

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.06.2009 bis 30.06.2012

(Forschungsstelle 1 + 2 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

Entwicklung einer kostengünstigen, gut gießbaren und leicht bearbeitbaren Titanlegierung

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Braunschweig, den

Prof. Dr. J. Rösler

Frankfurt, den

Dr.-Ing. W. Fürbeth

Ort, Datum

Unterschrift der Projektleiter

Zusammenfassung

Im AiF gefördertem Projekt 253 ZN wurde die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La untersucht. Die sogenannte Automatentitan-Legierung zeichnet sich durch eine verbesserte Zerspanbarkeit und höhere Festigkeit im Vergleich zur Legierung Ti 6Al 4V aus. Durch die ausgeschiedenen Lanthanpartikel kommt es allerdings auch zu einer Schwächung der Korngrenzen, die sich in einer geringeren Bruchdehnung auswirkt. Außerdem besitzt die Legierung eine um etwa 10% niedrigere Dauerfestigkeit.

Im Rahmen dieses Projektes wurde untersucht, ob sich durch Veränderungen an der Zusammensetzung die hohen Kosten der Legierung reduzieren sowie die Gießbarkeit und Duktilität erhöhen lassen.

Die Verwendung von Kupfer führt zur Bildung einer intermetallischen Phase mit Lanthan. Nach den durchgeführten Wärmebehandlungen wurden vereinzelt Risse an den Partikeln festgestellt, die zu einer Schwächung des Materials führen.

Zur Reduzierung der Kosten wurde die Verwendung von eisenhaltigen Vorlegierungen angedacht. Näher untersucht wurden Titanlegierungen in denen 2% Eisen und 1% Molybdän verwendet wurden (Ti-FM und Ti-FMS). Diese Kombination sollte die 4% Vanadium der Ausgangslegierung ersetzen. Es wurde festgestellt, dass Eisen einen erheblichen Einfluss auf die Lanthanausscheidung besitzt. Ohne Eisen scheidet sich das Lanthan hauptsächlich auf den Korngrenzen aus. Mit steigendem Eisenanteil verteilen sich die Partikel homogen im Gefüge. Gleichzeitig führt ein hoher Anteil von 2% Eisen aber auch zu einer Vergrößerung der Partikel, so dass sich Partikel von 20 µm ausscheiden, die zur Ausbildung von Rissen beim Warmumformen führen. Ein Eisenanteil zwischen 0,5% und 1% führt zu einer homogenen Verteilung der Partikel mit einer maximalen Partikelgröße unter 10 µm. Diese homogene Verteilung führt zu einer verbesserten Duktilität, die durch die Verwendung von Niob weiter erhöht werden kann.

Die Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si zeichnet sich durch eine verbesserte Bruchdehnung von 9,7% (Institutsmaterial) bei gleichzeitig hoher Festigkeit von 1010 MPa aus. Durch die Verwendung von Vorlegierungen aus Eisen und Vanadium oder Niob sowie durch die verbesserte Zerspanbarkeit lassen sich die Kosten bei der Verwendung dieser Titanlegierung reduzieren. Die Gießbarkeit der Legierung wurde durch die Zugabe von Silizium verbessert.

Die Legierungen Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu (Ti-FM), Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu0.3Si (Ti-FMS) sowie Ti6Al4V2Nd weisen im Vergleich zu Ti6Al4V eine verminderte Korrosionsbeständigkeit auf. Dies liegt am Vorhandensein zusätzlicher Phasen gegenüber Ti6Al4V. Bei den Legierungen Ti-FM und Ti-FMS liegen sowohl eine metallische Lanthanphase als auch eine Phase, die aus Lanthan und Kupfer besteht, in Form von Ausscheidungen vor. Bei Ti6Al4V2Nd liegt eine Neodymiumphase in Form von Ausscheidungen vor. Bei Exposition in korrosiven Medien werden diese Phasen bevorzugt angegriffen und es findet eine selektive Auflösung der seltenen Erden von der Metalloberfläche statt. Sowohl Ti-FM, Ti-FMS als auch Ti6Al4V2Nd zeigten im Langzeitversuch (20 bzw. 15 Tage in 1,5 gew% NaCl) lediglich eine Auflösung der Ausscheidungen, jedoch keinen Angriff der Werkstoffmatrix. Bei Ti-FM und Ti-FMS wird die Lanthanphase oft von einer kupferreichen Phase umhüllt, wie WDX-Aufnahmen zeigen konnten. Hierbei besteht das Risiko, dass das elektrochemisch edlere Kupfer aufgrund von Redeposition zu korrosiven Angriffen an der Werkstoffmatrix führen kann. Eine Legierungsvariante ohne Kupfer ist daher aus korrosionstechnischen Standpunkten zu bevorzugen.

Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele:

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, Titanlegierungen zu entwickeln, die sich durch geringere Rohstoffkosten auszeichnen, sich gut gießen und so im Gusszustand einsetzen lassen und eine verbesserte Zerspanbarkeit im Gusszustand und im umgeformten Zustand aufweisen. Die neuen Titanlegierungen sollen in ihren Eigenschaften mit den Werkstoffkennwerten der Legierung Ti 6Al 4V vergleichbar sein, da diese die am häufigsten eingesetzte Titanlegierung ist. Der Aluminiumgehalt von 6% sollte nicht verändert werden, da dieser maßgeblich für die Festigkeit von ($\alpha+\beta$)-Legierungen verantwortlich ist und die β -Transus-Temperatur zu höheren Temperaturen verschiebt.

Die Rohstoffkosten sollten durch die Verwendung von Vorlegierungen aus der Stahlerzeugung reduziert werden, da diese in großen Mengen hergestellt werden und daher kostengünstiger sind.

Die Verwendung von Lanthan zur Verbesserung der Zerspanbarkeit wurde bereits im vorherigen Projekt intensiv erforscht. Auch bei den neuen Legierungen sollte Lanthan verwendet werden, um das Zerspanungsverhalten zu verbessern.

Das Verhalten der neuen Legierungen in korrosiven Medien sollte, insbesondere unter dem Aspekt der Verwendung von Lanthan in Form ausgeschiedener Partikel, näher untersucht werden.

Ergebnisse:

Es wurde eine Vielzahl von Titanlegierungen hergestellt und untersucht. Bei allen Legierungen mit Lanthan konnte eine verbesserte Zerspanbarkeit festgestellt werden. Die Verwendung von Eisen führt zu einer homogenen Verteilung der Partikel, allerdings auch zum Versagen der meisten Legierungen beim dynamischen Warmumformen durch die Ausscheidung von großen Lanthanpartikeln bei einem hohen Eisengehalt (2%).

Die Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7 Fe 0,3Si erfüllt alle Kriterien. Durch die Verwendung von eisenhaltigen Vorlegierungen ist sie kostengünstiger, durch die homogene Verteilung der Lanthanpartikel und die Verwendung von Niob konnten die Duktilität und die Zerspanbarkeit verbessert werden und Silizium führt zu einem guten Gießverhalten.

Die Ausscheidungen aus seltenen Erdmetallen in den jeweiligen Legierungsvarianten wurden mittels lokaler Methoden wie Scanning Kelvin Probe Force Microscopy und electrochemical AFM untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass Exposition im korrosiven Medium zu einer Oxidation und anschließenden Auflösung bzw. Entfernung der Partikel führt.

Nachfolgend werden die einzelnen Ergebnisse ausführlich aufgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages.....	3
1. Einleitung und Aufgabenstellung	7
2. Stand der Forschung.....	9
2.1. Verbesserung der Eigenschaften	9
2.1.1. Rohstoffgewinnung	10
2.1.2. Spanende Bearbeitung.....	11
2.2. Eigene Vorarbeiten	12
2.2.1. Legierungsentwicklung und Thermomechanische Untersuchungen	13
2.2.2. Herstellung von Ti 6Al 4V 0,9La in größeren Mengen	14
2.2.3. Werkstoffcharakterisierung.....	14
3. Experimentelle Untersuchungen.....	18
3.1. Legierungsentwicklung mit ThermoCalc®	18
3.2. Legierungsherstellung	19
3.3. Bestimmung der β -Transus-Temperatur	20
3.4. Wärmebehandlung und thermo-mechanische Umformung	20
3.4.1. Lösungsglühung.....	20
3.4.2. Umformung	20
3.4.3. Zweite Lösungsglühung / Alterung	21
3.5. Gefügeanalyse	22
3.5.1. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie.....	22
3.6. Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung	22
3.7. Ermittlung mechanischer Eigenschaften	23
3.7.1. Stauchversuche	23
3.7.2. Zugversuche	23
3.8. Untersuchung der Heißrissneigung	23
3.9. Zerspanungsverhalten	25
3.10. Korrosionsuntersuchungen	25
4. Ergebnisse und Auswertung.....	27
4.1. Legierungsentwicklung und Analyse verschiedener Ti-Al-Fe-Mo-Cu-La-Legierungen	27
4.2. Die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS	32

4.2.1.	Gefügeanalyse	32
4.2.2.	Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung	34
4.2.3.	Umformverhalten im Stauchversuch.....	36
4.2.4.	Umformverhalten beim Rundkneten	37
4.2.5.	Zugversuche	39
4.3.	Rissbildung und Risswachstum bei thermo-mechanischer Umformung	40
4.3.1.	Problematik und mögliche Ursachen	40
4.3.2.	Untersuchung der Heißrissneigung	41
4.3.3.	Alternative Legierungen mit Mangan und Chrom.....	44
4.3.4.	Anrisse an Partikeln	47
4.4.	Alternative Legierungen zu Ti-FM und Ti-FMS	49
4.4.1.	Kupferfreie Varianten von Ti-FM und Ti-FMS	50
4.4.2.	Austausch von Molybdän durch Niob	53
4.4.3.	Eisenfreie Legierung	55
4.4.4.	Einfluss von Eisen auf die Partikelverteilung und Partikelgröße	56
4.4.5.	Untersuchung der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si	60
4.4.6.	Legierungsvarianten mit dem seltenen Erdmetall Neodymium	63
4.5.	Zerspanungsverhalten	65
4.5.1.	Zerspanung der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS.....	65
4.5.2.	Zerspanung der Legierungen mit reinen Lanthanpartikeln.....	65
4.5.3.	Zerspanung von Legierungen mit Neodymium	66
4.6.	Korrosionsuntersuchungen Resultate	67
4.6.1.	Untersuchungen an Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu(0.3Si)	67
4.6.1.1.	Elektrochemische Untersuchungen	68
4.6.1.2.	Mikrostrukturanalyse und Expositionsversuche	74
4.6.1.3.	Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	82
4.6.2.	Diskussion der Resultate von Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu(0.3Si)	86
4.6.3.	Untersuchungen an Ti6Al4V2Nd	89
4.6.3.1.	Elektrochemische Untersuchungen	89
4.6.3.2.	Mikrostruktur und Expositionsversuche	93
4.6.3.3.	Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	98
4.6.4.	Zusammenfassung der Resultate.....	99
5.	Zusammenfassung.....	101

5.1. „Allgemein“	101
5.2. Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt	104
5.3. Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen	104
Literaturverzeichnis.....	105
Liste eigener Veröffentlichungen.....	110
Schutzrechte.....	112
Bezug zum Verwendungsnachweis	112
Förderhinweis	112

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Einführung von Titanwerkstoffen, wie zum Beispiel der Legierung Ti 6Al 4V um 1950, sind diese Werkstoffe aus den Bereichen der Luft- und Raumfahrt im Flugzeugzellen- und Triebwerksbau [1], der Energiegewinnung (in Kraftwerken und Ölbohrplattformen im Offshorebereich), dem Hochleistungsmotorenbau (Pleuelstangen, Verdichterräder und Abgasanlagen [2]), der chemischen Industrie als Material für Wärmetauscher oder Leitungen [3] und der Medizintechnik [3] nicht mehr wegzudenken. Die herausragenden Eigenschaften von Titanwerkstoffen, wie das ausgezeichnete Festigkeits-zu-Dichte-Verhältnis, die hohe Ermüdungsfestigkeit, Biokompatibilität und die sehr gute Korrosionsbeständigkeit führen zum Einsatz von Titanlegierungen auch in sicherheitskritischen Bereichen. Da Fügeverbindungen insbesondere bei mechanischer Wechselbelastung als Schwachstellen wirken können, werden Bauteile in sicherheitsrelevanten Anwendungen häufig durch spanende Bearbeitung aus einem geschmiedeten Rohling mit einem entsprechend hohen Schrottanteil hergestellt, der bei der Herstellung von Turbinenscheiben aus Titan bis zu 60% betragen kann [4].

Aufgrund der aktuellen Diskussion im Hinblick auf eine Reduktion von CO₂-Emissionen, um globalen Klimaveränderungen entgegen zu wirken, liegt eine neue Herausforderung im Maschinenbau auf der Gewichtsreduktion bewegter Teile, insbesondere im Fahrzeug- und Anlagenbau. Eine Möglichkeit zur Minimierung des Gewichts ohne größere Veränderungen in der Konstruktion läge in der Substitution von schwereren Stählen durch leichtere Titanlegierungen (unter anderem in Abgasanlagen oder im Motorenbereich) bei gleich bleibender Festigkeit. Der Verwendung von Titanwerkstoffen in der Großserienfertigung stehen jedoch insbesondere die hohen Rohstoffkosten, bedingt durch die aufwändige Erzaufbereitung, und die schlechte Bearbeitbarkeit entgegen [5].

Andererseits sind Titanlegierungen in vielen Bereichen, in denen Aluminiumlegierungen an ihre Festigkeitsgrenze stoßen und deshalb substituiert werden müssen, überdimensioniert [6]. Entsprechend wären geringfügig geminderte mechanische Eigenschaften eines Titanwerkstoffs akzeptabel, wenn sich die Fertigungszeiten und -kosten, die mit der Titanbearbeitung verbunden sind, deutlich reduzieren ließen. Denkbar wäre auch ein Einsatz von Titanwerkstoffen im Gusszustand. Selbst bei leicht verminderter Festigkeit und reduzierter Duktilität wären spanbare Titanwerkstoffe vielen Aluminiumlegierungen weiterhin überlegen und stellten damit in Hinblick auf eine gewichtsoptimierte Konstruktion eine Alternative dar, um Leichtbaukonzepte zu realisieren.

Folgende Anforderungen lassen sich für einen Einsatz von Titanwerkstoffen in mittleren und größeren Serien formulieren:

- Reduktion der Rohstoffkosten, insbesondere durch den Einsatz möglichst günstiger Legierungselemente, da sich der *Kroll-Prozess* zur Titangewinnung zurzeit nicht ersetzen lässt (siehe auch Abschnitt 2.1.2) und daher das Basismaterial Titan in naher Zukunft verhältnismäßig teuer bleiben wird [7].
- Einsatz von Titanlegierungen im Gusszustand. Viele Komponenten aus Titanwerkstoffen lassen sich in *Near-Net-Shape-Verfahren* endkonturnah durch

Gießen herstellen. Teure Umformschritte, die aufgrund der hohen Festigkeit des Titans grundsätzlich bei hohen Temperaturen erfolgen müssen, könnten entfallen und das Zerspanvolumen wäre entsprechend gering [4]. - Mit dem Einsatz von Titanguss sind prozessbedingt jedoch verschiedene Probleme verbunden: 1. Die Duktilität von Titanguss ist aufgrund von vorhandenen Poren und der typischen Gussmikrostruktur in Verbindung mit der hohen Kerbempfindlichkeit von Titanwerkstoffen prinzipiell gering. 2. Aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Titans und der damit verbunden geringen Abkühlgeschwindigkeit im Vergleich zu Stahlguss oder Aluminiumguss besteht die Gefahr von Grobkornbildung.

- Einsatz von leicht bearbeitbaren Titangusslegierungen, die eine Minimierung des Werkzeugverschleißes bei der Endkonturfertigung oder im unvermeidbaren Fall großer Zerspanvolumina (zum Beispiel wenn Sicherheitsvorschriften dies fordern) eine automatisierte Fertigung ermöglichen. Sollte es nicht möglich sein, eine spanbare Legierung direkt im Gusszustand einzusetzen (zum Beispiel wenn Normen oder gesteigerte Anforderungen an die Bruchzähigkeit dies ausschließen), wird eine leicht bearbeitbare Schmiedelegerung benötigt.

Optimal wäre die Realisierung dieser drei Anforderungen in nur einer Legierung bei gleich bleibend guten oder nur geringfügig verminderten ausgezeichneten Werkstoffeigenschaften der Titanlegierungen.

Ein Großteil der Titanforschung beschäftigt sich dennoch mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, also mit einer Optimierung des Werkstoffs für die klassischen Einsatzgebiete der Titanwerkstoffe [3]. Ein weiterer Schwerpunkt wird auf die mögliche Verwendung von Titanlegierungen bei Temperaturen oberhalb von 540°C gelegt (vgl. Abschnitt 2.1). Insbesondere das Problem der Oberflächenoxidation und der Sauerstoffaufnahme beschränken den Hochtemperatureinsatz von Titan bisher.

Am Institut für Werkstoffe der Technischen Universität Braunschweig wird seit einiger Zeit bewusst ein anderes Ziel verfolgt: Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Spanen metallischer Werkstoffe mit hohen Geschwindigkeiten" (RO2102/1-6) wurden Titanlegierungen mit verbesserter spanender Bearbeitbarkeit unter Einsatz von Lanthan entwickelt [8]. Diese werden zurzeit im Rahmen des durch die AiF geförderten Projekts „Untersuchungen zur Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehung einer neuen Automaten-Titanlegierung“ (AiF 253 ZN) untersucht [9]. Ein Einsatz dieser Legierungen im Gusszustand ist jedoch auf Grund mangelnder Duktilität (Lanthanausscheidungen auf den Korngrenzen, s. Abschnitt 2.2) nicht möglich.

Um das Ziel einer breiten industriellen Nutzung von Titanwerkstoffen in Serienanwendungen zu erreichen, ist es jedoch erforderlich, neue Legierungen zu entwickeln, die die drei gestellten Anforderungen gleichermaßen berücksichtigen (ohne die Eigenschaften entscheidend zu verschlechtern), umfassend zu charakterisieren und die Herstellung in industriellem Maßstab zu untersuchen.

Dies sollte durch das beantragte Vorhaben erreicht werden, welches gemeinsam von der DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Interesse an

Titanwerkstoffen für den Apparate- und Anlagenbau) und der GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. (Interesse am Korrosionsverhalten neuer Werkstoffe) beantragt wurde.

2. Stand der Forschung

Obwohl Titanlegierungen bereits seit Ende der 40er Jahre in der Luft- und Raumfahrttechnik eingeführt sind, werden sie auf Grund der hohen Rohstoff- und Bearbeitungskosten weiterhin nur dann eingesetzt, wenn kein kostengünstigerer Werkstoff zur Verfügung steht [10]. In der Vergangenheit wurden bereits viele Anstrengungen unternommen, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, die Temperatureinsatzgrenze von derzeit etwa 540°C zu höheren Temperaturen zu verschieben, sowie die Biokompatibilität oder das Korrosionsverhalten zu verbessern. Aus diesen Forschungsarbeiten resultierten viele neue Titanlegierungen, so dass zurzeit etwa 40 verschiedene Titanwerkstoffe zur Verfügung stehen. Hauptsächlich wird jedoch weiterhin die Legierung Ti 6Al 4V eingesetzt. Die Titanrohstoffgewinnung erfolgt nach dem 1939 entwickelten Kroll-Verfahren. An der Zielsetzung aktueller Entwicklungen hat sich seit den 80er Jahren nur wenig verändert [5]. Dies zeigte sich auch auf der letzten Titanweltkonferenz (2007 in Japan) mit etwa 700 Beiträgen von vielen Forschergruppen, die sich mit Titanwerkstoffen beschäftigen. Weiterhin steht die Verbesserung der Eigenschaften von Titanwerkstoffen im Vordergrund. Die meisten Forschungsarbeiten stammen aus den USA, Westeuropa und Japan [11-13]. Zunehmend etabliert sich die Titanforschung aber auch in Osteuropa und China [14]. Nachfolgend wird der Stand der Technik, der einen engeren Bezug zu dem hier beantragten Projekt hat, beispielhaft anhand verschiedener Forschungsvorhaben beschrieben und diskutiert.

2.1. Verbesserung der Eigenschaften

Eine Möglichkeit zur Herstellung hochfester Titanwerkstoffe besteht in der Ausscheidungshärtung von β - und near- β -Legierungen. *Mantani et al.* [15] von der Kanagawa-Universität in Osaka, Japan entwickelten für den near- β -Experimentalwerkstoff TiMo8 verschiedene Wärmebehandlungen, die zur Bildung von orthorhombischen Martensitnadeln führten, wodurch Festigkeiten bis zu 1250MPa erreicht wurden. Dieses Ergebnis soll zukünftig auf verschiedene molybdänhaltige Titanlegierungen übertragen werden. Fanning vom amerikanischen Titanhersteller Timet und Boyer von der Firma Boeing beschäftigen sich ebenfalls mit der Herstellung hochfester near- β -Titanlegierungen zum Einsatz für Flugzeugrahmenteile. Aus ihrer aktuellen Forschungsarbeit resultiert die hochfeste Titanlegierung Ti 10V 2Al 3Fe, die eine Dehngrenze von etwa 1200MPa bei einer Bruchdehnung von 6% aufweist [16]. Zusätzlich wurde der hochfeste Titanbasiswerkstoff Ti 5Al 5Mo 5V 3Cr entwickelt, der eine ähnliche Festigkeit von 1280MPa bei einer Bruchdehnung von etwa 7% besitzt. Auch hier wird die Festigkeit durch eine

Ausscheidungshärtung erreicht. Die unvermeidbare Reduktion der Bruchdehnung ist für den geplanten Einsatz in der Luftfahrt unproblematisch. *Matsumoto et al.* schlagen die Legierung Ti 20V 4Al 1Sn vor, eine near- β -Legierung mit einer Zugfestigkeit von annähernd 1300MPa [17]. Ein weiterer neuer Werkstoff ist die Legierung Ti 13Cr 1Fe 3Al, die ähnliche Eigenschaften besitzt, jedoch ohne Vanadium und Molybdän auskommt [18]. β - und near- β -Legierungen eignen sich auf Grund der hohen Affinität zu Sauerstoff jedoch nicht für den Einsatz bei hohen Temperaturen in normaler Atmosphäre. Die Ausscheidungshärtung lässt sich nicht auf α -, near- α -, und α - β -Legierungen anwenden, so dass sich durch die hier beschriebenen Modifikationen keine Hochtemperaturtitanlegierung herstellen lässt.

Eine neue Legierung, die für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb 450°C vorgesehen ist, ist die Legierung Ti 6Al 2Zr 2V 1,5Mo [19]. Diese insbesondere in China untersuchte α - β -Legierung hat bei Raumtemperatur ähnliche Eigenschaften wie die Legierung Ti 6Al 4V, zeichnet sich aber durch eine Kriechbeständigkeit aus, die derjenigen von near- α -Legierungen vergleichbar ist. Sie lässt sich aber aufgrund des höheren β -Anteils besser schmieden.

