

7. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

Die Komplexität des Forschungsvorhabens mit all seinen Teilaspekten ließ eine ungeforderte Bearbeitung durch das Fraunhofer IAPT nicht zu. Durch das hohe Forschungsrisiko konnten die durchzuführenden Arbeiten nicht von den Projektpartnern alleine finanziert werden. Als außeruniversitäre Forschungseinrichtung ist das Fraunhofer IAPT auf eine öffentliche Förderung der Arbeiten angewiesen, da die geplanten Arbeiten im Rahmen des Projektes einen hohen Arbeitsaufwand und somit Personalaufwand notwendig machen, welche die zur Verfügung stehenden Haushaltsmittel deutlich übersteigen.

Im Rahmen des Projektes wurde eine komplexe Prozessentwicklung zur Herstellung von Titankomponenten mittels I-PBF einer neuartigen Ti-Nb-Ta-Legierung zum ersten Mal durchgeführt. Die durchgeführten Prozessentwicklungen anhand von drei Legierungsvarianten (Ti-20Nb-6T, Ti-27Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta) war notwendig, da ein voneinander unterschiedliches Eigenschaftsprofil zu erwarten war und zu Beginn des Projektes das Eigenschaftsprofil für die Herstellung des Hybridmaterials unbekannt war.

Die eingehende Charakterisierung der mechanisch-technologischen Eigenschaften sowie die Validierung der Reproduzierbarkeit sind auf Grund des geplanten Einsatzgebietes in der Medizintechnik, insbesondere als Implantatmaterial, unabdingbar für eine spätere Zulassung des Hybridimplantats.

Die Prozessentwicklung zur Oberflächenstrukturierung wurde für eine Optimierung des Glaslotauftrags durchgeführt. Es stellte sich im Verlauf des Projektes heraus, dass

eine ausreichende Benetzung der Titanoberfläche durch das Glaslot auch ohne eine Strukturierung erfolgen kann. Jedoch zeigte sich eine strukturierte Oberfläche auf der Knochenseite als potentiell vorteilhaft.

Die Arbeiten zu Designentwicklungen des Labormusters erforderten ein mehrmaliges, iteratives Vorgehen, um einen stabilen Verbund der Hybridmaterialien untereinander sicherzustellen und gleichzeitig den Fertigungsrestriktionen des L-PBF-Prozesses gerecht zu werden.

8. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Rahmen des Projektes durchgeführte Prozessentwicklung zur Herstellung der Titankomponenten aus der neuartigen Ti-Nb-Ta-Legierung ermöglicht unmittelbar die Herstellung komplexer metallischer Bauteile aus den im Projekt untersuchten Legierungen Ti-20Nb-6Ta, Ti-27Nb-6Ta und Ti-35Nb-6Ta. Aufgrund der umfänglichen Charakterisierung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der Materialien, kann ein potentielles Bauteil fundiert konstruiert und ausgelegt werden.

Durch das Projekt konnte das Fraunhofer IAPT ihre Werkstoffpalette um oben genannte Ti-Nb-Ta Legierungen erweitern und dem Markt erstmals insbesondere zur Entwicklung neuartiger Implantate zur Verfügung stellen. Ferner diente das Projekt zur Erweiterung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich L-PBF und Life Science am Fraunhofer IAPT.

Selbiges gilt für die im Projekt erarbeitete Prozessführung zur Strukturierung der Titanoberfläche mittels Laserabtragen sowie über die Generierung von feinen Gitterstrukturen während der additiven Fertigung.

9. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Bei der Verarbeitung und Charakterisierung von ternären Ti-Nb-Ta Legierungen wurde im Projektzeitraum auch an anderer Stelle Fortschritte gemacht. Fortschritte zur Verarbeitung und Charakterisierung von strikten ternären Ti-Nb-Ta-Legierungen, ohne zusätzliche Legierungselemente wie beispielsweise Zirkonium, sind jedoch selten und im Folgenden aufgeführt.

Kong et al. (2021) untersuchten Ti-Nb-Ta(-Zr) Legierungen im LBM-Prozess. Dabei untersuchten sie eine Ti-34Nb-13Ta-Legierung. Sie stellten bei der mechanischen Charakterisierung ein E-Modul von 52 GPa, eine Zugfestigkeit von 681 MPa und eine Bruchdehnung von 14,1 % fest.

Soni et al. (2022) betrachtete eine Ti-17Nb-6Ta-Legierung für das Laserauftragsschweißen. Sie konnten erfolgreich kleinere Probekörper herstellen und führten Biokompatibilitäts-Untersuchungen durch, die feststellten, dass das Material

biokompatibel sei. Ferner untersuchten Soni et al. (2022+) Verschleißeigenschaften des Materials und stellten eine durchschnittliche Verschleißrate von 0,016 mm³/Nm fest.

10. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse und Erkenntnisse des Vorhabens wurden bereits an verschiedenen Stellen veröffentlicht beziehungsweise präsentiert:

Fachmessen:

- Formnext 2021
- Formnext 2022

Konferenzen und Fachbeiträge:

- AM Medical Days 2021:
J. Johannsen: AM-Verfahren zur Verarbeitung medizinischer Implantate aus Ti-Nb-Ta-Legierungen
- Direct Digital Manufacturing Conference DDMC 2023:
J. Johannsen, B. Fayyazi, M. Stenzel, M. Weinmann: Additive Manufacturing and Mechanical Investigations of Novel Biomedical Ti/Nb/Ta Alloys", in Proceedings of DDMC2023, Fraunhofer Verlag, ISBN 978-3-8396-1895-0, 2023
- Additive Manufacturing Meets Medicine (AMMM) 2023
Weinmann, M., Stenzel, M., Johannsen, J., Saß, J.-O., Sellin, M.-L., Lorck, C., Pfützner, D., Lembke, U., Kluess, D., & Bader, R. (2023). Development of materials for additively manufactured hybrid knee implants. Transactions on Additive Manufacturing Meets Medicine, 5(S1), 823.
<https://doi.org/10.18416/AMMM.2023.2309823>
- Jahrestagung 2023 der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien e.V. (DGBM)
Jan-Oliver Sass, Marie-Luise Sellin, Elisa Kauertz, Jan Johannsen, Markus Weinmann, Melanie Stenzel, Danny Vogel, Anika Jonitz-Heincke, Rainer Bader: Mechanical functionality and biocompatibility of Ti-Nb-Ta alloys additively manufactured by laser beam powder bed fusion

Fachzeitschriften:

- Materials & Design 2023
Jan Johannsen, Christian Lauhoff, Melanie Stenzel, Christoph Schnitter, Thomas Niendorf, Markus Weinmann, Laser beam powder bed fusion of novel biomedical titanium/niobium/tantalum alloys: Powder synthesis, microstructure evolution and mechanical properties, Materials & Design, Volume 233, 2023, 112265, ISSN 0264-1275
- Materials Today Bio
Jan-Oliver Sass, Marie-Luise Sellin, Elisa Kauertz, Jan Johannsen, Markus

Weinmann, Melanie Stenzel, Marcus Frank, Danny Vogel, Rainer Bader, Anika Jonitz-Heincke, Advanced implant materials for direct bone contact based on additively manufactured Ti-Nb-Ta alloys (eingereicht)

Ferner sind folgende Konferenzbeiträge eingereicht:

- World Biomaterials Congress 2024
Jan-Oliver Sass, Daniel Kluess, Cornelia Lork, Elisa Kauertz, Ulrich Lembke, Jan Johannsen, Markus Weinmann, Melanie Stenzel, Danny Vogel, Rainer Bader: Mechanical and biological characterization of hybrid material compounds of Al₂O₃-toughened ZrO₂ ceramics and additively manufactured Ti-35Nb-6Ta
- World Biomaterials Congress 2024
Jan-Oliver Sass, Marie-Luise Sellin, Jan Johannsen, Markus Weinmann, Melanie Stenzel, Danny Vogel, Anika Jonitz-Heincke, Rainer Bader: Mechanical and biological properties of an additively manufactured Ti-20Nb-6Ta implant material with open porous structure

Zudem befinden sich derzeit weitere Veröffentlichungen in Vorbereitung:

- Fachbeitrag auf der RapidTech 2024
- Artikel für eine Fachzeitschrift

Referenzen

Kong et al. (2021)

Kong, Weihuan; Cox, Sophie C.; Lu, Yu; Villapun, Victor; Xiao, Xiaoling; Ma, Wenyou et al. (2021): The influence of zirconium content on the microstructure, mechanical properties, and biocompatibility of in-situ alloying Ti-Nb-Ta based β alloys processed by selective laser melting. In: *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 131, S. 112486. DOI: 10.1016/j.msec.2021.112486.

Soni et al. (2022)

Soni, Raj; Pande, Sarang; Salunkhe, Sachin; Natu, Harshad; Abouel Nasr, Emad; Shanmugam, Ragavanantham; Hussein, Hussein Mohammed Abdel Moneam (2022): In Vitro and Electrochemical Characterization of Laser-Cladded Ti-Nb-Ta Alloy for Biomedical Applications. In: *Crystals* 12 (7), S. 954. DOI: 10.3390/cryst12070954.

Soni et al. (2022+)

Soni, Raj; Pande, Sarang; Kumar, Santosh; Salunkhe, Sachin; Natu, Harshad; Hussein, Hussein Mohammed Abdel Moneam (2022): Wear Characterization of Laser Cladded Ti-Nb-Ta Alloy for Biomedical Applications. In: *Crystals* 12 (12), S. 1716. DOI: 10.3390/cryst12121716.