Die Oxidationsbeständigkeit ist für die Erweiterung des Einsatzes von Titanwerkstoffen oberhalb 540°C sehr problematisch. Ab etwa 550°C setzt neben einer Oxidation der Oberfläche, gefolgt von einem Abplatzen der Oxidschicht, auch eine Aufhärtung des Gefüges durch Einlagerung von Sauerstoff ein. α -Titan kann bei diesen Temperaturen bis etwa 20% Sauerstoff lösen. Um die Oxidationsbeständigkeit zu steigern, wurde am Institute of Chemical Technology in Prag, Tschechien, Silizium als Legierungselement eingesetzt. Erste Versuche an den Experimentallegierungen TiSi₂ und TiSi₈ bei Temperaturen von 850°C ergaben viel versprechende Ergebnisse [20].

Für zahlreiche Anwendungen wird in der Technik Reintitan in verschiedenen Reinheitsgraden verwendet. In Deutschland stehen für die unterschiedlichen Kundenanforderungen mittlerweile bei der Firma ThyssenKrupp Titanium etwa fünfzehn verschiedene Reintitansorten zur Verfügung. Die im Vergleich zu Titanlegierungen bereits geringe Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur weiter ab, so dass Reintitan nur bis etwa 100°C eingesetzt werden kann. Eine neue Legierung auf Basis des Reintitans, TiAl_{1,5}, besitzt gegenüber dem Ausgangswerkstoff eine verbesserte Warmfestigkeit bis etwa 300°C [21].

2.1.1. Rohstoffgewinnung

Der Kroll-Prozess stellt weiterhin das wichtigste Verfahren zur Gewinnung von Titan dar. Aus diesem Prozess resultiert der Titanschwamm, der dann zu den verschiedenen Reintitansorten und Titanlegierungen weiterverarbeitet wird. Zurzeit wird versucht, einige sehr energieaufwändige Schritte des Kroll-Prozesses, insbesondere die Umwandlung von Titan-tetrachlorid (TiCl₄) zu Titan, durch den Einsatz von Kalziumchlorid (CaCl₂) zu ersetzen [22, 23] und so die Rohstoffkosten zu senken. Zusätzlich werden zurzeit in China neue Produktionsanlagen zur Herstellung von Titanschwamm aufgebaut, um so die Produktion in

den nächsten 5 Jahren zu verdoppeln [14]. Schließlich wird die Firma Timet in Kürze in den USA eine neue Anlage zur Herstellung von Titanschwamm in Betrieb nehmen, so dass sich die momentan angespannte Lage auf dem Titanrohstoffmarkt etwas entspannen wird.

Eine britische Entwicklung an der University of Cambridge aus dem Jahr 2000 führte zu einer erheblichen Verbesserung der Titanrohstoffgewinnung. Der EDO- oder FFC-Cambridge-Prozess ermöglicht die direkte Reduktion von Titandioxid zu Titan, indem eine gepresste Elektrode aus Titandioxid leitend mit einer Kohlenstoffelektrode in einem Schmelzbad aus Kalziumchlorid verbunden wird. Durch diese direkte Reduktion des Titanoxids lassen sich die Kosten zur Herstellung von Titanschwamm deutlich reduzieren [24]. Das Verfahren wurde patentiert, getestet und im Jahr 2002 an die Firmen Timet und QinetiQ lizenziert [25]. Sobald sich nach diesem Verfahren größere Mengen herstellen lassen und sich der EDO-Prozess in der Industrie etabliert, ist damit zu rechnen, dass der teure Kroll-Prozess zur Titangewinnung aus dem Jahr 1939 zunehmend ersetzt wird.

Sinkende Rohstoffkosten werden dazu führen, dass Titanlegierungen dann auch in Branchen eingesetzt werden können, in denen dies aus Kostengründen bisher nicht wirtschaftlich vertretbar war.

2.1.2. Spanende Bearbeitung

Zur Verbesserung der spanenden Bearbeitung sind bisher nur wenige Forschungsarbeiten durchgeführt worden. Auf der letzten Titanweltkonferenz im Juni 2007 wurden außer den Arbeiten des Instituts für Werkstoffe keine neuen Ansätze präsentiert, die sich mit der Verbesserung der Zerspanbarkeit von Titanwerkstoffen beschäftigen.

Die Firma Daido Steel aus Japan verwendet weiterhin die Sulfide seltener Erden (SEM_3S_4), um einen kurz brechenden Span zu erzielen [26]. Die Legierungen befinden sich jedoch auch 5 Jahre nach ihrer Vorstellung noch immer im Versuchsstadium. Bisher wurden keine abschließenden Ergebnisse veröffentlicht. *Kosaka et al.* vom Timet Henderson Technical Laboratory beschäftigen sich ebenfalls mit der Entwicklung von Legierungen mit einer erleichterten spanenden Bearbeitung [27]. Es werden zwei zusätzliche β -stabilisierende Legierungselemente verwendet, die zu einer Verbesserung der spanenden Bearbeitung führen, jedoch mit einer Festigkeitseinbuße verbunden sind und zusätzlich zu einer empfindlichen Verschiebung des α - β -Phasengleichgewichts der modifizierten Legierungen führen, so dass eine Verschlechterung der Wechselfestigkeit der Legierungen zu erwarten ist, sowie vor einem industriellen Einsatz eine Anpassung der Prozesskette erforderlich sein wird.

Die Problematik der schweren spanenden Bearbeitbarkeit von Titanwerkstoffen ist also bisher nicht hinreichend erforscht oder behoben. Dies kommt auch in einer Empfehlung der Firma Titanium Industries, einem amerikanischen Titanhersteller, zum Ausdruck, der den

Stand der Technik bezüglich der spanenden Bearbeitung von Titanwerkstoffen wie folgt zusammenfasst¹:

- Verwendung einer Schnittgeschwindigkeit, die etwa 20% der Schnittgeschwindigkeit entspricht, die für die Stahlbearbeitung eingesetzt wird.
- Wahl eines gleichmäßigen Vorschubs des Werkzeugs.
- Auswechseln des Schneidwerkzeugs bei erstem Anzeichen von Werkzeugverschleiß, da dann mit einem raschen Versagen des Werkzeugs gerechnet werden muss.
- Einsatz von Kühl- und Schmiermitteln.

Ähnliche Empfehlungen gibt auch die Firma ThyssenKrupp Titanium auf ihrer Homepage.

2.2. Eigene Vorarbeiten

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Spanen metallischer Werkstoffe mit hohen Geschwindigkeiten" wurde am Institut für Werkstoffe das Projekt "Hochgeschwindigkeitsbearbeitung von Titan- und Nickel-Basis-Legierungen – Werkstoffkundliche Aspekte" bearbeitet und die Lanthan-haltigen Titanlegierungen entwickelt [28-33]. Die Arbeiten dieses Forschungsprojekts zusammen mit den Untersuchungen des laufenden AiF-Projekts „Untersuchungen zur Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehung einer neuen Automaten-Titanlegierung“ (AiF-Nr. 253 ZN) bilden die Grundlage für den vorliegenden Antrag.

Bei der Zerspanung der lanthanhaltigen Legierung bildete sich in Abhängigkeit des Lanthangehalts ein kurz brechender Span aus, wenn ein Mindestgehalt von 0,6% Lanthan im Titanwerkstoff nicht unterschritten wird (siehe Abbildung 1). Dieses für die spanende Fertigung besonders vorteilhafte Verhalten kann einerseits damit erklärt werden, dass es wegen der vergleichsweise geringen Schmelztemperatur des Lanthans ($T_m=918\text{ °C}$) zu einer starken Erweichung, gegebenenfalls sogar zum Aufschmelzen der Lanthanpartikel im Scherband kommt. Der Zusammenhalt der Späne wäre dann im Scherband deutlich vermindert, so dass die Segmente auseinander fallen können. Ebenfalls denkbar ist, dass die Zähigkeitsmindernde Wirkung der seltenen Erdmetalle einen Beitrag leistet [34, 35]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das höherschmelzende Yttrium (Legierung Ti 6Al 4V 0,8Y) nicht zur Bildung von Bröckelspänen führt, obwohl es die Duktilität ebenfalls verringern sollte. Dies legt nahe, dass dem ersten Aspekt eine besondere Bedeutung zukommt, s. auch Abschnitt 2.2.3 - *Umwandlungskinetik*.

Zusätzlich zeigten die Zerspanungsuntersuchungen eine Abnahme der Schnittkraft um etwa 20% sowie erheblich verminderten Werkzeugverschleiß. Möglicherweise spielt in diesem Zusammenhang neben dem geringen Fließwiderstand auch die Schmierwirkung der erweichten Lanthanpartikel eine Rolle. Schließlich verbessert sich die Oberflächengüte beim Außenlängsdrehen um etwa 15% im Vergleich zur Standardlegierung Ti 6Al 4V.

¹ „Titanium News“ - Hinweise für die Bearbeitung, die auf der Internetseite gegeben werden.



Abbildung 1: Die Länge der Späne sinkt mit steigendem Lanthangehalt im Gefüge.

2.2.1. Legierungsentwicklung und Thermomechanische Untersuchungen

Unter Verwendung eines Plasma-Lichtbogenofens wurden am Institut für Werkstoffe ca. 4kg der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La, 500g Ti 6Al 4V 1,5La, 500g Ti 6Al 4V 2,8La und 500g Ti 6Al 4V (als Referenzmaterial) hergestellt, in Stangenabschnitte (Durchmesser 13mm, Länge 90mm) vergossen und mittels zwei verschiedener Verfahren umgeformt:

- quasi-statisch durch Stauchversuche bei Temperaturen zwischen 850°C und 1050°C, maximaler Umformgrad $\phi = 0,9$, unterschiedliche Stauchgeschwindigkeiten, alle vier Legierungen;
- dynamisch durch Rundkneten bei Temperaturen zwischen 950°C und 1070°C, unterschiedliche Umformgrade, Legierungen Ti 6Al 4V und Ti 6Al 4V 0,9La.

Ti 6Al 4V 0,9La ließ sich im quasi-statischen Versuch bei allen Temperaturen oberhalb 900°C problemlos umformen, ein Versagen der Probe trat bis zum maximalen Umformgrad nicht auf. Risse im Randbereich zeigten sich lediglich für alle Legierungen bei Umformtemperaturen unterhalb 900°C. Beim Rundkneten von Ti 6Al 4V 0,9La wurden gute Ergebnisse für alle eingesetzten Umformtemperaturen erreicht.

Im Anschluss an die Umformungen wurden verschiedene Wärmebehandlungen im Temperaturbereich von 575°C bis 1200°C (zwischen 30 Minuten und 24 Stunden) mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten durchgeführt, um verschiedene Gefügestände einzustellen.

Abschließend wurde der Einfluss der verschiedenen thermo-mechanischen Behandlungen auf die Zerspanbarkeit untersucht. In allen Fällen entstanden für die Lanthanhaltigen Legierungen beim Außenlängsdrehen kurz brechende Späne.

2.2.2. Herstellung von Ti 6Al 4V 0,9La in größeren Mengen

In Zusammenarbeit mit der Firma *GfE Metalle und Materialien GmbH*, die auch im Projekt begleitenden Ausschuss des hier beantragten Projekts vertreten sein wird, wurde ein erster Ti 6Al 4V 0,9La-Rohling (ca. 80kg) im VAR-Prozess erschmolzen und mittels Rundkneten bei 950°C umgeformt. Dabei zerbrach der Block in mehrere Teile. Auf Grund der Erkenntnisse aus den Stauchversuchen und den Wärmebehandlungen wurden Teile des Materials noch einmal mittels VAR umgeschmolzen und bei höherer Temperatur (1100°C) erfolgreich stranggepresst. Stangenabschnitte wurden am IfW und bei der GfE metallographisch analysiert und Zugversuchen unterzogen, s. Tabelle 1. Die Ergebnisse in Bezug auf Festigkeit und Duktilität sind äußerst viel versprechend.

Tabelle 1: Mechanische Kennwerte der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La (minimale Werte aus 5 Versuchen) im Vergleich zu Normanforderungen an die Legierung Ti 6Al 4V (ASTM B 348)

	E (typisch)	R_{p0,2} (minimal)	R_m (minimal)	A₅ (minimal)	Z (minimal)	HV5 (typisch)
	/GPa	/MPa	/MPa	/%	/%	/-
Ti 6Al 4V (ASTM B348)	114	825	895	10	20	360
Ti 6Al 4V 1La (gemessen)	111	856	930	10,5	30,9	337

2.2.3. Werkstoffcharakterisierung

Thermische Kennwerte

Mit Hilfe der Kalorimetrie (Heizrate 10K/min) wurden die β -Transus-Temperatur, das Umwandlungsverhalten und die Wärmekapazität von den drei Lanthan-haltigen Titanlegierungen (0,9%, 1,5% und 2,8% Lanthan) und der Standardlegierung an je drei Proben untersucht.

Die β -Transus-Temperatur war zu geringfügig höheren Temperaturen verschoben, was sich durch die α -stabilisierende Wirkung des Lanthans erklären lässt. Für Ti 6Al 4V lag sie bei 942°C \pm 7°C, für Ti 6Al 4V 0,9La bei 962°C \pm 4°C. Das Umwandlungsmaximum verschob sich entsprechend von 886°C \pm 2°C auf 920°C \pm 2°C. Die Umwandlungsenthalpie nahm von 28J/g \pm 1J/g auf 24J/g \pm 1J/g ab. Die Wärmekapazität wurde im Temperaturbereich von 40°C bis 1150°C untersucht. Die Wärmekapazität von Ti 6Al 4V 0,9La war für alle Temperaturen etwas geringer als die der Standardlegierung.

Mikrostrukturuntersuchungen

Im Gusszustand lag erwartungsgemäß eine martensitische Titanmatrix mit Lanthanpartikeln vornehmlich auf den Korngrenzen vor. Es zeigte sich, dass das Gefüge durch die unterschiedlichen thermo-mechanischen Behandlungen bis zu einer Temperatur

von 1100°C nur geringfügig beeinflusst wird. Während oberhalb der β -Transus-Temperatur (942°C) für die Standardlegierung starkes Kornwachstum zu beobachten war, änderte sich die Korngröße aller Lanthan-haltigen Legierungen nicht. Oberhalb 1100°C zeigten auch die Lanthan-haltigen Legierungen Kornwachstum, das jedoch geringer war als bei der Standardlegierung.

Die Lanthanpartikel behindern sowohl das Kornwachstum als auch die Ausscheidung globularer α -Phase. Durch die verschiedenen Wärmebehandlungen ließen sich daher nur geringfügig unterschiedliche Gefüge durch das Zusammenwachsen der Martensitnadeln des (härteren) Gussgefüges zu einer (weicheren) Widmannstättenstruktur mit größeren Lattenpaketen innerhalb der Körner einstellen. Ein klassisches Duplexgefüge ließ sich durch die Wärmebehandlungen entsprechend nicht erzeugen. Die verschiedenen Wärmebehandlungen führten aber zu unterschiedlichen Härten, so dass eine gewisse Bandbreite an mechanischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Durch die verschiedenen Wärmebehandlungen bis zu Temperaturen von 1100°C änderte sich weder die Größe noch die Anordnung der Lanthanpartikel. Erst ab einer Wärmebehandlungstemperatur oberhalb 1100°C war eine Veränderung zu beobachten: Nach dem Abkühlen befanden sich die Lanthanpartikel dann im Korninneren (jedoch auf den ehemaligen Korngrenzen), die Partikelgröße blieb annähernd konstant.

Im Gegensatz zur Standardlegierung sind die Lanthan-haltigen Legierungen also relativ unempfindlich gegen Wärmebehandlungen im Einphasengebiet oberhalb der β -Transus-Temperatur bis zu 1100°C. Daher können alle Lanthan-haltigen Legierungen bei Temperaturen von 1100°C (im Gegensatz zur Standardlegierung) ohne nachteilige Auswirkungen auf die Korngröße umgeformt werden. Aufwendige nachgestellte Wärmebehandlungen zur Minimierung der Korngröße können entfallen, mögliche innere Spannungen wären durch eine Wärmebehandlung (z.B. 575°C / 8h / Luft oder 940°C / 1h / Luft) zu beseitigen.

Umwandlungskinetik

Um die Umwandlungskinetik der Lanthan-haltigen Titanwerkstoffe im Detail zu analysieren, wurde eine Phasenanalyse mit Hilfe hochenergetischer Synchrotronstrahlung am HASYLAB (DESY) durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Proben im Gusszustand von Raumtemperatur auf etwa 1100°C langsam erwärmt und dabei einer in-situ-Phasenanalyse unterzogen [36].

Bei Raumtemperatur lag ein Gemisch aus α - und β -Titan und Lanthan in der α - und β -Phase vor. Durch das schlagartige Abkühlen beim Gießen wurde also die vollständige Umwandlung des Lanthans in die Tieftemperaturphase (α -Lanthan) teilweise unterdrückt. Bei einer Temperatur zwischen 300°C und 400°C wandelte das α -Lanthan in β -Lanthan um, ab einer Temperatur von 830°C ließ sich kein Lanthan mehr nachweisen. Der Phasenanteil des α -Titans nahm kontinuierlich ab, während der Anteil an β -Titan erwartungsgemäß zunahm. Bemerkenswert ist, dass auch bei 1070°C (also etwa 100°C oberhalb der ermittelten β -Transus-Temperatur von 962°C) noch ein signifikanter Anteil an α -Titan im Gefüge vorlag.

Dies erklärt, warum sich nach Wärmebehandlungen unterhalb 1100°C kein Kornwachstum beobachten ließ (Grund: Zweiphasigkeit des Gefüges) und die Umwandlungsenthalpie geringer war als für die Standardlegierung (Grund: Unvollständige α - β -Umwandlung des Titans).

Bei der Abkühlung erschien das Lanthan bei 830°C als γ -Lanthan, das bei etwa 780°C in β -Lanthan umwandelte. Auf Grund der geringeren Abkühlgeschwindigkeit als bei der Werkstoffherstellung wandelte das β -Lanthan bei 500°C vollständig in α -Lanthan um. Der Anteil des α -Titans nahm während der Abkühlung wieder zu.

Durch die beschriebenen Messungen ließ sich verfahrensbedingt auch nicht klären, ob sich das Lanthan bei 830°C in der Titanmatrix löst oder ob es schmilzt. Die Struktur der Lanthanpartikel (s.o.) deutet jedoch eher auf ein Aufschmelzen hin, da die Partikel nach dem Abkühlen die gleiche Größe und die gleiche Verteilung entlang der Korngrenzen, bzw. der ehemaligen Korngrenzen, aufweisen.

Mechanische Kennwerte

Im Raumtemperatur-Zugversuch zeigten die Lanthan-haltigen Legierungen gegenüber der Vergleichslegierung eine etwas höhere Festigkeit und eine verminderte Duktilität. Letzteres lässt sich auf die Lanthanpartikel auf den Korngrenzen zurückführen. Die Ermüdungsbeständigkeit wurde in LCF-Versuchen (Zugschwellbereich, $R \approx 0,01$, sinusförmige Anregung, Prüffrequenz: 8Hz) ermittelt, siehe Abbildung 2.

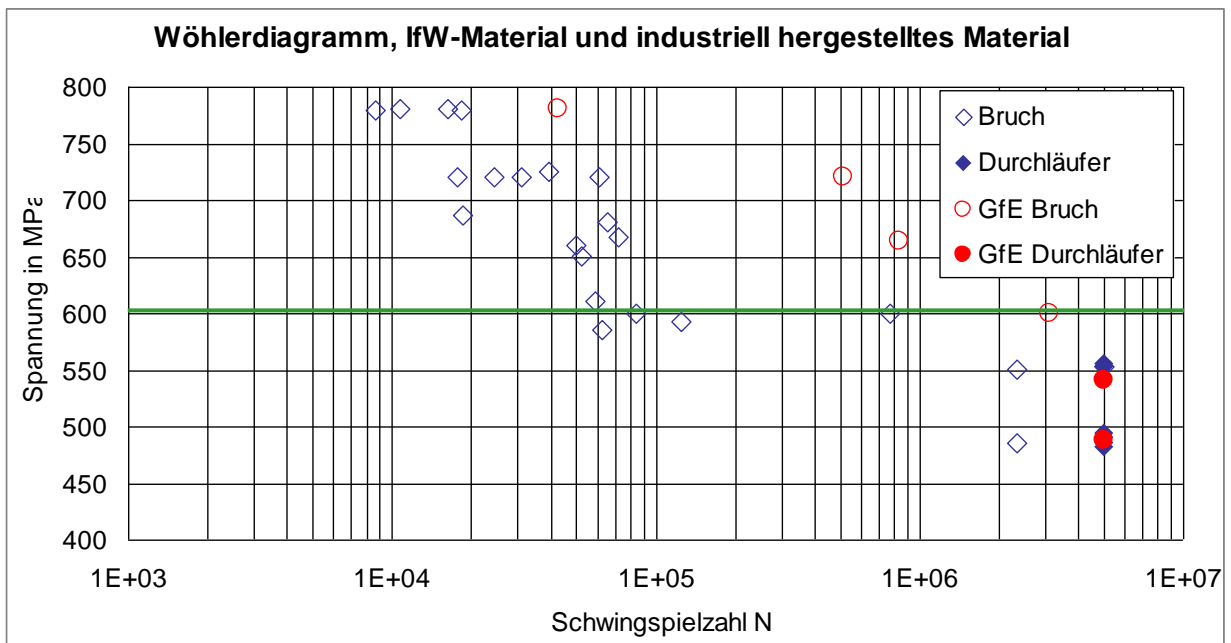


Abbildung 2: Wöhlerkurve des Werkstoffs Ti 6Al 4V 0,9La am IfW hergestellt (blau) und industriell hergestellt (rot). Die grüne Linie zeigt die minimale Dauerfestigkeit der Legierung Ti 6Al 4V.

Die Dauerfestigkeit von etwa 550MPa ist gegenüber der Standardlegierung um etwa 10% reduziert. Sie liegt aber dennoch auf einem hohen Niveau und zeigt, dass die Lanthanteilchen auf Grund ihrer feinen Verteilung nur einen geringfügigen Einfluss ausüben. Das industriell hergestellte Material erreicht auf Grund größerer Umformgrade eine etwas höhere Ermüdungsfestigkeit als die Laborproben.

Korrosionsuntersuchungen

Mit Hilfe elektrochemischer Methoden wurden bei der DECHEMA erste Korrosionsuntersuchungen an allen vier Legierungsvarianten in verschiedenen Zuständen in 1,5 %iger Natriumchloridlösung durchgeführt. Messungen des Ruhepotentials ergaben eine Abhängigkeit vom Lanthangehalt in der Legierung. Mit zunehmendem Lanthangehalt sinkt das gemessene Ruhepotential, was auf eine höhere Aktivität und Korrosionsneigung schließen lässt. Allerdings zeigt sich, dass das Ruhepotential auch nach 24 Stunden Elektrolytkontakt noch nicht stabil ist, was auf die Ausbildung einer Passivschicht hindeutet.

Dies wird durch potentiodynamische Polarisationsmessungen bestätigt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede im Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven, die an frisch geschliffenen und an „gealterten“ Proben gemessen werden. Die frisch geschliffenen Proben zeigen einen deutlichen Aktivbereich, dessen Ausmaß vom Lanthangehalt abhängig ist. Proben, die schon längere Zeit mit der Elektrolytlösung im Kontakt stehen, weisen diesen Aktivbereich nicht auf. Hier ist die Metalloberfläche durch die ausgebildete Passivschicht geschützt.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1. Legierungsentwicklung mit ThermoCalc®

Ausgehend von der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La wurden schrittweise Legierungen entwickelt, welche, neben der sehr guten Zerspanbarkeit durch die Zugabe von Lanthan, weitere Vorteile haben sollen. Es sollen im Vergleich zu Vanadium kostengünstigere Legierungselemente eingesetzt werden und die Legierungen sollen eine verbesserte Gießbarkeit aufweisen, um nachfolgende Umform- und Wärmebehandlungsschritte zu minimieren.

Um den Rohstoffpreis der neuen Legierungen zu verringern wurde Vanadium mit Eisen und Molybdän ersetzt. Beim Austausch des β -Stabilisators Vanadium wurde darauf Wert gelegt, dass sich die β -Transus-Temperatur im Vergleich zu Ti 6Al 4V nicht zu stark verschiebt, um ähnliche Prozessparameter für die Umformung und die Wärmebehandlungen zu erhalten. Es wurden verschiedene Legierungen Ti 6Al xFe yMo hergestellt und ihre β -Transus-Temperaturen ermittelt. Die beste Variante wurde ausgewählt.

Anschließend erfolgte die Zugabe von Lanthan. Es wurde dieselbe Konzentration wie bei der vorherigen Legierung Ti 6Al 4V 0,9La gewählt.

Kupfer wurde hinzugegeben, um eine höhere Duktilität zu erzielen [37]. Es wurden drei Varianten mit verschiedenen Kupferkonzentrationen getestet und wiederum die beste Variante beibehalten.

Frühere Erfahrungen am Institut für Werkstoffe haben gezeigt, dass sich Titanlegierungen durch die Zugabe von Silizium besser gießen lassen. Die Gießbarkeit der experimentellen Legierungen sollte durch 0,3% Silizium verbessert werden.

Schließlich ergaben sich zwei Legierungen, welche vorrangig untersucht wurden, im späteren Verlauf aber modifiziert wurden, da Probleme bei der Umformung auftraten:

- **Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu (Ti-FM)**
- **Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu 0,3Si (Ti-FMS)**

Für alle Legierungsvarianten wurden Simulationen mit ThermoCalc® durchgeführt. Mit diesem Programm werden thermodynamische Berechnungen mehrkomponentiger Legierungen durchgeführt und Phasendiagramme erstellt. Als Grundlage der Berechnungen dienen Datenbanken mit verschiedenen Werkstoffen und ihren thermodynamischen Materialparametern. Für das Projekt wurde die Datenbank TTTi3 beschafft, welche speziell für Titanlegierungen entwickelt wurde und Daten zu allen wichtigen Legierungselementen in Titanlegierungen enthält. Lanthan ist in der Datenbank nicht enthalten, weshalb die Bildung der Lanthanphase bzw. die der intermetallischen Phasen mit Lanthan nicht berücksichtigt werden konnte.

Neben Berechnungen, die das thermodynamische Gleichgewicht abbilden, wurde zusätzliches das Scheil-Modul für die in Kapitel 3.8 bzw. 4.3.2 beschriebenen Experimente zur Heißrissbildung verwendet. Es simuliert schnelle Abkühlprozesse außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, bei denen die Elementdiffusion im Festkörper vernachlässigt wird.

3.2. Legierungsherstellung

Die verschiedenen Legierungen wurden in einem Plasma-Lichtbogenofen der Firma Pink GmbH erschmolzen. Dieser besteht aus einer Vakuumkammer mit zugehörigem Pumpensystem und einem in der Kammer befindlichen wassergekühlten Kupfertiegel (siehe Abbildung 3). Des Weiteren befindet sich oberhalb des Tiegels eine Wolframelektrode, die manuell über dem Tiegel bewegt werden kann. Unterhalb des Kupfertiegels wird eine Gussform in die Kammer gestellt, in welche das flüssige Material aus dem schwenkbaren Tiegel gegossen wird.

Zunächst wurden die Legierungsbestandteile in den Tiegel gelegt. Das mehrere Meter lange Stangenmaterial des CP-Titan Grad 2 wurde dazu in kurze Abschnitte getrennt. Alle anderen Legierungselemente lagen bereits in kleineren Stücken vor und wurden entsprechend ihrer Anteile zugegeben. Die Lanthanstücke wurden aufgrund ihrer starken Oxidationsneigung erst kurz vor den Schmelzvorgängen von ihrer Oxidschicht befreit und abgewogen. Die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La, die für einzelne Experimente als Referenz benötigt wurde, wurde direkt aus Stangenmaterial der Legierung Ti 6Al 4V und Lanthan erschmolzen.

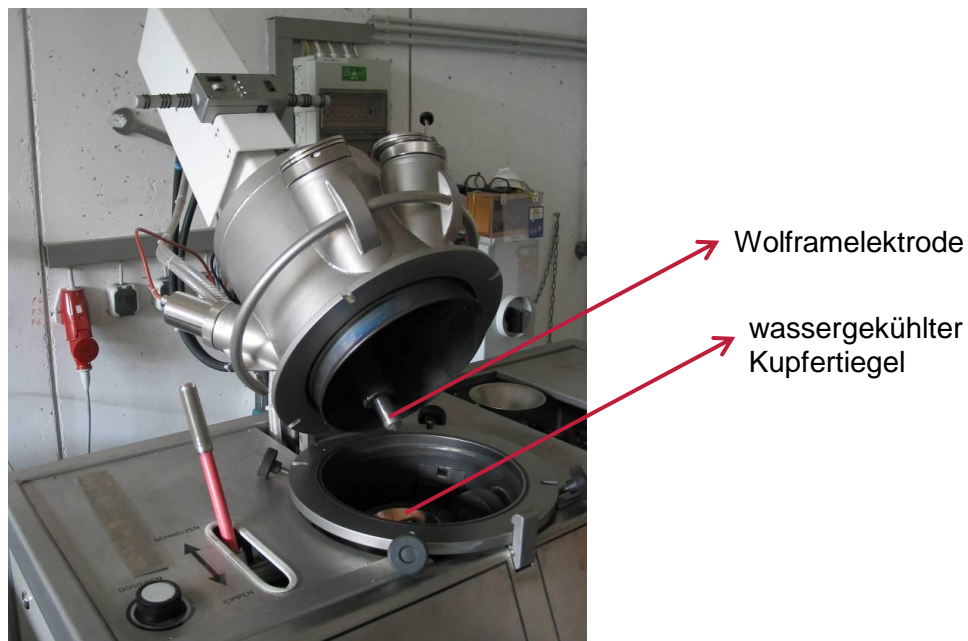


Abbildung 3: Plasma-Lichtbogenofen des Instituts für Werkstoffe zur Herstellung von Titanlegierungen in Form von zylindrischem Stangenmaterial ($d = 13 \text{ mm}$, $h = 85 \text{ mm}$).

Nach der Evakuierung der Kammer wurde diese mit 600 mbar Argongas geflutet. An der Elektrode wurde ein Argonplasma gezündet, welches sich als stabiler Lichtbogen zwischen Elektrode und den zu schmelzenden Rohstoffen einstellt. Die Materialien wurden aufgeschmolzen und durch die Bewegung des Plasmastrahls miteinander vermischt. Die hohe Wärmeableitung in den Kupfertiegel sorgt dafür, dass das Material, welches sich im direkten Kontakt mit dem Tiegel befindet, immer fest bleibt. Somit dringen keine Verunreinigungen vom Tiegelmaterial in die Legierung ein. Um die Homogenität der Legierungen zu gewährleisten, wurden die Schmelzlinen nach kurzen Erstarrungspausen

zwei Mal gewendet und wieder aufgeschmolzen, bevor die Schmelze endgültig in die Kupferform abgegossen wurde.

3.3. Bestimmung der β -Transus-Temperatur

Die β -Transus-Temperatur wurde experimentell mittels Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC - differential scanning calorimetry) ermittelt. Eine zu messende und eine Vergleichsprobe (hier: leerer Referenztiegel) wurden unter Verwendung einer konstanten Heiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min auf 1200°C erwärmt und wieder abgekühlt. Die Proben liegen in Aluminiumoxidtiegeln, unter denen jeweils ein Thermoelement angebracht ist. Die Temperaturen an der Probe, sowie am Referenztiegel werden lokal gemessen und die entsprechenden elektrischen Widerstände voneinander subtrahiert. Die Differenz beträgt Null, wenn keine Reaktionen im Werkstoff stattfinden. Treten im Probenmaterial Aggregatzustandsänderungen, chemische Reaktionen oder Phasenumwandlungen auf, so weichen die Widerstandskurven voneinander ab und es ergeben sich endotherme oder exotherme Peaks.

Für Titanwerkstoffe ergibt sich ein Peak für die Phasenumwandlung von α - zu β -Titan. Die Aufheiz- und Abkühlkurven werden einzeln ausgewertet und gemittelt. Für jede Probe wurden zwei Messungen durchgeführt, da sich bei der ersten Messung relaxierende Gefügegenhomogenitäten und Spannungsdifferenzen im Werkstoff verfälschend auswirken können. Nur die zweite Messung wurde für die Auswertung genutzt.

3.4. Wärmebehandlung und thermo-mechanische Umformung

3.4.1. Lösungsglühung

Nach dem Abguss wurde eine erste Lösungsglühbehandlung vorgenommen.

Proben der Vorlegierungen Ti 6Al xFe yMo 0,9La zCu wurden zunächst bei 1070°C für eine Stunde geglüht und im Ofen abgekühlt. Für Proben der Legierungen Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu (Ti-FM) und Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu 0,3Si (Ti-FMS) wurde zunächst eine Wärmebehandlung bei 900°C für anderthalb Stunden mit anschließender Luftabkühlung durchgeführt. Als sich herausstellte, dass beim nachfolgenden Umformen mittels Rundkneten viele Proben brachen, wurde eine zweite Lösungsglühung bei 1100°C für eine Stunde mit anschließender Luftabkühlung eingeführt.

3.4.2. Umformung

Die Umformung zur Herstellung von Proben für mechanische Versuche erfolgte mittels Rundkneten. Dafür wurden die gegossenen Stangen mit einer Bohrung mit Innengewinde versehen und auf ca. 80 cm lange Stangen aus warmfestem Stahl geschraubt. Diese dienen

zum Festhalten und zur Führung der Proben beim manuellen Ein- und Ausführen in die Rundknetanlage (siehe Abbildung 4).

Da Titan in der Regel warm umgeformt wird, wurden die Proben vor der Umformung bei 1200°C für 30 Minuten in einen Röhrenofen gelegt (Stahlstab außerhalb). Da die Proben nach der Glühung innerhalb von ca. fünf Sekunden vom Ofen zur Rundkneteinheit transportiert werden müssen, kühlen sich diese ab. Es wurde ermittelt, dass die Umformtemperatur dann etwa bei 1020°C liegt [38]. Damit es zu keiner Reaktion zwischen den Titanlegierungen und den Umformwerkzeugen kommt, werden die Stangen mit einer Keramik beschichtet. Am Institut wird dazu Zirkonoxid mit einem Bindemittel zu einer zähflüssigen Paste vermischt und auf die Stangen aufgetragen. Nach einiger Zeit beginnt die Beschichtung fest zu werden. Beim Aufheizen der Proben findet ein Sinterprozess statt, der bewirkt, dass sich um die Proben eine gesinterte Zirkonoxid-Keramik bildet.

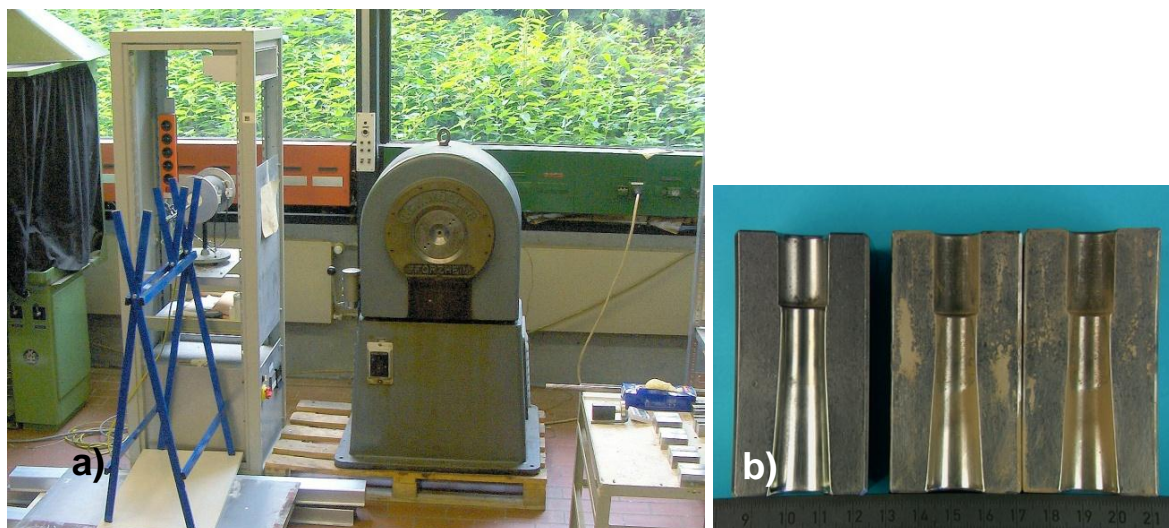


Abbildung 4: Röhrenofen (a, links) mit Gestell zur Probenhalterung und Rundknetanlage (a, rechts) des Instituts für Werkstoffe. Die zweiteiligen Formen (b) sind austauschbar; es wurden die Durchmesser 13 mm bis 10 mm genutzt.

Die rotierenden Hämmer reduzierten beim Hineinschieben der Probe ihren Durchmesser zunächst von 13 mm auf 12 mm. Da die Proben durch den Kontakt mit dem kalten Werkzeug abkühlten, wurden sie nach jedem Umformschritt für fünf Minuten wieder in den Röhrenofen geschoben. Während dieser Zeit erfolgte der Wechsel der Knetbacken-Paare (siehe Abbildung 4b), so dass im nächsten Umformschritt ein Durchmesser von 11 mm erreicht wurde. Die Prozedur wurde bis zu einem Durchmesser von 10 mm wiederholt und die Proben kühlten abschließend an Luft ab.

3.4.3. Zweite Lösungsglühung / Alterung

Für die zweite Lösungsglühbehandlung wurden 3 verschiedene Temperaturen (575°C, 760°C, 940°C) mit jeweils 5 verschiedenen Zeiten (1 h, 3 h, 5 h, 12 h im Vakuum, 24 h im Vakuum) kombiniert und anschließend die Mikrostruktur bewertet. Es fanden sich 2

Wärmebehandlungen, die in einem feinlamellaren Gefüge ohne α -Phase auf den Korngrenzen resultierten:

- 940°C / 1h / Luftabkühlung
- 760°C / 5h / Luftabkühlung

Diese Wärmebehandlungen wurden vorgenommen, bevor die Proben zu Zugproben weiterverarbeitet wurden.

3.5. Gefügeanalyse

3.5.1. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden in der Anfangsphase des Projektes mit dem Mikroskop Olympus PMG3 vorgenommen. Im späteren Verlauf wurde ein neues Gerät angeschafft, ein Zeiss Axio Imager.M2m, wodurch qualitative Bildunterschiede in diesem Bericht begründet sind.

Die Rasterelektronenmikroskope Zeiss Leo 1550 sowie Philipps XL 40 wurden zur Untersuchung von Bruchflächen sowie der Mikrostruktur verwendet. Mit dem am Leo 1550 befindlichen EDX-Detektor wurden insbesondere die Partikel im Gefüge auf ihre Bestandteile hin untersucht.

3.6. Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung

An der HASYLAB Beamline BW5 des Deutschen Elektronensynchrotrons (DESY) in Hamburg wurde mit hochenergetischer Röntgenstrahlung eine Phasenanalyse an verschiedenen Proben durchgeführt. In einem mit Bleiplatten abgeschirmten Sperrbereich trifft monochromatische Röntgenstrahlung rechtwinklig auf eine Probe (Auftrittsbereich ca. 0,5 mm x 0,5 mm). Der Vorteil im Vergleich zum XRD-Verfahren liegt in der hohen Strahlenergie von ca. 100keV. Es können mehrere Millimeter dicke Proben (hier: 5 bis 7 mm) durchstrahlt werden, was zu einer Reduktion des Oberflächeneinflusses (z.B. Oxidbildung an der Probenoberfläche) führt. Außerdem können Phasen mit Anteilen unter 1% detektiert werden.

Der Röntgenstrahl wird an den verschiedenen Phasen des Probenmaterials gebeugt und trifft je nach Orientierung der Phase und Gitterebene, an der die Beugung stattfand, auf einen Detektor hinter der Probe. Für jede Ebenenfamilie des Gitters einer Phase stellt sich ein fester Beugungswinkel ein. Da die Phasen im Material unterschiedlich orientiert sind, bildet sich zu jeder Ebenenfamilie ein Kreisring auf dem Detektor (Debye-Scherrer-Ringe).

Die Ringgrafiken werden durch Integration über den Kreis in ein 2-dimensionales Beugungsbild überführt, auf dem die gemessene Strahlintensität über den Beugungswinkel 2θ dargestellt ist. Aus den Intensitätsspeaks des Beugungsbildes lassen sich mit Hilfe der Braggschen Gleichung (Gl. 1) [39] den Beugungswinkeln einzelne Gitterebenenabständen zuordnen.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gl. 1})$$

Die errechneten Gitterebenenabstände sind wiederum charakteristisch für verschiedene kristalline Phasen.

3.7. Ermittlung mechanischer Eigenschaften

3.7.1. Stauchversuche

Zur Ermittlung des Umformverhaltens im Stauchversuch und der damit einhergehenden Erstellung von Fließkurven wurden Proben ohne weitere Wärmebehandlung aus den gegossenen Probenstangen gefertigt. Die Proben waren 18 mm hoch und 11 mm im Durchmesser und wurden während des Versuchs mit einer mittleren Stauchgeschwindigkeit von $0,1 \text{ s}^{-1}$ auf eine Höhe von 7 mm gestaucht. Der Umformgrad beträgt 0,94. Die Versuche wurden mit einer servo-hydraulischen Prüfmaschine der Firma Schenck durchgeführt. In einem Kammerofen werden die Proben auf Temperaturen von 800°C bis 1050°C erwärmt, wofür eine Vorwärmzeit von ca. 30 min benötigt wurde. Die Stirnflächen der Proben wurden mit einem Hochtemperaturschmiermittel bestrichen und für den Versuch zwischen zwei Siliziumnitrid-Platten gelegt. Während der Messung werden die Verformungskraft und der Verfahrweg aufgezeichnet.

3.7.2. Zugversuche

Für die Versuche wurden aus rundgehämmerten, wärmebehandelten Stangen Zugproben nach DIN 50125 gefertigt. Die Versuche fanden an einer spindelgetriebenen Universalprüfmaschine (Fa. Zwick) mit einer maximalen Kraft von 100kN statt. Vor dem Zugversuch wurden Feindehnungsmessungen zur Bestimmung des E-Moduls durchgeführt.

3.8. Untersuchung der Heißrissneigung

Die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS zeigten nach dem Rundkneten eine große Zahl an Rissen. Häufig zerbrachen die Proben während der Rundhämmer Schritte. Daher wurde mit einer speziellen Gussform die Neigung verschiedener Legierungen zur Heißrissbildung überprüft. Heißrisse bilden sich, wenn während der Erstarrung des Schmelzgutes die feste und die flüssige Phase nebeneinander vorliegen. Während bereits erstarrte Materialbereiche schrumpfen, kommt es zu einer Trennung der flüssigen oder neu erstarrten Bereiche, welche nur eine geringe Festigkeit besitzen. Befinden sich in der zu gießenden Legierung Elemente, welche das Schmelzintervall (den Bereich, in dem Feststoff und Flüssigkeit nebeneinander vorliegen) vergrößern, so wird die Legierung anfälliger für die Bildung von Heißrissen. Es kann auch zur Bildung von Mikrolunkern kommen. [40]

In der Literatur existieren verschiedene, einander ähnliche Vorschläge zur Überprüfung der Heißrissneigung [41, 42]. Der Abguss muss in eine Form erfolgen, bei der keine freie

Schrumpfung des Materials möglich ist, um während der Erstarrung und Schrumpfung eine Zugspannung im Material zu erzeugen. Dies wird durch Hinterschneidungen an den Gussformen realisiert. Um verschieden große Spannungen einzubringen, wurden entweder die Längen oder die Durchmesser der Gussformen variiert (bei Konstanz der jeweils anderen geometrischen Größe).

Ein ähnlicher Versuchsaufbau wurde auch für die hier verwendeten Versuche realisiert. Da die Gussform des Instituts für Werkstoffe aus einer großen Außenform und einer kleineren Innenform besteht (siehe Abbildung 5), konnte anstelle der einfach zylindrischen Innenform eine Form mit veränderter Geometrie genutzt werden.



Abbildung 5: Gussform des Instituts für Werkstoffe. Die Außenform wird bei jedem Abguss verwendet während die Innenformen austauschbar sind. Es können verschiedene Stangengeometrien realisiert werden.

Es wurden zwei Innenformen mit Hinterschneidungen mit den Durchmessern 10 mm und 12 mm gefertigt (siehe Abbildung 6). Die Länge zwischen der unteren und oberen Hinterschneidung beträgt 80 mm. Auf dieser Länge würde normalerweise eine Schrumpfung von etwa 1,3 mm auftreten, die bei der Verwendung dieser Gussform jedoch behindert ist. Die Zugspannung, die in der Stange erzeugt wird, ist bei der Gussform mit kleinerem Durchmesser größer. Wenn sich Risse bilden, so sollten diese vorzugsweise an der oberen umlaufenden Kerbe auftreten, da hier die Wärme schlechter abfließen kann.

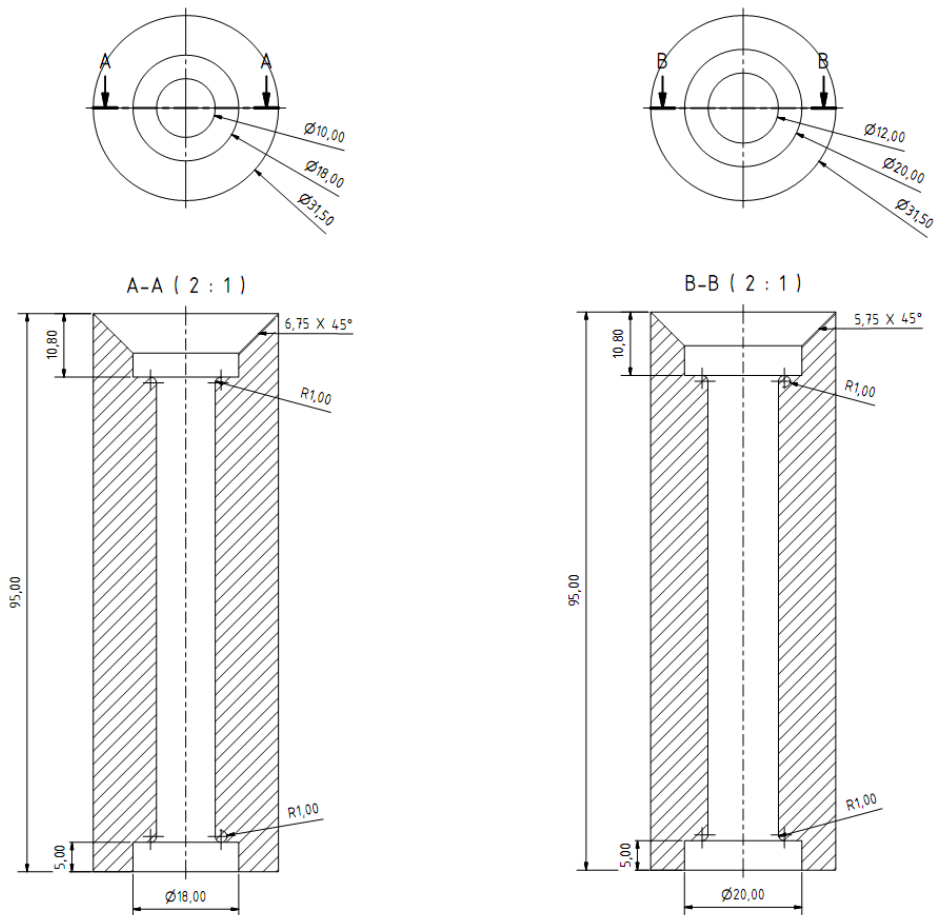


Abbildung 6: Neu entwickelte Gussformen zur Untersuchung der Heißrissneigung verschiedener Titanlegierungen auf Basis von Ti-FM.

Die gegossenen Stangen wurden mittels Farbeindringprüfung auf Risse überprüft. Des Weiteren wurden Längsschliffe angefertigt, um das Erscheinungsbild und die Tiefe der Risse zu analysieren.

3.9. Zerspanungsverhalten

Aufgrund der auftretenden Probleme hinsichtlich der Umformbarkeit der Legierungen, wurde auf eine quantitative Beurteilung des Zerspanungsverhaltens verzichtet. Alle hergestellten Legierungen wiesen jedoch kurzbrechende Späne auf.

3.10. Korrosionsuntersuchungen

Zur Beurteilung der Korrosionseigenschaften wurden die Legierungen verschiedenen Medien ausgesetzt sowie verschiedene, elektrochemische Testmethoden angewandt. Hierbei waren hauptsächlich Potentiodynamische Polarisation und Cyclovoltammetrie im Einsatz. Des Weiteren wurden Oberflächenanalysen vor und nach korrosiven Ereignissen mittels Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Zur Untersuchung der Elementverteilung

innerhalb der Legierungen wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) verwendet, die Elemente mittels wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) detektiert. Zum Abschluss wurden hochauflösende, rasterkraftmikroskopische Methoden wie Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) und electrochemical AFM (EC-AFM) verwendet, da ein Fokus der Untersuchungen im Korrosionsverhalten der Ausscheidungen lag.

4. Ergebnisse und Auswertung

4.1. Legierungsentwicklung und Analyse verschiedener Ti-Al-Fe-Mo-Cu-La-Legierungen

Zu Beginn der Legierungsentwicklung stand der Austausch des relativ teuren Legierungselementes Vanadium durch Eisen und Molybdän. Molybdän, welches einen ähnlichen Rohstoffpreis wie Vanadium hat, wird in Verbindung mit Eisen (ca. 0,40 €/kg) in geringerer Menge eingesetzt [43, 44]. Die Elemente Eisen und Molybdän haben laut Molybdänäquivalent [10] einen stärker β -stabilisierenden Charakter, weshalb insgesamt weniger als 4% β -Stabilisatoren eingesetzt werden müssen. Die beiden Elemente können auch als Ferromolybdän mit einem Gehalt von 60-70% Molybdän (ca. 29€/kg) eingesetzt werden. Diese Vorlegierung ist für die Stahlherstellung gebräuchlich und die Homogenität der hier erzeugten Legierungen können verbessert werden, da das hochschmelzende Molybdän nicht elementar, sondern mittels einer Vorlegierung zum Titan zugefügt wird. Es kommt demnach nicht zur Bildung von sogenannten High Density Inclusions (HDI).

Für die während der Projektlaufzeit hergestellten Legierungen wurde kein Ferromolybdän verwendet. Die Elemente wurden einzeln zugegeben, da zu viele unterschiedliche Zusammensetzungen getestet wurden.

Zunächst wurden folgende Legierungsvarianten untersucht:

- Ti 6Al 1Fe 1Mo
- Ti 6Al 2Fe 1Mo
- Ti 6Al 1Fe 2Mo
- Ti 6Al 2Fe 2Mo

Die β -Transus-Temperaturen dieser Legierungen wurden experimentell und mittels ThermoCalc[®]-Simulationen bestimmt. Die Ergebnisse der Simulationen der β -Phasenanteile im Temperaturbereich von 650°C bis 1050°C (siehe Abbildung 7) zeigen, dass die Umwandlung bei allen 4 Versuchslegierungen im Vergleich zur Standardlegierung Ti 6Al 4V bei höheren Temperaturen beginnt. Der β -Phasenanteil sinkt jedoch weniger schnell ab, was eine Umformung im α + β -Phasengebiet erleichtern würde und einen höheren Anteil an β -Phase bei Raumtemperatur ergibt.

Die sich ergebenden β -Transus-Temperaturen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Vergleicht man die Temperaturen, die sich bei DSC-Messungen ergeben mit Werten aus der Simulation, so fällt auf, dass die absoluten Werte zwischen 5 K und 37 K voneinander abweichen. Es ist davon auszugehen, dass die Simulationen die reale Situation nur annähernd erfasst. Weiterhin wurde bei der Simulation ein Sauerstoffanteil von 0,2 % in den Legierungen angenommen. Diese eher konservative Annahme (laut Hersteller [45] max. Sauerstoffgehalt in Titan Grad 2: 0,14 %) führt zu einer Erhöhung der β -Transus-Temperatur, da Sauerstoff die α -Phase stabilisiert. Fehler, die durch die Auswertung der DSC-Ergebnisse entstehen, bewegen sich im Bereich von ± 3 K.

Die Reihenfolge der β -Transus-Temperaturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Legierungen ist für beide Methoden jedoch gleich. In beiden Fällen ergibt sich, dass durch

eine Erhöhung des Molybdän- bzw. Eisengehaltes um 1 % die stabilisierende Wirkung auf die β -Phase für Eisen höher ist.

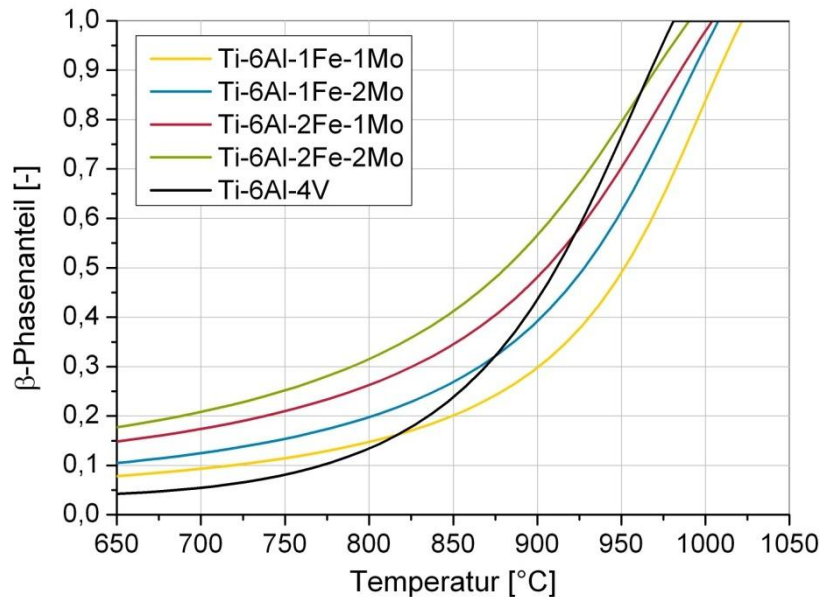


Abbildung 7: ThermoCalc[®]-Simulation des β -Phasenanteils bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht. Gegenüber Fe-Mo stabilisiert V die β -Phase zu etwas niedrigeren Temperaturen hin.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der β -Transus-Temperaturen verschiedener Fe- und Mo-haltiger Legierungen aus ThermoCalc[®]-Simulationen und DSC-Messungen

	β -Transus ThermoCalc [®]	β -Transus DSC
Ti 6Al 1Fe 1Mo	1022°C	1047°C
Ti 6Al 2Fe 1Mo	1004°C	967°C
Ti 6Al 1Fe 2Mo	1008°C	992°C
Ti 6Al 2Fe 2Mo	990°C	951°C
Ti 6Al 4V	981°C	976°C

Für die weitere Legierungsentwicklung wurden die Legierungen Ti 6Al 2Fe 1Mo und Ti 6Al 1Fe 2Mo ausgewählt, da diese hinsichtlich der β -Transus-Temperatur die größten Ähnlichkeiten zur Legierung Ti 6Al 4V aufwiesen. Es wurde in einem nächsten Schritt Lanthan zugefügt um kurzbrechende Späne zu erhalten. Da die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo aufgrund des höheren Eisengehalts kostengünstiger ist, wurde diese Legierung bei der Weiterentwicklung bevorzugt und zusätzlich zu Lanthan verschiedene Mengen an Kupfer zugegeben. Es ergaben sich folgende Legierungsvarianten:

- Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 1,0Cu
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 1,5Cu

Für diese Legierungen wurden die Mikrostruktur, die Härte und das Umformverhalten im Stauchversuch untersucht.

Die Eigenschaften der fünf Legierungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Korngröße wurde nach einer Wärmebehandlung (1070°C / 1h / Ofenabkühlung) ermittelt, da sich die Korngrößen im Gusszustand aufgrund des martensitischen Gefüges nur schlecht vermessen ließen. Die Vickershärte bezieht sich ebenfalls auf den wärmebehandelten Zustand. Für die Legierung mit 1,5% Cu wurde keine Korngröße ermittelt, da sich diese Legierung mit Kroll-Lösung nur schlecht ätzen ließ. Auf eine Härtemessung wurde ebenfalls verzichtet.

Tabelle 3: Eigenschaften verschiedener lanthanhaltiger Legierungen nach Wärmebehandlung 1070°C / 1h / Ofenabkühlung. Verschlechterte Gießbarkeit bei steigendem Cu-Gehalt: bei 1,0 % und 1,5 % Cu wurden nur unvollständige Stangen abgegossen; Lunkergröße und Anzahl der Oberflächenrisse nahm zu. (n.g. - nicht gemessen)

	Korngröße [μm]	Vickershärte [HV 10]	Gießbarkeit
Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La	132	308	+
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La	142	307	+
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu	135	323	O
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 1,0Cu	193	331	-
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 1,5Cu	n.g.	n.g.	--

Für die anschließend durchgeführten Stauchversuche wurden je zwei Messungen bei 950°C, 1000°C und 1050°C vorgenommen. Die Legierung mit 0,5 % Cu wurde zusätzlich noch bei 900°C, 850°C und 800°C untersucht. Für die Legierung mit 1,5 % Cu wurden keine Versuche durchgeführt, da es nicht möglich war, fehlerfreie Proben herzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 und Tabelle 4 dargestellt.

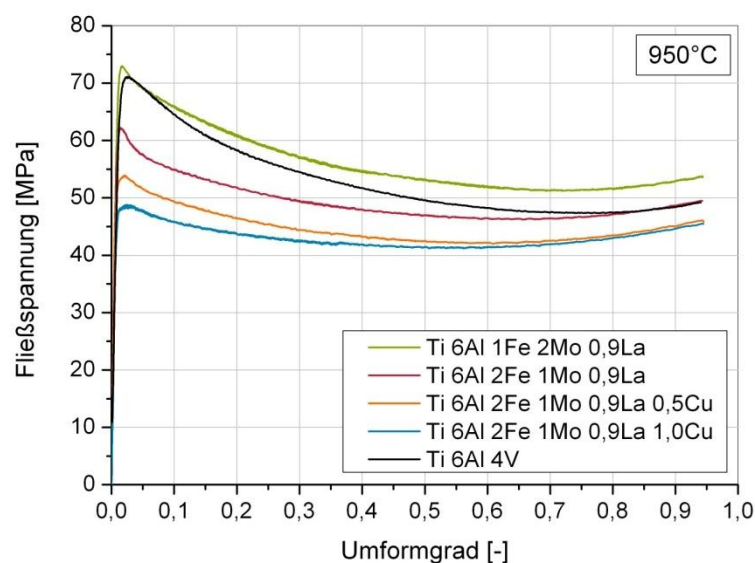


Abbildung 8: Stauchversuche bei 950°C. Steigende β -Phasenanteile bei Erhöhung der Fe- und Cu-Gehalte führen zu erleichterter Umformung.

Tabelle 4: Maximale Fließspannungen im Stauchversuch bei verschiedenen Temperaturen

	Max. Fließspannung [MPa]					
	1050°C	1000°C	950°C	900°C	850°C	800°C
Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La	26	31	73	--	--	--
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La	28	33	62	--	--	--
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu	27	32	54	94*	150*	215*
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 1,0Cu	26	26	49	--	--	--
Ti 6Al 4V	29*	37*	71	168*	239	

* Einzelmessung

Bei 1050°C und 1000°C bestehen die Legierungen vollständig bzw. größtenteils aus β -Phase. Da die kubisch raumzentrierte β -Phase im Gegensatz zur hexagonalen α -Phase eine größere Zahl an Gleitsystemen für die Verformung aufweist, lässt sich diese mit weniger Kraftaufwand umformen [10]. Je höher der Anteil der β -Phase im gesamten Gefüge ist, desto leichter ist die Verformung möglich. Da mit steigender Temperatur das Material einerseits geringere Festigkeiten aufweist und gleichzeitig der Anteil an β -Phase zunimmt, sinken die maximalen Umformkräfte bei steigenden Temperaturen. Betrachtet man die Umformtemperatur von 950°C, so zeigt sich, dass die Legierungen mit 2% Fe leichter verformbar waren als die Referenzlegierung Ti 6Al 4V. Für die Legierung Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La war etwa die gleiche maximale Kraft zur Umformung nötig, wie bei der Standardlegierung Ti 6Al 4V.

Die Bestimmung der β -Phasenanteile mittels Röntgendiffraktometrie ergab für die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La im Gusszustand einen Anteil von 4 bis 6 % β -Phase. Durch eine Wärmebehandlung bei 1050°C / 1h / Luftabkühlung wurde dieser Anteil auf 11 bis 13 % erhöht. Die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu hatte schon im Gusszustand einen β -Phasenanteil von 11%. In der ThermoCalc[®]-Simulation (siehe Abbildung 7, Seite 28) ist ebenfalls zu erkennen, dass die Fe- und Mo-haltigen Legierungen mit sinkenden Temperaturen höhere Anteile an β -Phase aufweisen, was zu einer erleichterten Umformung führen würde. Da die β -Transus-Temperaturen der Simulation im Vergleich zu DSC-Messungen jedoch verschieden waren, könnten die Kurven durchaus zueinander verschoben sein.

Der Austausch von Vanadium durch Eisen und Molybdän hat neben der Kostenersparnis für die Rohstoffe und der geringeren Umformkräfte noch einen weiteren positiven Effekt. Vergleichende Gefügeanalysen der Legierungen Ti 6Al 4V 0,9La und Ti 6Al xFe yMo 0,9La zeigen, dass sich die Lanthanpartikel in der Titanmatrix nicht mehr nur auf den Korngrenzen befinden, sondern auch im Korninnern verteilt sind (siehe Abbildung 9).

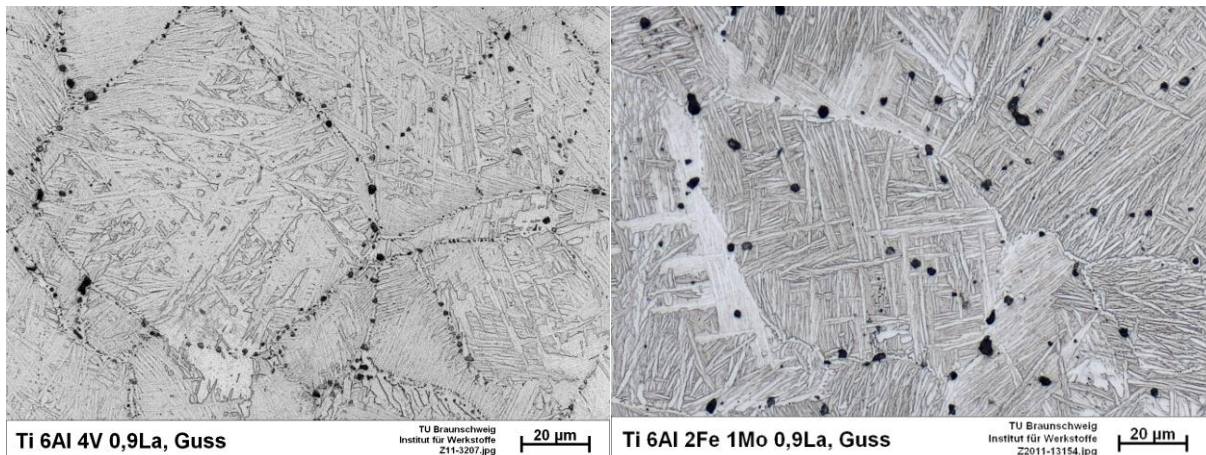


Abbildung 9: Unterschiedliche Partikelverteilung der Legierungen Ti 6Al 4V 0,9La und Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La.

Diese homogenere Verteilung der Partikel könnte die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflussen. Die auf den Korngrenzen aufgereihten Partikel schwächen diese und Risse können entlang der Korngrenzen leicht wachsen. Liegen die Partikel in größeren Abständen zueinander vor, so werden die Korngrenzen weniger stark geschwächt.

Es hat sich gezeigt, dass die homogene Partikelverteilung durch das Legierungselement Eisen hervorgerufen wird. Vergleicht man die Legierungen Ti 6Al 2Fe 0,9La und Ti 6Al 1Mo 0,9La, so zeigt sich, dass die Partikel in der Legierung mit Molybdän auf den Korngrenzen liegen, während die eisenhaltige Legierung eine Partikelverteilung vergleichbar zu Abbildung 9, links aufweist. Es wurde zunächst vermutet, dass Unterschiede in den Atomradien der beteiligten Legierungselemente die homogene Partikelverteilung begünstigen. Während die Lanthanatome im Gitter ca. 28 % größer sind als Titanatome, ist die Löslichkeit von Lanthan in Titan sehr klein. Die Eisenatome hingegen sind ca. 15 % kleiner als Titanatome. Die kleineren Eisenatome könnten daher die Löslichkeit der Lanthanatome im Gitter verbessern. Im späteren Verlauf des Projektes stellte sich heraus, dass diese Theorie nicht richtig ist. In Kapitel 4.3.3 wird auf diese Thematik nochmals eingegangen.

Auf die Bildung der kurzbrechenden Späne hatte die unterschiedliche Verteilung der Partikel keinen Einfluss, da die bei der Zerspanung auftretenden Scherbänder unabhängig von der Mikrostruktur sind [46].

Um die Zielstellung des Projektes zu erfüllen, wurde die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu als die vielversprechendste für weitere Untersuchungen ausgewählt. Die Fließspannung war im Vergleich zu den kupferfreien Varianten nochmal erniedrigt. Ob Kupfer einen positiven Einfluss auf die Duktilität hat, muss noch ermittelt werden. Sie hatte eine β -Transus-Temperatur von 982°C (DSC), was sehr gut mit derjenigen von Ti 6Al 4V übereinstimmt (siehe Tabelle 2). Die Gießbarkeit war mit Kupfer entgegen der ursprünglichen Zielstellung etwas verschlechtert, die Zugabe von Silizium soll dieser Tendenz entgegenwirken. Es wurden zu Ti-FM 0,3% Silizium hinzugefügt. Die Eigenschaften der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS werden im nächsten Kapitel dargestellt.

4.2. Die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS

4.2.1. Gefügeanalyse

Die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS zeigten im Gusszustand ein martensitisches oder fein lamellares Gefüge (siehe Abbildung 10). Teilweise ist ein dünner α -Saum auf den Korngrenzen entstanden. Die Partikel liegen sowohl auf den Korngrenzen als auch im Korninnern. Eine Analyse der Partikeldurchmesser anhand rasterelektronenmikroskopischer Bildern (BSE-Modus) ergab, dass 60% bis 70% der Partikel eine Größe von 1 μm oder kleiner aufwiesen. Etwa 20% bis 30% der Partikel hatten eine Größe zwischen 1 μm und 2 μm . Etwa 10% der Partikel waren zwischen 2 μm und 3 μm groß. Es waren auch einzelne größere Partikel von bis zu 15 μm Größe sichtbar, die sich insbesondere auf den Korngrenzen befanden.

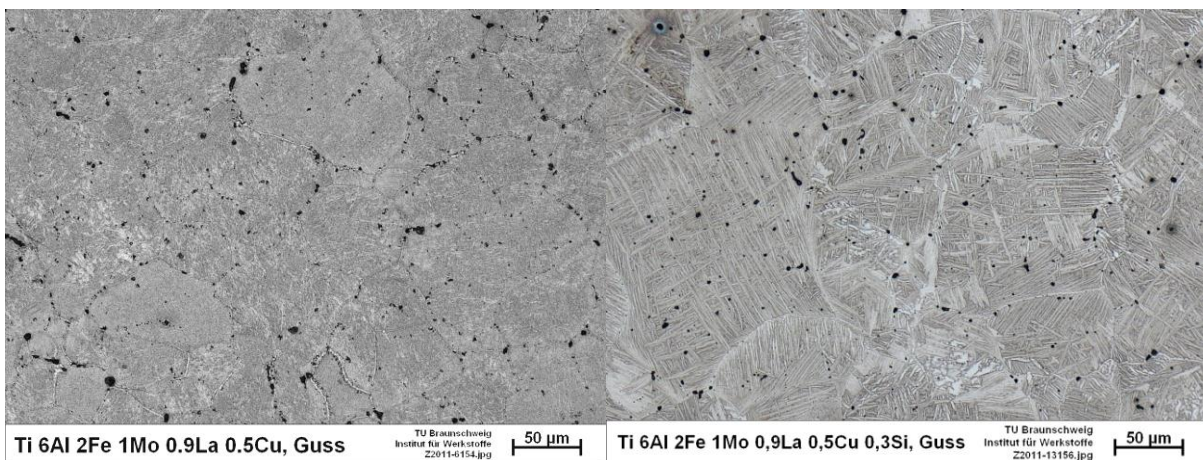


Abbildung 10: Gefüge der Legierungen Ti-FM (links) und Ti-FMS (rechts) im Gusszustand.

Für alle untersuchten lanthanhaltigen Proben gilt, dass an den Rändern der Gussstangen, dort wo die Erstarrung am schnellsten abläuft, mehr kleine Partikel zu finden waren. Besonders in den Zentren der Gussstangen befanden sich einzelne große Partikel, die durch die Anhäufung von Lanthan vor der Erstarrungsfront entstanden sind. Laut [47], ist es auch bei sehr hoher Abkühlgeschwindigkeit nicht möglich, Lanthan vollständig in Titan zu lösen. Das Phasendiagramm Ti-La weist eine Mischungslücke im flüssigen Bereich (Monotektikum) auf. Daher kommt es bei der Anhäufung von Lanthan vor der Erstarrungsfront zu einer Aufspaltung der homogenen Schmelze in eine titanreiche und eine lanthanreiche Schmelze. Die lanthanreiche Schmelze wird in Form von Partikeln von der Titanmatrix umschlossen. Die Partikel erstarren erst bei ca. 900°C.

Im Inneren der Proben fand man häufig kleinere Lunker, in denen zum Teil Dendriten sichtbar waren. Die untersuchten Titanlegierungen haben demnach ein dendritisches Erstarrungsverhalten. Zur Verdeutlichung der Größenverteilung sind in Abbildung 11 REM-Bilder im BSE-Modus zu sehen, die die Partikel im Randbereich und ein Beispiel für extrem große Partikel im Zentrum einer Probe zeigen.

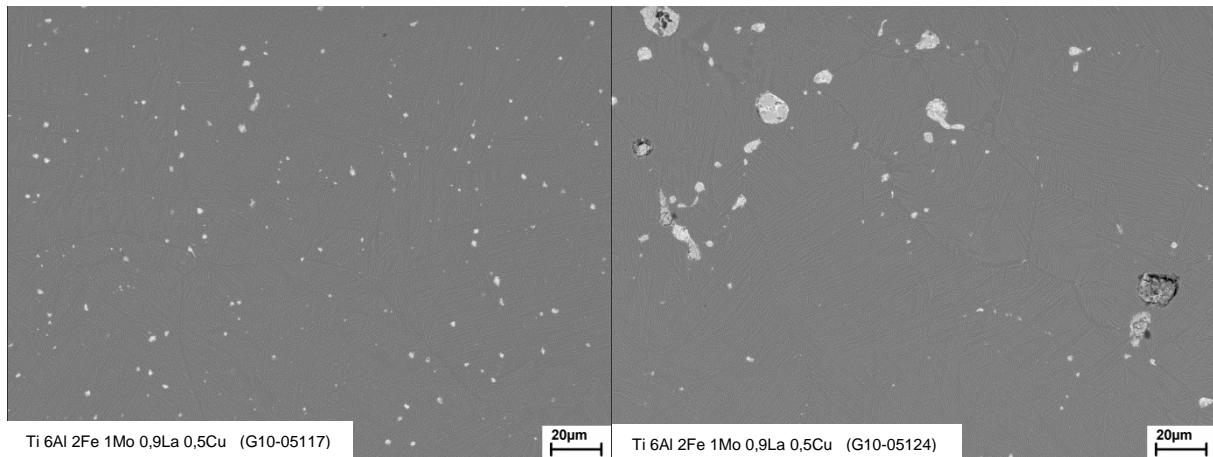


Abbildung 11: Unterschiedliche Größenverteilung der Partikel in der Legierung Ti-FM (Gusszustand) am Rand (links) und im Zentrum (rechts) einer Gussstange, BSE-Bilder.

In Abbildung 12 sind die Gefüge der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS nach einer Lösungsglühbehandlung bei 900°C dargestellt. Es bildete sich im gesamten Gefüge ein α -Saum auf den Korngrenzen und die Lamellen verbreiterten sich. Die Partikelverteilung im Gefüge und ihre Größenverteilung veränderten sich nicht wesentlich.

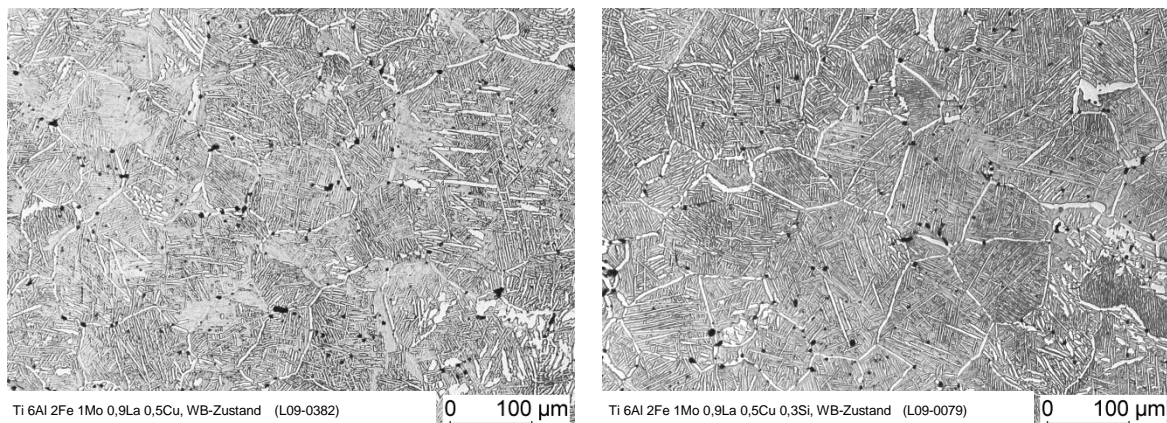


Abbildung 12: Gefüge der Legierungen Ti-FM (links) und Ti-FMS (rechts) nach der Wärmebehandlung 900°C / 1,5h / Luftabkühlung.

Da es zu Problemen bei der Umformung kam, wurde noch eine Lösungsglühbehandlung bei 1100°C eingeführt. Bei dieser Wärmebehandlung wird das Gefüge vollständig in die β -Phase umgewandelt. Beim Abkühlen bildete sich ein feinlamellares $\alpha+\beta$ -Gefüge mit nur wenig α -Phase auf den Korngrenzen. Die Korngrößen haben sich durch die Wärmebehandlungen nur geringfügig vergrößert. In Tabelle 5 sind die Korngrößen der Legierungen aufgeführt.

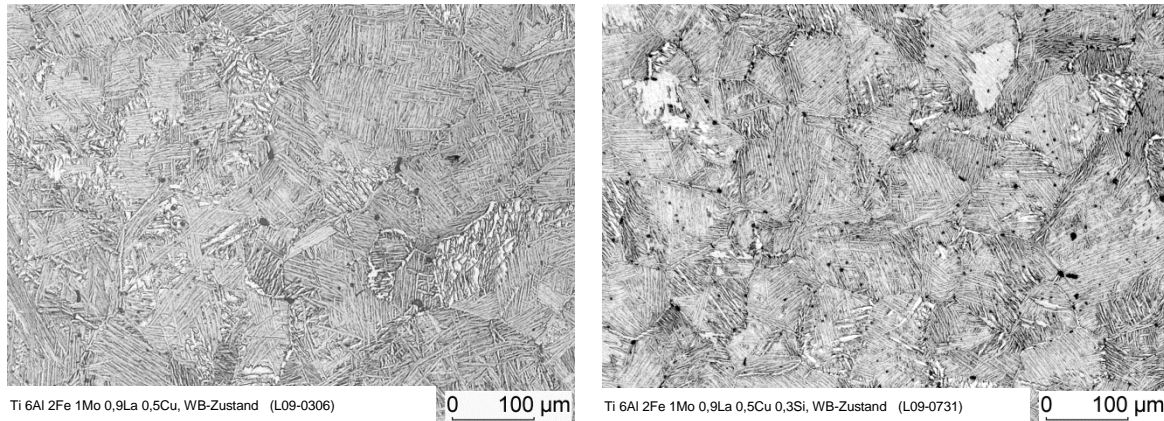


Abbildung 13: Gefüge der Legierungen Ti-FM (links) und Ti-FMS (rechts) nach der Wärmebehandlung 1100°C / 1h / Luftabkühlung.

Tabelle 5: Korngrößen der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS im Gusszustand und nach der Lösungsglühung bei 900°C bzw. 1100°C

	Korngröße [μm]		
	Gusszustand	900°C / 1,5h / AC	1100°C / 1h / AC
Ti-FM Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu	56	69	73
Ti-FMS Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu 0,3Si	62	80	72

4.2.2. Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung

Die Durchstrahlung aller Proben der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS in verschiedenen thermomechanischen Zuständen und einiger Referenzproben konnte problemlos durchgeführt werden. Für die Proben wurden, soweit möglich, die vorhandenen Phasen ermittelt, jedoch aus Zeitgründen auf eine Bestimmung ihrer Phasenanteile verzichtet.

Die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu enthält keine Partikel und dient somit als Referenzlegierung. Es zeigt sich, dass in dieser Legierung lediglich α - und β -Titan auftreten. Betrachtet man die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La, so können α - und β -Lanthan als weitere Phasen ermittelt werden. Die Peakintensitäten sind aufgrund des geringen Anteils an Lanthan im Vergleich zu den Intensitäten der Titanpeaks deutlich geringer, es sind jedoch eindeutige Peaks erkennbar (siehe Abbildung 14, blaue Kurve). Bei der Zugabe von Lanthan tauchen zwei Peaks bei 2,5° und 4,15° auf, die weder Lanthan noch einer anderen Phase zugeordnet werden konnten. Dasselbe Problem bestand schon bei früheren Messungen, bei denen Ti 6Al 4V 0,9La analysiert wurde [48].

In allen kupferhaltigen Legierungen treten zusätzlich zu α - und β -Lanthan kleinere Peaks auf, die jedoch je nach Probe und thermomechanischer Behandlung in ihren Intensitäten variieren. In Abbildung 14 ist dies ebenfalls zu erkennen. Es sind die Beugungsbilder zweier

kupferhaltiger Legierungen dargestellt und man kann für die Legierung mit 0,5% Kupfer (entspricht Ti-FM) kleine Peaks im Bereich von 2,0° bis 2,5° erkennen. Bei erhöhtem Kupfergehalt sind diese Peaks fast verschwunden, stattdessen zeigen sich an anderer Stelle neue Peaks. Exemplarisch ist dies auch in Abbildung 15 zu sehen. Die kleineren Peaks sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Zunächst wurde angenommen, dass die Peaks zur Phase Cu_4La gehören. EDX-Messungen an polierten Schlifften der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS ergaben, dass in vielen Partikeln neben Lanthan auch Kupfer enthalten war.

Abschließend muss festgestellt werden, dass den kleinen Peaks keine Phase eindeutig zugeordnet werden konnte. Es gibt sechs bekannte Phasen im Phasendiagramm von Kupfer und Lanthan. Des Weiteren ergaben Partikelanalysen mittels Elektronenstrahlmikrosonde (durchgeführt bei FSt. 2), dass sowohl Kupfer als auch kleine Mengen Aluminium an den Rändern der Lanthanpartikel in Ti-FM und Ti-FMS zu finden sind. Es sind demnach auch Al-Cu-Verbindungen oder ternäre Verbindungen aus Aluminium, Kupfer und Lanthan denkbar. Da diese Phasen nur zu geringen Anteilen vertreten sind und möglicherweise mehrere nebeneinander vorliegen, war die Synchrotronuntersuchung für die Phasenbestimmung nicht geeignet.

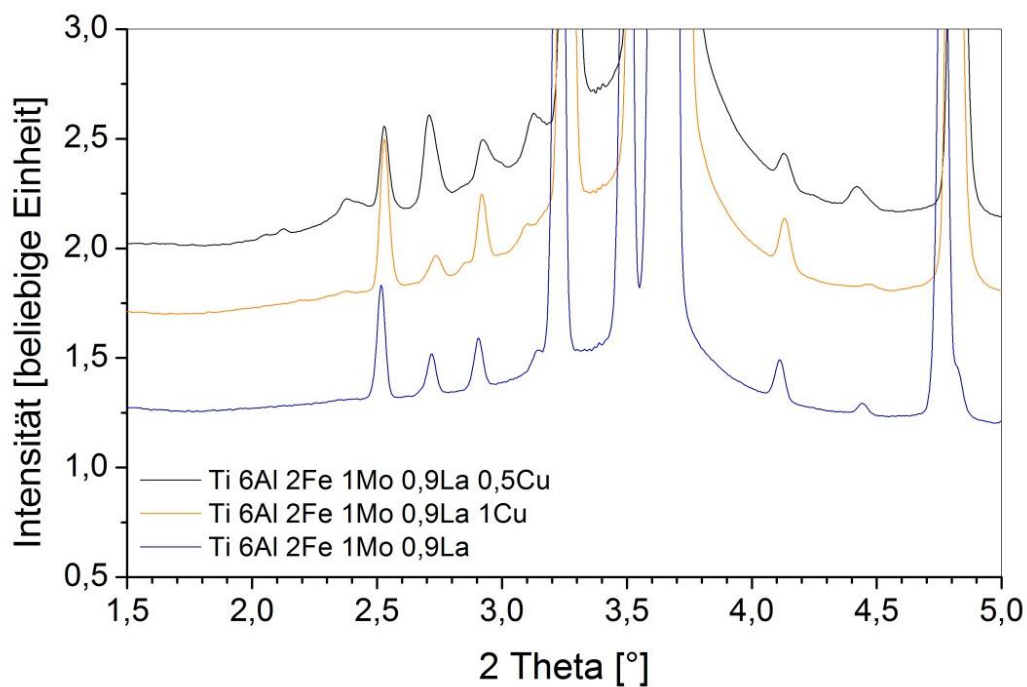


Abbildung 14: Beugungsbilder verschiedener Legierungen im Gusszustand.

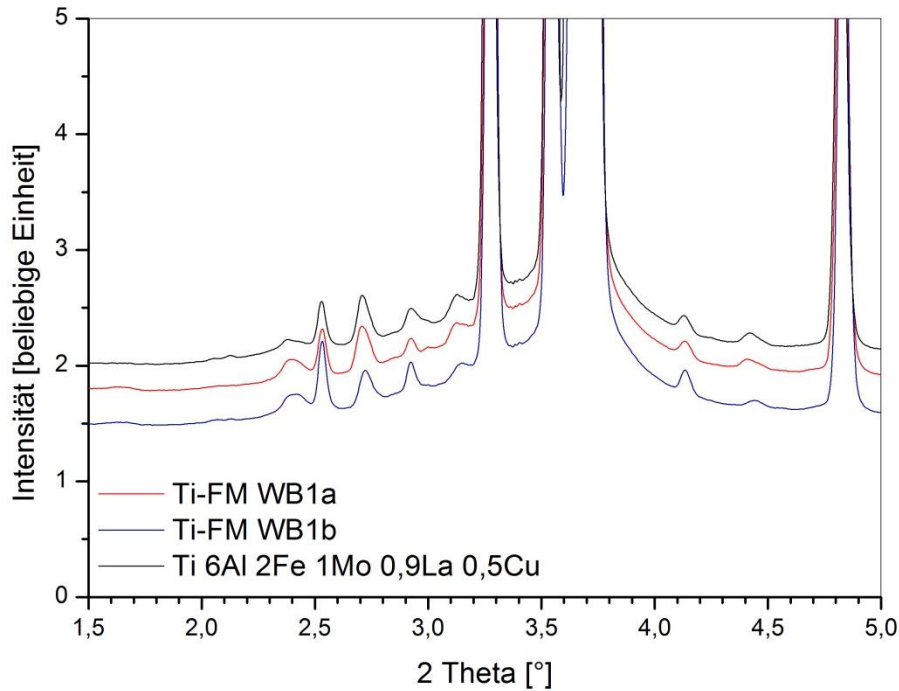


Abbildung 15: Beugungsbilder der Legierung Ti-FM im Gusszustand und nach Wärmebehandlungen.

4.2.3. Umformverhalten im Stauchversuch

Im Stauchversuch wurden die Fließkurven der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS bei Temperaturen zwischen 800°C und 1050°C bestimmt. In Abbildung 16 sind die Fließkurven exemplarisch bei einer Umformtemperatur von 950°C im Vergleich zur Standardlegierung Ti 6Al 4V dargestellt. Beide neu entwickelten Legierungen weisen deutlich geringere Umformkräfte als die Standardlegierung Ti 6Al 4V auf. Bei den niedrigeren Umformtemperaturen zwischen 850°C und 950°C sind die Unterschiede besonders deutlich. Die Unterschiede ergeben sich durch Unterschiede in den β -Phasenanteilen, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Alle gemessenen maximalen Fließspannungen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Übersicht über die maximalen Fließspannungen der Legierungen Ti-FM, Ti-FMS und Ti 6Al 4V bei verschiedenen Umformtemperaturen. (n.g. - nicht gemessen)

	Max. Fließspannung [MPa]					
	1050°C	1000°C	950°C	900°C	850°C	800°C
Ti-FM Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La 0,5Cu	27	32	54	94*	150*	215*
Ti-FMS Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu 0,3Si	28	n.g.	53	n.g.	172	241
Ti 6Al 4V	29	37*	71	168*	239	n.g.

* Einzelmessung

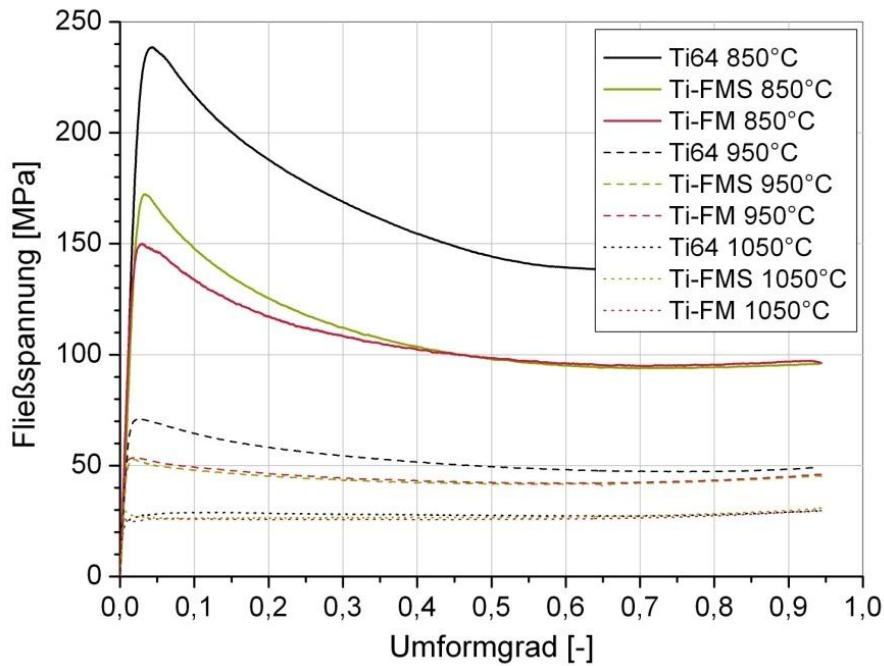


Abbildung 16: Vergleich der Fließkurven von Ti-FM, Ti-FMS und Ti6Al4V bei ausgewählten Temperaturen.

Es ergeben sich ähnliche Fließspannungen für die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS. Bei 850°C und 800°C sind zwar Unterschiede von 22 MPa bzw. 36 MPa zu erkennen, es handelt sich jedoch z.T. nur um Einzelmesswerte. Des Weiteren reißen die Proben bei 800°C auf der Umfangsseite auf, weshalb man hier nicht mehr von einer homogenen Umformung sprechen kann. Zwei rissbehaftete Proben sind in Abbildung 17 gezeigt. Eine fehlerfreie Umformung ist ab einer Temperatur von 850°C möglich.

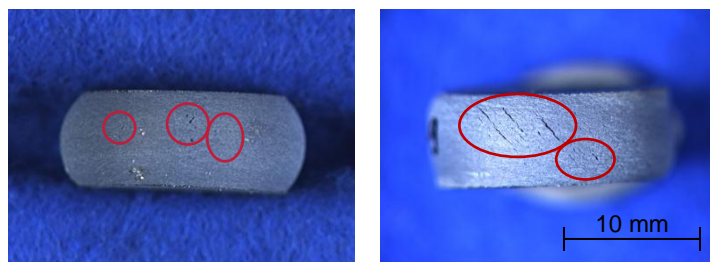


Abbildung 17: Rissbildung an Stauchproben der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS. Die Proben konnten bei 800°C nicht mehr rissfrei umgeformt werden.

4.2.4. Umformverhalten beim Rundkneten

Das Rundkneten der Probenstangen aus Ti-FM und Ti-FMS erwies sich als problematisch. Während der Umformschritte bildeten sich lange, tiefe Risse, die häufig zum Ausschluss der Proben für die Weiterverarbeitung zu Zugproben führten. Teilweise brachen die Stangen, insbesondere am Gewinde, schon nach der ersten oder zweiten Querschnittsreduktion und waren ebenfalls nicht mehr zu verwenden (siehe Abbildung 18).



Abbildung 18: Proben der Legierung Ti-FM, die beim Rundkneten versagten. Probe FM 9 (oben) brach in der Mitte und Probe FM 12 (unten) am Gewinde. Die Umformung war unvollständig und die Proben konnten somit nicht weiter verwendet werden.

Wenn es gelang, die Proben rissfrei auf einen Durchmesser von 10 mm umzuformen, so kam es nach der anschließenden Wärmebehandlung häufig beim Fertigen der Zugproben zu Brüchen. Beim Außenlängsdrehen der Stangen oder dem Gewindeschneiden brachen mehrere Millimeter große Materialstücke aus den Proben aus (siehe Abbildung 19). Die Bruchflächen sind teilweise gelb angelaufen, was auf eine dünne Titanoxidschicht hindeutet, die sich beim Rundkneten und der nachfolgenden Wärmebehandlung gebildet hat. Der Sauerstoff der Luft konnte in die Risse eindringen, die sich durch die gesamte Probe ziehen. Die Untersuchung der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop (REM) ergab, dass die Bruchflächen vollständig von interkristallinen Rissen durchsetzt waren (siehe Abbildung 20). Teilweise waren die Rissflächen relativ glatt und die Kornstruktur nicht mehr zu erkennen. Die Glättung könnte durch die fortschreitende Umformung beim Rundkneten zustande gekommen sein. Außerdem waren die Rissflächen zum Teil mit Oxidschichten belegt. Auf die Rissbildung wird in Kapitel 4.3.1 noch genauer eingegangen.



Abbildung 19: Proben der Legierung Ti-FM, die bei der Fertigung von Zugproben versagten.

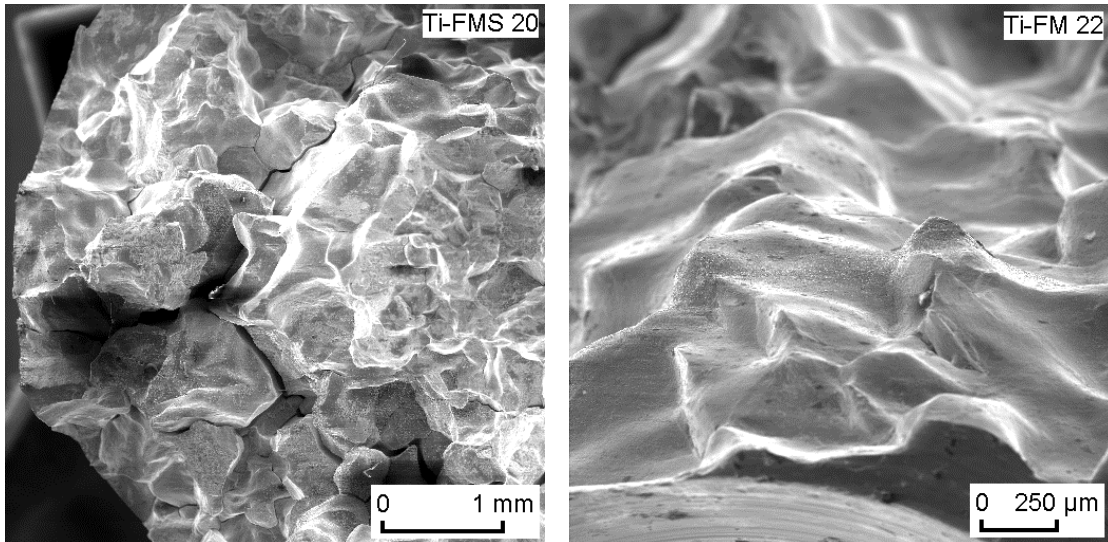


Abbildung 20: Bruchflächen der beim Außenlängsdrehen gebrochenen Proben der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS. Netzartig verzweigte interkristalline Risse (links) und Oberflächen von Lunkern (rechts).

In Tabelle 7 ist die Menge an Ausschuss dargestellt. Für die Legierung Ti-FMS konnten deutlich mehr Zugproben realisiert werden. Der vermutete positive Effekt von Silizium auf die Gießbarkeit ist zu erkennen. Anrisse und Lunker, die schon beim Gießen vermieden werden, können sich im nachfolgenden Umformprozess nicht vergrößern bzw. zu weiteren Anrissen führen.

Tabelle 7: Überblick über Ausschuss und tatsächlich hergestellte Zugproben der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS

	Probenzahl Gesamt	Ausschuss Rundkneten	Probenanzahl	
			Ausschuss Probenfertigung	Zugproben
Ti-FM Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu	22	10	8	4
Ti-FMS Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu 0,3Si	16	2	3	11

4.2.5. Zugversuche

Wie im vorigen Kapitel gezeigt, war es möglich, einzelne Zugproben herzustellen. Die Proben der Legierung Ti-FM versagten jedoch alle während der Feindehnungsmessung. Von den Proben der Legierung Ti-FMS konnten drei Zugversuche durchgeführt werden, es kam aber schon bei geringen Dehnungen von 0,5% bis 2,2% zum Bruch. Die Festigkeiten, die für die Legierung Ti-FMS erreicht wurden, lagen mit 1018-1060 MPa bei vergleichsweise hohen Werten. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Zugversuche der Legierung Ti-FMS. Die geringe Bruchdehnung ist auf Materialfehler zurückzuführen.

	E-Modul [GPa] (Feindehnungsmessung)	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
FMS 4	114	1018	0,5
FMS 5	115	1028	2,2
FMS 9	108	1060	0,7

4.3. Rissbildung und Risswachstum bei thermo-mechanischer Umformung

4.3.1. Problematik und mögliche Ursachen

Da die dynamische Umformung für die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS unerwartet zu großen Problemen führte, wurde im Verlauf des Projektes viel Zeit für die Analyse dieser Problematik verwendet. Zunächst wurde in Betracht gezogen, dass es sich um Heißrisse handelt, die beim Gießen der Legierungen entstehen.

Mit dem in ThermoCalc[®] implementierten Scheil-Modul kann, abweichend von der üblichen Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts, eine schnelle Erstarrung simuliert werden. Dabei wird angenommen, dass aufgrund der hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten im bereits erstarrten Feststoff keine Diffusion stattfindet. Es kommt in der Schmelze zur Anreicherung verschiedener Elemente, was wiederum einen Einfluss auf die Erstarrungstemperatur der Restschmelze hat. Für die Elemente der Legierung Ti-FM ist ihr Einfluss auf das Erstarrungsintervall in

Abbildung 21 dargestellt.

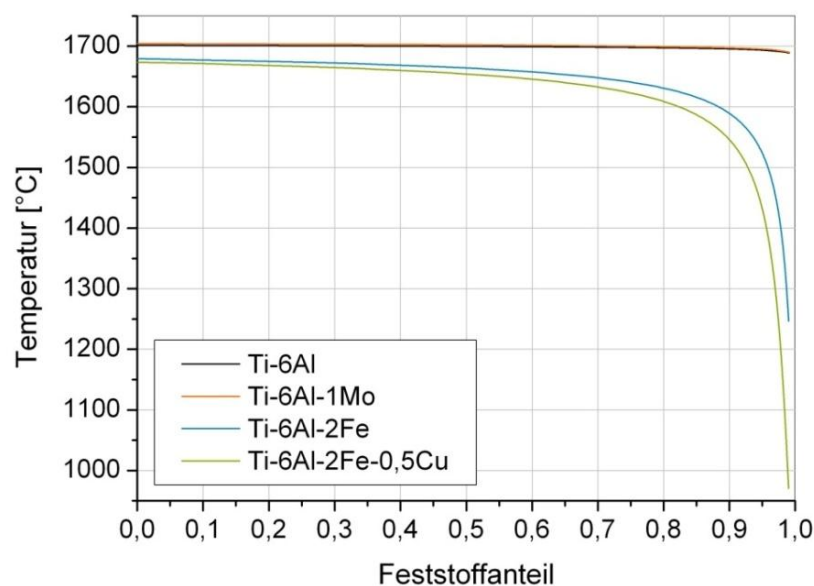


Abbildung 21: ThermoCalc[®]-Simulation der Ungleichgewichtserstarrung für verschiedene Titanlegierungen. Elemente, die das Erstarrungsintervall und damit die Heißrisneigung vergrößern, sind Eisen und Kupfer.

Während Aluminium und Molybdän das Erstarrungsintervall nur geringfügig beeinflussen ($\Delta T = 13..15$ K), haben Eisen und Kupfer einen großen Einfluss darauf. Die fortschreitende Segregation von Eisen und Kupfer in der Schmelze führt zu einer kontinuierlichen Absenkung der Liquidustemperatur der Restschmelze. Die Zugabe von 2% Eisen führt zu einer Vergrößerung des Erstarrungsintervalls auf $\Delta T = 433$ K, während die Kombination von 2% Eisen und 0,5% Kupfer zu $\Delta T = 703$ K führt. Diese Werte sind relativ groß und resultieren in der Seigerung von bis zu 20% Eisen in der Restschmelze. Es wurden mit EDX-Messungen und EPMA-Mappings jedoch keine derart starken Schwankungen in den Gehalten der Legierungselemente gemessen, weil offensichtlich Festkörperdiffusion stattgefunden hat.

Ausgehend von diesen Simulationen wurden Gussexperimente zur Einschätzung der Heißrissneigung verschiedener Titanlegierungen auf Basis von Ti-FM durchgeführt. Diese sind in Kapitel 4.3.2 erläutert.

Des Weiteren wurde nach Alternativen für den Einsatz von Eisen und Kupfer gesucht. Nach einer Recherche wurden Mangan und Chrom für alternative Versuchslegierungen ausgewählt. Die Kriterien für die Auswahl und die Mikrostrukturen der Mn- und Cr-haltigen Legierungen werden in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

Neben der Heißrissbildung kommt eine zweite Ursache für die Rissbildung in Frage. Im Rahmen der Synchrotronuntersuchungen stellte sich heraus, dass die Partikel in den Legierungen Ti-FM und Ti-FMS nicht ausschließlich aus Lanthan bestehen. Dies wurde mit EDX- und EPMA-Messungen bestätigt (siehe Abbildung 70). Durch die Anwesenheit von Kupfer und Aluminium in den Partikeln kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen in den Partikeln. Es wurden an den Partikeln in allen kupferhaltigen Legierungen schon im Gusszustand kleine Anrisse gefunden, die bei der dynamischen Umformung größer wurden. Aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen metallischem Lanthan, Titan und den intermetallischen Phasen kommt es im Zuge der Schrumpfung nach dem Guss zu Spannungen an den Partikeln und zur Anrissbildung. Mikrostrukturbilder der Anrisse sind in Kapitel 4.3.4 dargestellt.

4.3.2. Untersuchung der Heißrissneigung

Die Heißrissneigung wurde für folgende Legierungen untersucht:

- Ti 6Al 4V 0,9La
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu
- Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu (Ti-FM)
- Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La 0,5Cu
- Ti 6Al 1Mo 0,9La 0,5Cu

Von jeder Legierung wurden sechs Stangen hergestellt, davon jeweils drei Stangen mit 10 mm Durchmesser und drei Stangen mit 12 mm Durchmesser. Die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La wurde als Referenzlegierung ausgewählt, da für diese Legierung bekannt

war, dass es keine Probleme hinsichtlich Guss und Umformung gibt. Eine zweite Referenzlegierung war die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu, da diese keine Partikel aufweist. Durch die Legierungselemente Eisen und Kupfer ist eine Heißrissbildung hier aber zu erwarten. Des Weiteren wurde die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La gegossen, die ähnlich zu Ti-FM ist, jedoch kein Kupfer aufweist. Die in Kapitel 4.2.2 besprochene Bildung intermetallischer Phasen mit Kupfer tritt hier nicht auf. Die letzten 2 aufgeführten Legierungen beinhalten Modifikationen der Eisen- und Molybdängehalte. Da Molybdän sich günstig auf die Heißrissneigung auswirkt, wurden die Anteile von Eisen und Molybdän getauscht, was zu einer Legierung mit ähnlichen Eigenschaften wie Ti-FM führt. Weiterhin wurde in der Legierung Ti 6Al 1Mo 0,9La 0,5Cu das Eisen entfernt, da es das Schmelzintervall stark vergrößert.

Die Gussstangen wurden mittels Farbeindringprüfung auf Risse geprüft. Exemplarisch sind in Abbildung 22 vier Stangen dargestellt. Von jeder Stange wurden umlaufend vier Bilder aufgenommen.

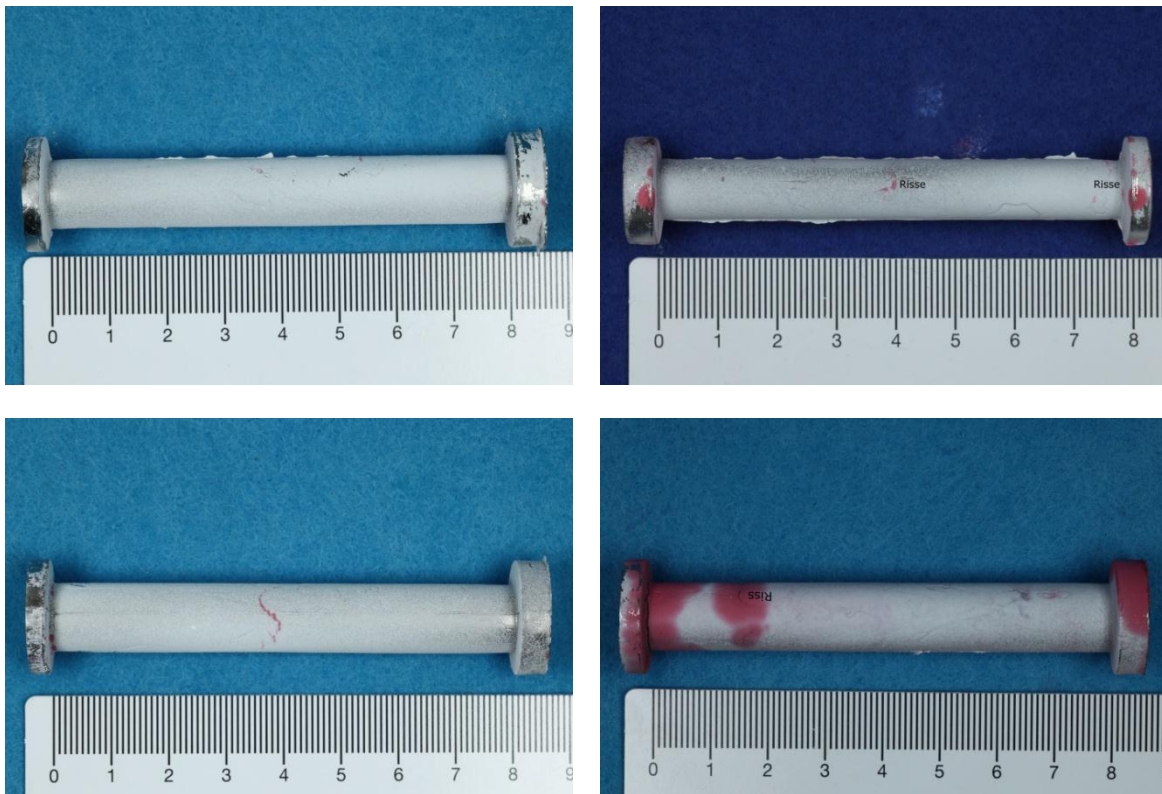


Abbildung 22: Gussstangen nach Farbeindringprüfung. Oben links: Ti 6Al 4V 0,9La; oben rechts: Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La; unten links: Ti-FM; unten rechts: Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La 0,5Cu

Abbildung 22 spiegelt gut die Ergebnisse wider, die sich für alle gegossenen Stangen ergaben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt. Von einem Bruch der Gussstange wird gesprochen, wenn diese an der oberen Kerbe vollständig durchgebrochen war, d.h. die obere Hinterschneidung mit dem Angusstrichter war bei der Entnahme der Stange aus der Gussform schon vom unteren Teil abgetrennt oder ließ sich mit geringer Krafteinwirkung ablösen.

Es gab keine Korrelation der Brüche zu den verschiedenen Durchmesser der Gussformen. Ebenso war es nicht entscheidend, ob eine Stange zu Beginn eines Schmelztages, bei noch kalter Gussform, oder am Ende abgegossen wurde.

Die Referenzlegierung Ti 6Al 4V 0,9La zeigt nur sehr wenige Rissanzeigen. Ähnlich ist es auch bei der Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu, welche keine Partikel aufweist. Es gab hier vereinzelte Rissanzeigen, aber nur eine Rissanzeige befand sich an einer kritischen Stelle an der oberen Kerbe. Die Legierungselemente Eisen und Kupfer scheinen die Gießbarkeit demnach nicht signifikant negativ zu beeinflussen. Für die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La ergaben sich größere Rissanzeigen bis zu einer Länge von ca. 8 mm und viele kleinere Risse. Alle Stangen blieben aber intakt. Der Austausch von Vanadium mit Eisen und Molybdän führt hinsichtlich der Gießbarkeit zu einer Verschlechterung, jedoch ist die Ursache dafür nicht bekannt. Auffällig war das Versagen aller Legierungen, die gleichzeitig die Elemente Kupfer und Lanthan enthalten. Man kann daraus schließen, dass die Rissbildung durch die intermetallischen Phasen verursacht wird. 50% der Proben der Legierung Ti-FM sind beim Abguss gebrochen. Das Versagen der Proben wurde noch gravierender, wenn die Eisengehalte im Vergleich zu Ti-FM auf 1 % reduziert wurden bzw. gar kein Eisen zugegeben wurde. Warum Eisen in diesem Zusammenhang sogar eine förderliche Rolle hat, ließ sich nicht feststellen. Da Eisen das Element ist, welches die homogene Partikelverteilung ermöglicht, liegen bei fehlendem bzw. reduziertem Eisengehalt die Partikel wieder hauptsächlich auf den Korngrenzen. Eventuell fällt dadurch die Risseinleitung leichter als bei der Legierung Ti-FM und es kommt häufiger zum totalen Versagen der Proben. Diese Vermutung ist dennoch widersprüchlich, da im Falle von Ti 6Al 4V 0,9La im Gegensatz zu Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La ebenfalls Partikel vornehmlich auf den Korngrenzen liegen. Hier ist aber von einer Verschlechterung der Gießbarkeit auszugehen.

Tabelle 9: Versagen und Gussfehler nach der Heißrissprüfung. Beschreibung charakteristischer Rissanzeigen nach der Farbeindringprüfung und der Anzahl gebrochener Stangen.

	Bruch	Risscharakteristik nach Farbeindringprüfung
Ti 6Al 4V 0,9La	0/6	kleine Rissanzeigen < 3 mm
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La	0/6	1 Stange: lange umlaufende Risse; einige lange Risse bis zu 8 mm; viele kleine Risse < 3 mm
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,5Cu	0/6	1 Stange: umlaufende Risse 5 mm unter Kerbe; wenige kleine Rissanzeigen < 3 mm; einzelne feine Anzeigen z.T. in den Kerben
Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu (Ti-FM)	3/6	2 Stangen: kleine Risse in Kerben; 1 Stange: Risse < 5 mm in Stangenmitte; Rissanzeigen von ca. 3 mm
Ti 6Al 1Fe 2Mo 0,9La 0,5Cu	5/6	5 Stangen: Bruch an oberer Kerbe; 1 Stange: 1 großer umlaufender Riss (fast durchgebrochen)
Ti 6Al 1Mo 0,9La 0,5Cu	6/6	6 Stangen an oberer Kerbe gebrochen

4.3.3. Alternative Legierungen mit Mangan und Chrom

Im vorangegangenen Kapitel wurde der negative Einfluss von Eisen und Kupfer auf die Heißrissneigung bereits erwähnt. Dennoch soll hier kurz auf die Auswahl alternativer Legierungselemente eingegangen werden, da diese Analyse zeigt, dass außer Eisen bisher kein Element gefunden wurde, welches einen ähnlich positiven Einfluss auf die Partikelverteilung im Gefüge hat.

Zunächst wurden mögliche alternative β -Stabilisatoren X zu Eisen und Kupfer auf verschiedene Kriterien überprüft:

1. Kleines Schmelzintervall der Legierung Ti 6Al nX \rightarrow geringe Heißrissneigung
2. Keine intermetallischen Phasen mit Lanthan oder Titan \rightarrow gute Zerspanbarkeit, Duktilität der Legierung
3. Geringer Rohstoffpreis

Als beste Alternativen ergaben sich die Elemente Chrom und Mangan. Die Eigenschaften sind im Vergleich zu Eisen und Kupfer, sowie auch zu Vanadium und Molybdän in Tabelle 10 dargestellt. Das Erstarrungsintervall wurde mit ThermoCalc[®] an Legierungen Ti 6Al nX simuliert. Die Menge „n“ des zugefügten Elementes orientierte sich am Eisengehalt. Es ist bekannt, dass 2 Gew.-% Eisen (entspricht 1,68 At.-%) eine homogene Partikelverteilung bewirken.

Tabelle 10: Übersicht über die Auswahlkriterien zum Austausch von Fe und Cu in Ti-FM [49, 50]

	rel. Metallradius bzgl. Ti [%]	Erstarrungsintervall [K] Ti 6Al nX		intermetallische Phasen mit Lanthan oder Titan
V	91	n=4	25	Keine
Mo	95	n=3,4	18	Keine
Fe	86	n=2	430	TiFe
Cu	87	n=2	510	Cu_xLa , ($x=1\dots6$), $T_m < 920^\circ\text{C}$
Cr	87	n=2	100	TiCr_2 , $T_m = 1370^\circ\text{C}$
Mn	86	n=2	210	TiMn , $T_m = 950^\circ\text{C}$

Nach der Recherche wurden folgende Legierungen erschmolzen und je 1 Gussstange für metallografische Analysen abgegossen.

- Ti 6Al 2Cr 0,9La / Ti 6Al 3Cr 0,9La
- Ti 6Al 2Mn 0,9La / Ti 6Al 3Mn 0,9La
- Ti 6Al 2Fe 0,9La / Ti 6Al 3Fe 0,9La
- Ti 6Al 2Cu 0,9La

Für diese Versuchslegierungen wurden zunächst 2% Chrom bzw. Mangan verwendet. Die Gefügeanalyse ergab, dass sich die Lanthanpartikel größtenteils auf den Korngrenzen befanden. Wenn sie im Korninnern lagen, so traten sie häufig in Reihen oder Zeilen angeordnet und nicht gleichmäßig verteilt auf (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Eventuell haben sich die Korngrenzen beim Abkühlen nach dem Guss noch verschoben.

Häufig konnte beobachtet werden, dass mehrere Zeilen von Partikeln parallel zueinander lagen. Zwei Beispiele für diese Anordnung der Partikel sind in Abbildung 25 zu sehen. Es ist davon auszugehen, dass sich die Partikel während der Erstarrung der Legierungen sowohl in interdendritischen Bereichen also auch zwischen den sekundären Dendritenarmen anordnen. Besonders gut ist dies im Innern der Gussstangen an Lunkern zu sehen. Es gibt keine Ätzmethode, um bei Titanlegierungen ein dendritisches Gefüge sichtbar zu machen, die Dendriten sind jedoch an den Rändern der Gusslunker zu sehen.

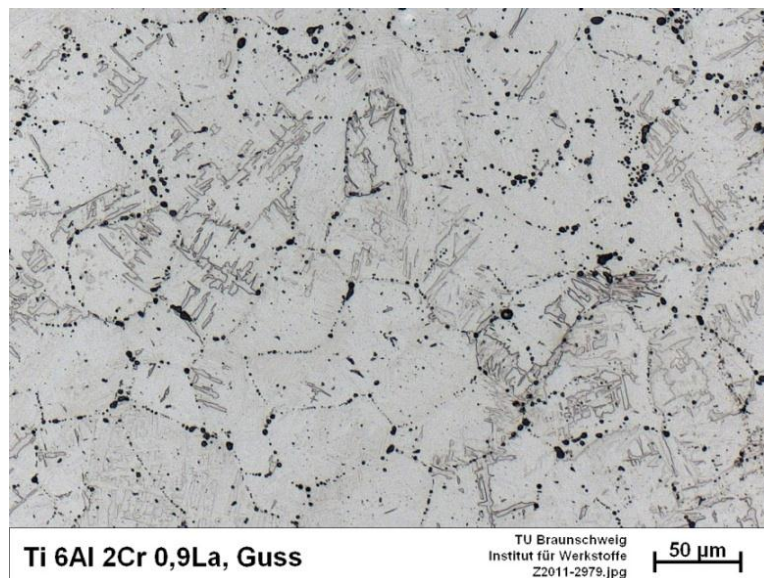


Abbildung 23: Mikrostruktur und Partikelverteilung der Legierung Ti 6Al 2Cr 0,9La im Gusszustand.

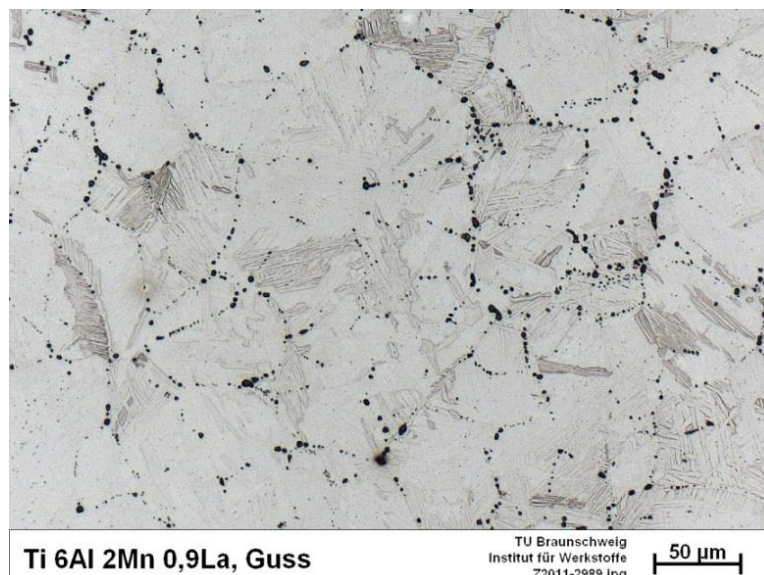


Abbildung 24: Mikrostruktur und Partikelverteilung der Legierung Ti 6Al 2Mn 0,9La im Gusszustand.

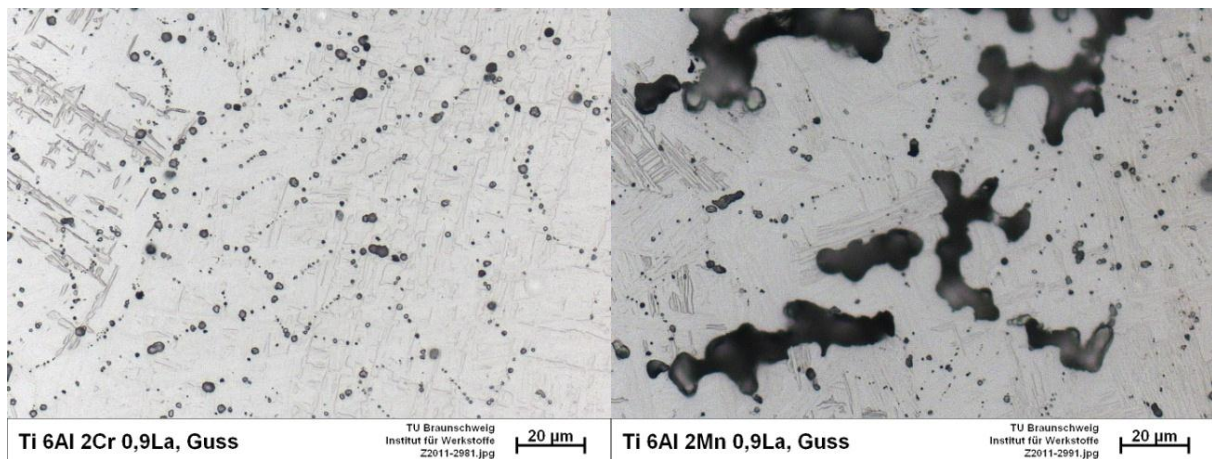


Abbildung 25: Zeilige Anordnung der Lanthanpartikel in den Legierungen Ti 6Al 2Cr 0,9La (links) und Ti 6Al 2Mn 0,9La (rechts).

Für die Vergleichslegierung Ti 6Al 2Fe 0,9La sind die Partikel homogen verteilt (siehe Abbildung 26). Teilweise tritt auch hier eine zeilenartige Anordnung im Korninnern auf.

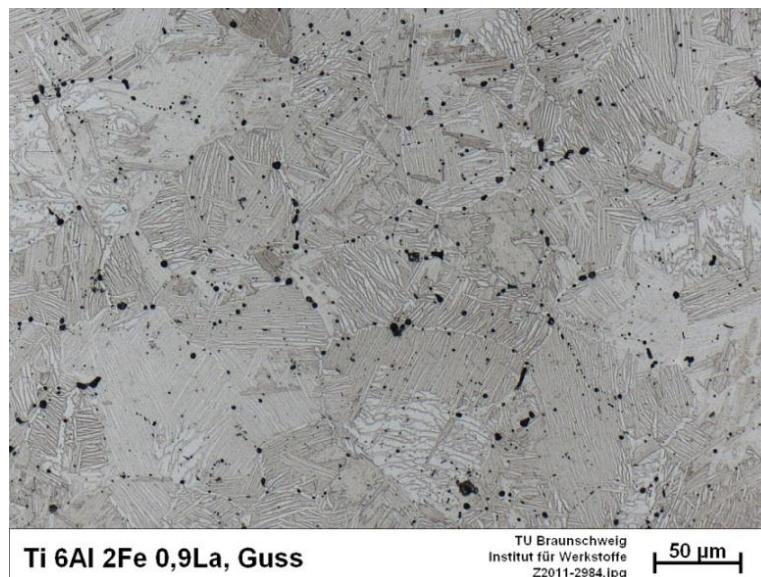


Abbildung 26: Mikrostruktur und Partikelverteilung der Legierung Ti 6Al 2Fe 0,9La im Gusszustand.

Die Vergleichslegierung Ti 6Al 2Cu 0,9La wies eine Partikelverteilung auf, die vergleichbar zu den Legierungen mit Chrom und Mangan war. Es ist davon auszugehen, dass sich auch in dieser kupferhaltigen Legierung intermetallische Phasen bilden.

Nach den Gefügeanalysen der Legierungen mit 2% β -Stabilisatoren wurden zusätzlich Stangen mit 3% β -Stabilisatoren gegossen. Es ergaben sich keine Veränderungen in der Partikelverteilung.

Nach den Ergebnissen der Gefügeanalyse wurden keine weiteren Untersuchungen an mangan- und chromhaltigen Legierungen vorgenommen. Der Metallradius des Legierungselementes Eisen ist nicht (allein) entscheidend für die homogene Partikelverteilung. Möglicherweise verändert Eisen den Verlauf der Erstarrung des Materials, sodass die flüssigen Lanthantropfen direkt in die primären (und sekundären) Dendritenarme

eingebunden werden und nicht in interdendritische Räume geschoben werden [vgl. Kapitel 4.2.1]. Dies lässt sich experimentell nicht ermitteln.

4.3.4. Anrisse an Partikeln

Im Verlauf der Gefügeanalysen an verschiedenen experimentellen Legierungen auf Basis von Ti-FM stellte sich heraus, dass vereinzelt Anrisse an größeren Partikeln schon im Gusszustand auftraten (siehe Abbildung 27 und Abbildung 28). Diese Beobachtung konnte nur für Legierungen gemacht werden, in denen neben Lanthan auch Kupfer enthalten war.

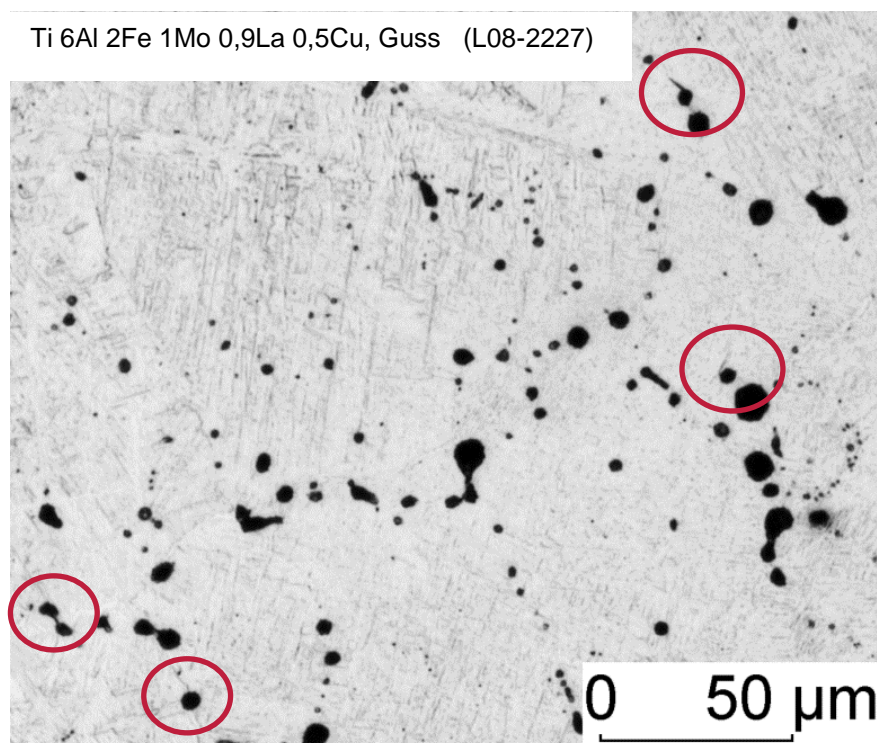


Abbildung 27: Anrisse an Partikeln der Legierungen Ti-FM im Gusszustand. Die Anrisse treten bevorzugt an größeren Partikeln auf und verlaufen entweder entlang der Korngrenzen oder translamellar.

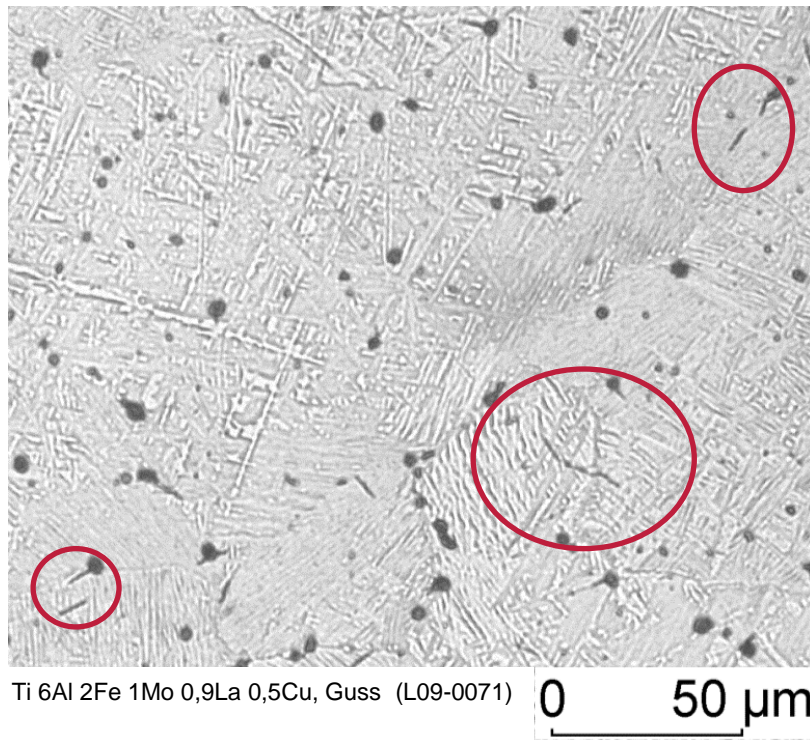


Abbildung 28: Anrisse an Partikeln der Legierung Ti-FMS im Gusszustand. Die Anrisse treten bevorzugt an größeren Partikeln auf und verlaufen entweder entlang der Korngrenzen oder translamellar.

Aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten von Lanthan, Titan und insbesondere intermetallischen Verbindungen, können sich Risse beim Abkühlen der gegossenen Stangen bilden. Die umgebende Matrix zieht sich stärker zusammen als die Partikel, die zum Teil aus intermetallischen Phasen bestehen. Während die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Titan und Lanthan je nach Gitterstruktur und Literaturquelle zwischen $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegen [51, 52] und sich relativ ähnlich sind, können die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der intermetallischen Phasen deutlich kleiner sein. Da nicht genau bekannt ist, welche Phasen vorliegen und für viele Phasen keine Daten über thermische Ausdehnungskoeffizienten vorliegen, kann hier kein Wert angegeben werden.

Im Zuge der Umformung mittels Rundkneten wachsen die Anrisse und verbinden sich zu einem Netzwerk (siehe Abbildung 29). Die dynamische Belastung bei der Umformung sowie die variierenden Probertemperaturen durch Zwischenglühungen im Röhrenofen und dem Abkühlen beim Rundkneten scheinen das Risswachstum besonders zu fördern. Nach der Umformung im Stauchversuch, die bei etwa gleichbleibender Temperatur und gleichförmigem Lasteintrag stattfindet, wurden die Risse nicht beobachtet.

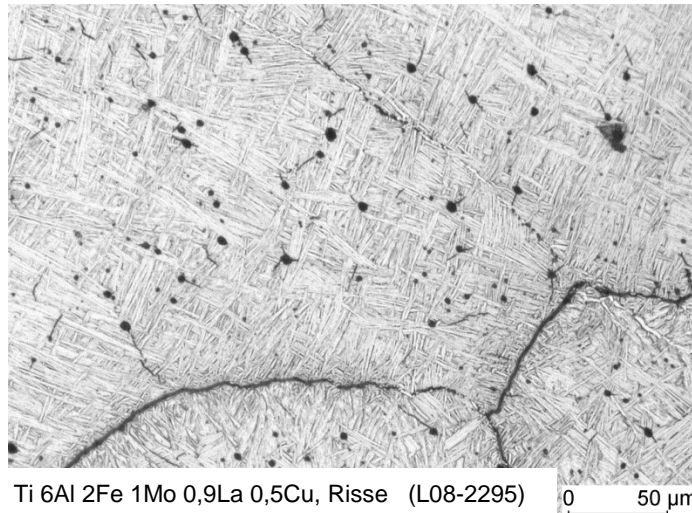


Abbildung 29: Risse und Anrisse in der Legierung Ti-FM nach dem Rundkneten.

4.4. Alternative Legierungen zu Ti-FM und Ti-FMS

Die im Rahmen dieses Projektes entwickelten Legierungen Ti-FM und Ti-FMS sind im Vergleich zu der Legierung Ti 6Al 4V leichter zu zerspanen und dürften durch die Verwendung von Eisen-Molybdän Vorlegierungen aus der Stahlindustrie auch günstiger zu produzieren sein, lassen sich aber nicht in einem Schmiedeprozess umformen bzw. die wenigen Zugproben, die hergestellt werden konnten, zeigen nur eine sehr geringe Bruchdehnung. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wurde während des Projektes eine große Anstrengung darauf verwendet, den Mechanismus zu verstehen, der hinter dem Versagen der Legierungen beim Rundkneten steckt. Eine Neigung der Legierungen zu Heißrissen als Ursache für das Versagen wurde, zumindest als alleiniger Grund, ausgeschlossen. Der Fokus wurde deshalb auf zwei andere Ansätze gerichtet. Es sollten erstens kupferfreie Varianten von Ti-FM und Ti-FMS hergestellt und umgeformt werden, um die Ausscheidung von Partikeln einer intermetallischen Phase zu vermeiden und zweitens die Legierungszusammensetzung verändert werden. Dabei sollten die 6 Gew.-% Aluminium aus Festigkeitsgründen beibehalten werden. Außerdem wurde der Anteil an Lanthan (Zerspanbarkeit) und Eisen (Partikelverteilung) beibehalten. Das Element Niob ist im Titan ein isomorpher β -Stabilisator, welches zum Beispiel in der Legierung Ti 6Al 7Nb verwendet wird, die in ihren Eigenschaften mit Ti 6Al 4V vergleichbar ist. Ähnlich wie Vanadium und Molybdän ist auch technisch reines Niob sehr teuer. Die Herstellung von Vorlegierungen mit Eisen oder Aluminium ist daher ein probates Mittel, um die Kosten von Legierungen zu senken wie in Gesprächen mit Angestellten aus der Stahlbranche bestätigt wurde. Dort werden seit längerer Zeit Ferro-Legierungen in großen Mengen verwendet, um die Kosten zu senken. Der Einsatz dieser Vorlegierungen in Titanlegierungen hat neben den geringeren Kosten den weiteren Vorteil, dass die Schmelzpunktdifferenz zum Titan geringer ist und dadurch die Gefahr von HDI's verringert wird.

Vergleicht man Niob mit Molybdän, so besitzt Niob eine geringere Atomradiendifferenz zum Titan. Dadurch sollte die Mischkristallverfestigung geringer ausfallen, aber die Duktilität erhöht sein. Untersuchungen an der metastabilen β -Legierung Ti 5Al 5Mo 5V 3Cr 0,5Fe (Ti-5553), die am Institut für Werkstoffe durchgeführt wurden, zeigten nach dem Austausch von Molybdän durch Niob ein deutlich verbessertes Umformverhalten [53]. Auf der Basis der Legierung Ti-FM bzw. Ti-FMS wurden Legierungen mit unterschiedlichem Niobgehalt hergestellt und rundgeknetet, um die Umformeigenschaften zu überprüfen.

4.4.1. Kupferfreie Varianten von Ti-FM und Ti-FMS

Die Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La wurde bereits bei der Untersuchung der Heißrissneigung verwendet. Sie weist keine intermetallischen Phasen auf und zeigt keine Anrisse an den Partikeln im Guss- oder wärmebehandeltem Zustand. Nach dem Rundkneten sind allerdings auch bei dieser Legierung große Rissnetzwerke zu finden. In Abbildung 30 ist zu erkennen, dass es sich um interkristalline Risse handelt, bei denen die Rissflächen durch die Sauerstoffaufnahme zum Teil α -casing aufweisen, was darauf hindeutet, dass die Proben beim Rundkneten geschädigt worden sind und anschließend oxidiert sind.



Abbildung 30: Längsschliff der Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La nach dem Rundkneten.

Aus den Proben konnten im Gegensatz zu Ti-FM und Ti-FMS zwar Zugproben gefertigt werden, die Duktilitäten betragen jedoch maximal 4,5%. Vergleicht man Längsschliffe zweier rundgehämmerter Stangen der Legierungen Ti-FM und Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La, so erkennt man Unterschiede in den Rissnetzwerken (siehe Abbildung 31). Während die Risse bei der Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La von außen ausgehend ins Zentrum der Stange wachsen, findet man bei der Legierung Ti-FM im Innern der Probenstange ein dichtes Rissnetzwerk. Betrachtet man den Rand der Probe, so fällt auf, dass die Risse in einem bestimmten Abstand zum Rand hin enden. Die kleinen Partikel am Rand zeigten in keiner Legierung Anrisse nach dem Gießen. Sind also im Randbereich keine Anrisse vorhanden, so stoppt auch das Risswachstum in dieser Zone (siehe Abbildung 32). Im rechten Teil des Bildes ist eine Detailansicht des Gefüges zu erkennen. Es lassen sich längliche Risse an den Partikeln erkennen. Möglicherweise sind auch die Partikel (entlang der Korngrenzen) durch die Umformung verformt und beginnen, sich miteinander zu verbinden.

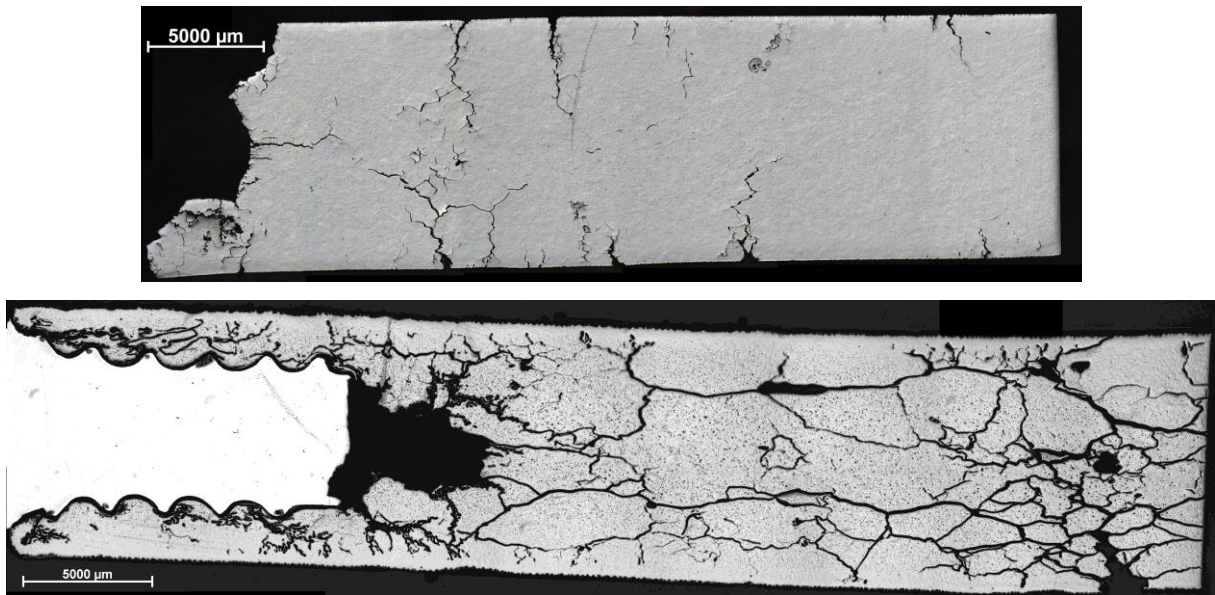


Abbildung 31: Längsschliffe der Legierungen Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La (oben) und Ti-FM (unten) nach dem Rundkneten.

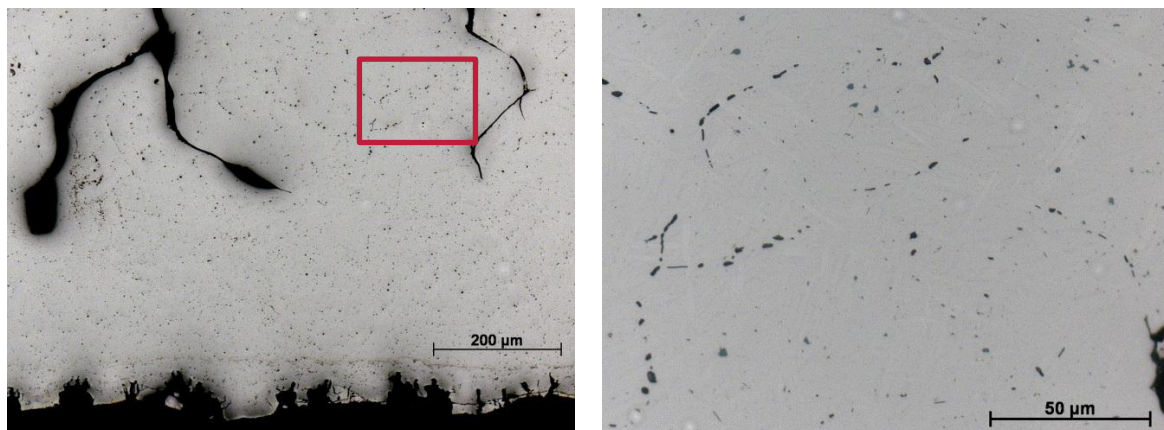


Abbildung 32: Randbereich einer Probe der Legierung Ti-FM nach dem Rundhämmern (Längsschnitt). Das rechte Bild zeigt eine Detailansicht des rot umrandeten Kastens.

Von der Legierung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,3Si (Ti-FMS-Cu) wurden sechs Stangen hergestellt und hinsichtlich ihrer Umformeigenschaft untersucht. Die Zugabe von Silizium führte zu einem guten Gießverhalten. An den Stangen waren keine Anzeichen von Rissen nach dem Gießen erkennbar. Auch die Gefügeuntersuchungen von Proben im Gusszustand und nach der Wärmebehandlung bei 900°C für anderthalb Stunden mit Luftabkühlung zeigten keine Anrisse an den Partikeln. Durch die Wärmebehandlung bildet sich ein breiter α -Saum auf den Korngrenzen aus, die Partikel sind homogen im Gefüge verteilt. Die größeren Partikel befinden sich auf den Korngrenzen, in der Matrix sind die Partikel in der Regel etwas kleiner (siehe Abbildung 34). Mit 3,8 μm ist die durchschnittliche Partikelgröße im Vergleich zur Legierung Ti 6Al 4V 0,9La (3 μm [54]) nur geringfügig größer. Eine getrennte Auswertung zeigt, dass die Partikel in der Matrix eine durchschnittliche Größe von 2,3 μm haben, während die Partikel auf den Korngrenzen auf 5,3 μm kommen und damit der

Unterschied größer ausfällt. Hinzu kommt, dass sich an den Triplepunkten vereinzelt sehr große Partikel gebildet haben, die eine Größe von über 20 μm erreicht haben (siehe Abbildung 33).

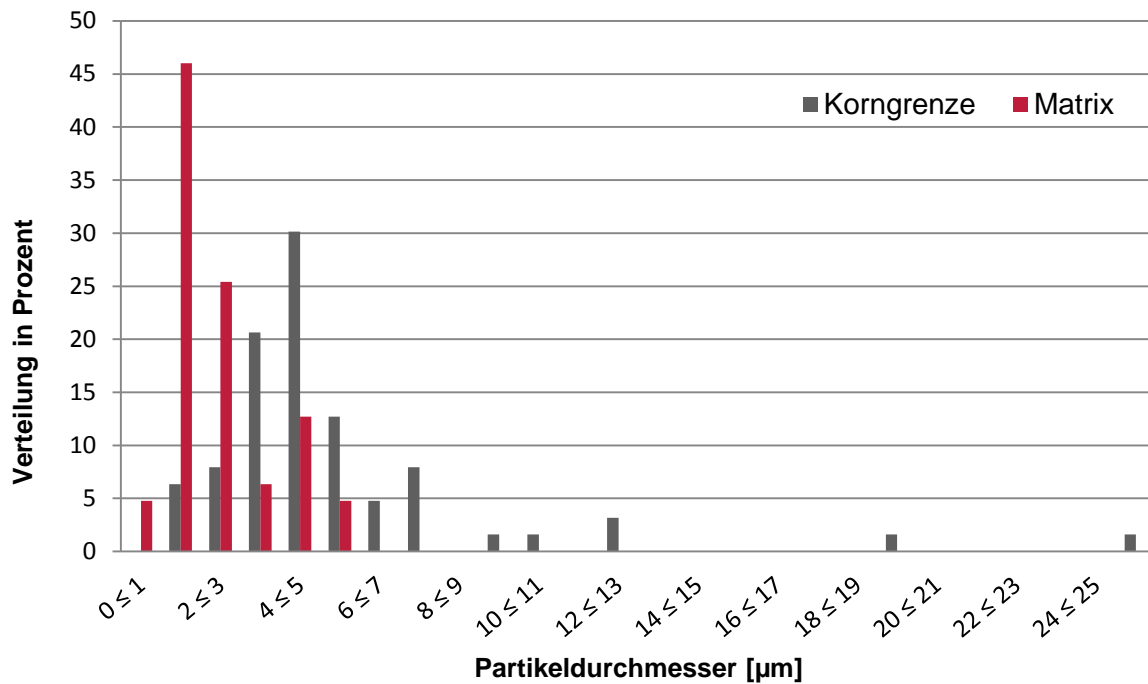


Abbildung 33: Auswertung der Partikelgröße in der Matrix und auf den Korngrenzen für die Legierung Ti-FMS-Cu.

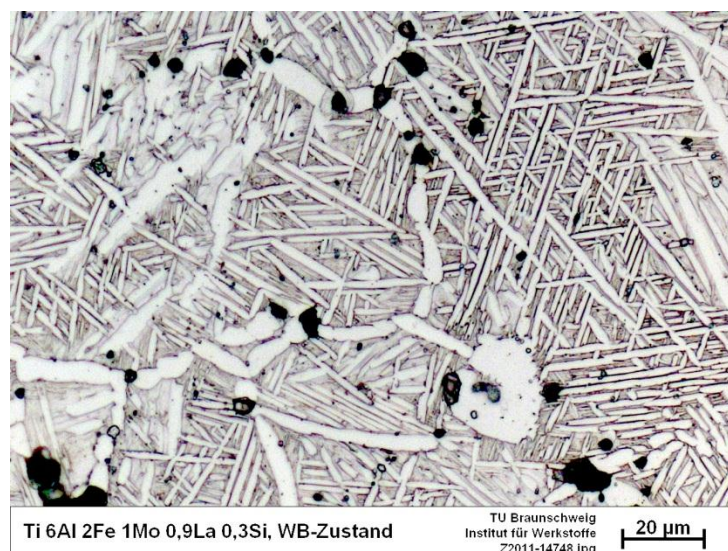


Abbildung 34: Gefüge der Legierung Ti-FMS-Cu nach der Wärmebehandlung 900°C /1,5h/ Luftabkühlung.

Eine der Proben brach beim Rundkneten, die anderen ließen sich vollständig umformen. Bei zwei Proben waren praktisch keine Risse an der Oberfläche erkennbar, bei den restlichen traten Risse am freien Ende und am Gewinde auf, der mittlere Teil war frei von Rissen. Nach einer Wärmebehandlung bei 940°C für eine Stunde mit Luftabkühlung wurden

die Stangen zur Zugprobenfertigung gegeben. Aus den zwei rissfreien Proben konnten Zugproben gefertigt werden, bei den anderen Proben wurden beim Drehen Risse im Probeninneren gefunden. Die Bruchdehnung dieser Legierung war ebenfalls sehr gering. Eine Probe zerbrach bereits bei der Feindehnungsmessung, die zweite besaß eine Bruchdehnung von unter 3%. Eine Untersuchung des Gefüges und der Bruchflächen zeigte, dass auch bei diesen Proben kleinere interkristalline Risse beim Rundkneten entstanden waren, die zum Versagen im Zugversuch geführt haben.

Die Bruchfläche der beim Rundkneten gebrochenen Probe wurde ebenfalls im REM untersucht. Makroskopisch war bereits zu erkennen, dass es sich um einen spröden Bruch handelte und dass die Bruchfläche durch die erhöhte Temperatur beim Bruch stark oxidiert war. Im REM waren am Rand der Probe Kornflächen zu erkennen, auf denen sich vereinzelte Lanthanpartikel befanden. In der Probenmitte gab es einen Bereich, der durch einen durchgehenden Lanthansaum auffiel (siehe Abbildung 35).

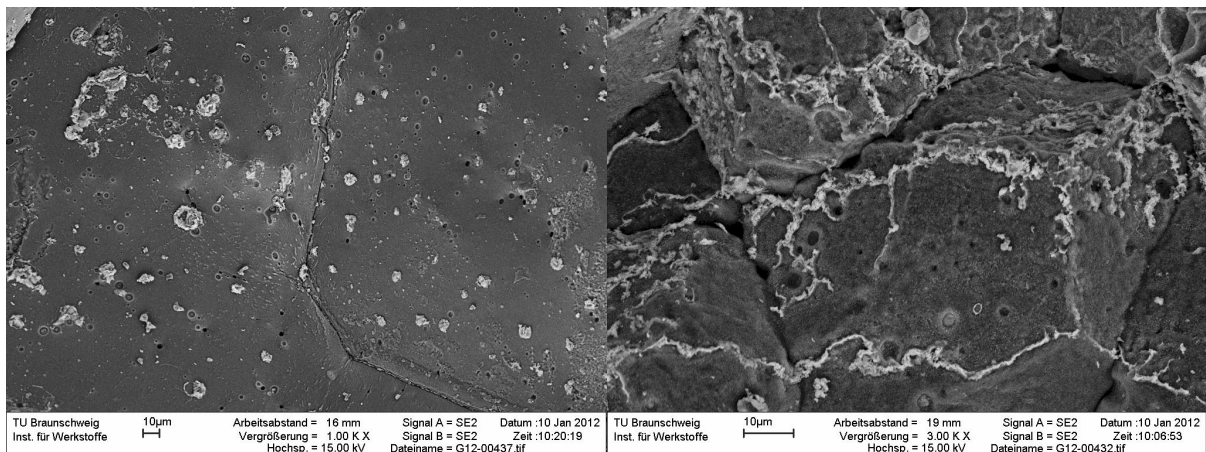


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der beim Rundkneten gebrochenen Probe von Ti-FMS-Cu, links befinden sich einzelne Partikel auf den Körnern, rechts ist ein Saum aus Lanthan zu erkennen.

4.4.2. Austausch von Molybdän durch Niob

Die Wirkung von Niob auf das Umformverhalten sollte schrittweise ermittelt werden. Aus diesem Grund wurden zunächst Legierungen auf Basis von Ti-FM und Ti-FMS hergestellt, bei denen Molybdän durch Niob ersetzt wurde und in einem weiteren Schritt dann Kupfer aus der Legierung entfernt wurde. Da Niob ein etwas schwächerer β -Stabilisator ist, wurde der Anteil mittels ThermoCalc[®] Simulationen angepasst. Hauptkriterium war dabei die β -Transus-Temperatur. Folgende Titanlegierungen wurden hergestellt:

- Ti 6Al 2Fe 2Nb 0,9La 0,5Cu (Ti-FM 2Nb)
- Ti 6Al 2Fe 4Nb 0,9La 0,5Cu (Ti-FM 4Nb)
- Ti 6Al 2Fe 2Nb 0,9La 0,5Cu 0,3Si (Ti-FMS 2Nb)
- Ti 6Al 2Fe 4Nb 0,9La 0,5Cu 0,3Si (Ti-FMS 4Nb)
- Ti 6Al 2Fe 4Nb 0,9La 0,3Si (Ti-FMS-Cu 4Nb)
- Ti 6Al 2Fe 6Nb 0,9La 0,3Si (Ti-FMS-Cu 6Nb)

Bis auf die Legierung Ti-FMS-Cu 6Nb ließen sich alle Legierungen gut gießen. Bei den Gefügeuntersuchungen fanden sich allerdings bei allen Legierungen vermehrt Lunker und zum Teil auch Einschlüsse, die auf unaufgeschmolzenes Material (HDI) schließen lassen. Die Mikrostrukturen ähneln denen der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS. Die Partikel wurden sowohl auf den Korngrenzen als auch in der Matrix ausgeschieden. Die kupferhaltigen Legierungen wiesen die bereits thematisierten Risse an den Partikeln auf. Die durchschnittliche Größe der Partikel auf den Korngrenzen lag bei den kupferhaltigen Varianten bei ungefähr 6 μm und in der Matrix bei ungefähr 3 μm , bei den kupferfreien Legierungen bei ungefähr 3 μm und 2 μm . Auch bei diesen sechs Legierungen wurden einzelne Partikel gefunden, die etwa 20 μm groß waren (siehe Abbildung 36).

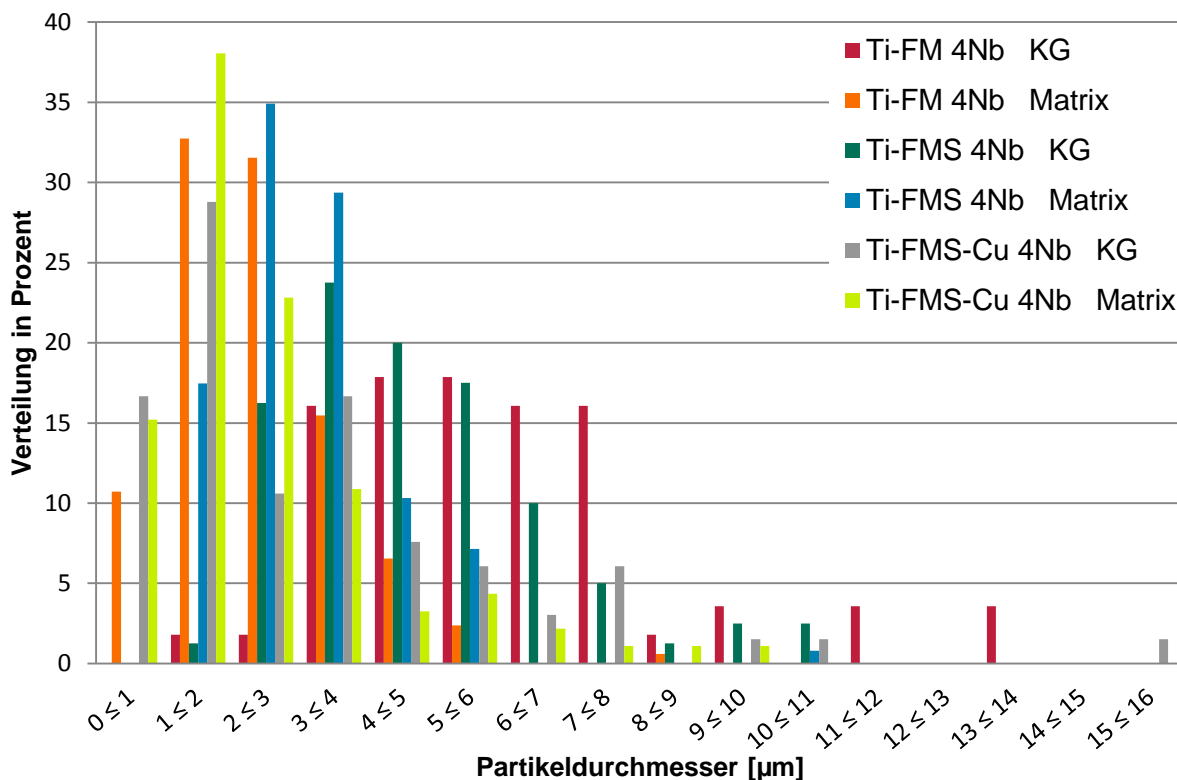


Abbildung 36: Auswertung der Partikelgrößen für die Legierungen mit 4 Gew.-% Niob.

Keine der Legierungen ließ sich gut umformen. Alle Proben zeigten nach dem Rundkneten mehr oder wenige starke Risse und einige der kupferhaltigen Stangen brachen beim Umformen. Von den kupferfreien Legierungen brach keine während des Prozesses. Es ließ sich feststellen, dass mit steigendem Niobgehalt das Umformverhalten der Stangen besser wurde. Während der Zugprobenfertigung wurden bei allen kupferhaltigen Legierungen sowie bei einer Stange der Legierung Ti-FMS-Cu 6Nb ausgeprägte Rissnetzwerke gefunden, so dass aus diesen keine Zugproben hergestellt werden konnten. Die im Zugversuch getesteten Proben zeigten praktisch kein duktilen Verhalten. Die maximale ermittelte Bruchdehnung liegt bei ungefähr zwei Prozent, für die meisten allerdings bei weniger als einem Prozent. Die anschließende Untersuchung der Bruchflächen zeigte auch bei diesen Proben eine Schädigung durch interkristalline Risse im inneren des Materials, einige Bereiche wiesen außerdem Anzeichen von Oxidation auf.

4.4.3. Eisenfreie Legierung

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die eisenhaltigen Legierungen eine homogene Partikelverteilung besitzen. Versuche mit anderen Elementen, die ähnliche Eigenschaften besitzen wie Eisen, zeigten dagegen keine gleichmäßige Verteilung. Die Partikel befanden sich wie bei der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La hauptsächlich auf den Korngrenzen. Außerdem konnte festgestellt werden, dass bei den Legierungen mit Chrom und Mangan sowie bei allen eisenhaltigen Varianten die Partikel größer waren. Dies scheint mit dem vergrößerten Schmelzintervall dieser Legierungen zusammen zu hängen.

Das Rundkneten findet bei ungefähr 1020°C bis 1050°C statt und die Stangen werden vorher auf 1200°C erwärmt. Damit befindet man sich in einem Bereich, der oberhalb der Schmelztemperatur des Lanthans liegt. Die großen Partikel schmelzen auf (siehe Abbildung 35) und vergrößern dabei ihr Volumen. Dies scheint zu einer Trennung des Materials und zur Ausbildung von Rissnetzwerken zu führen, die dann die Diffusion von Sauerstoff ermöglichen und damit zu einer Versprödung des Randbereiches und des Bereiches um die Risse bis hin zur Ausbildung eines α -Cases zu führen. Um diese Vermutung zu überprüfen, sollte eine Legierung hergestellt werden, bei der die Bildung kleiner Partikel erwartet wurde und die zusätzlich eine hohe Duktilität aufweist. Die niobhaltigen Varianten hatten gezeigt, dass das Umformverhalten mit steigendem Anteil etwas besser wurde. Aus diesem Grund wurde die Legierung Ti 6Al 7Nb 0,9La hergestellt. Wie in Kapitel 4.4. bereits angesprochen existiert eine lanthanfreie Legierung mit dieser Zusammensetzung, die ähnliche Eigenschaften besitzt wie die Legierung Ti 6Al 4V. Auf Eisen für eine homogene Verteilung wurde verzichtet, um die Ausbildung großer Partikel zu vermeiden.

Das hergestellte Material wurde zunächst im Gusszustand genauer betrachtet. Die mittlere Korngröße beträgt 50 μm bei einer Standardabweichung von 14 μm . Die Verteilung der Partikel ist wie erwartet inhomogen und die Partikel befinden sich praktisch ausschließlich auf den Korngrenzen. Am Rand wurden vereinzelte Stellen gefunden, wo die Partikel in den interdendritischen Bereichen erstarrt sind. Dort kommt es zu einer Ausscheidung der Partikel innerhalb der Körner (siehe Abbildung 37). Die ermittelte mittlere Partikelgröße beträgt weniger als 2 μm . Keines der gemessenen Partikel war größer als 6 μm (siehe Abbildung 38). Gefüge und Partikelausscheidung sind damit vergleichbar mit der Legierung Ti 6Al 4V 0,9La.



Abbildung 37: Gefügebilder von Ti 6Al 7Nb 0,9La im Gusszustand in der Probenmitte (links) und am Rand (rechts).

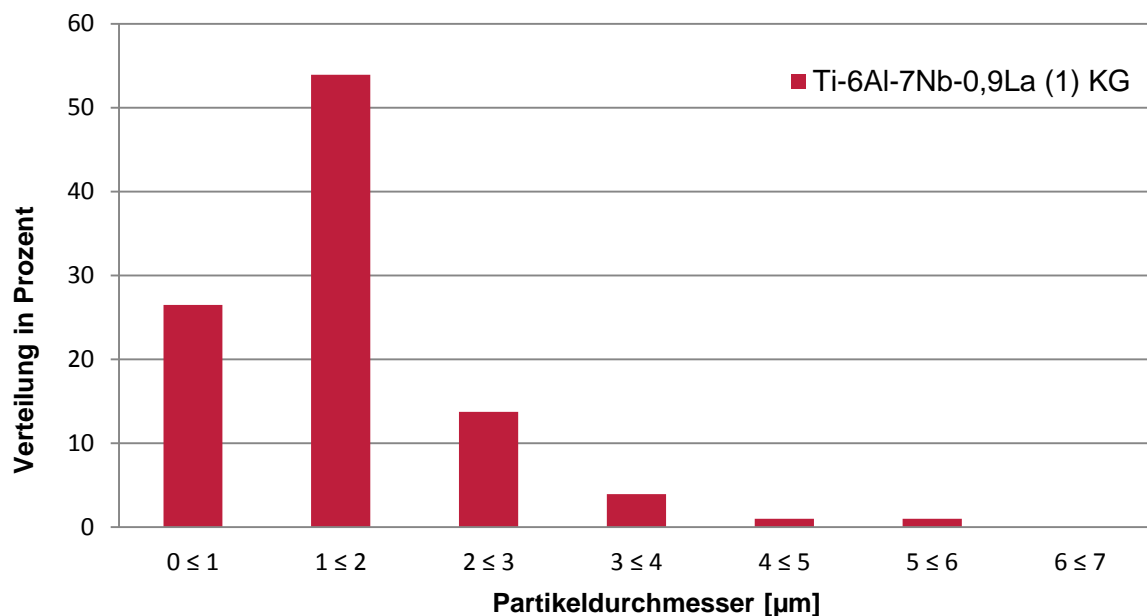


Abbildung 38: Übersicht über die Partikelverteilung der Legierung Ti 6Al 7Nb 0,9La.

Die hergestellten Stangen ließen sich sehr gut Umformen. Bei keiner Probe konnten Risse an der Oberfläche festgestellt werden und aus allen Stangen konnten Zugproben hergestellt werden. Die Zugfestigkeit lag bei maximal 850 MPa und ist damit geringer als bei den Legierungen Ti-FMS oder Ti 6Al 4V 0,9La. Die Bruchdehnung liegt ungefähr zwischen 7,5 und 8,3 Prozent und damit in dem Bereich, der für die Automatenlegierung bei dem im Institut hergestellten Material ermittelt wurde.

4.4.4. Einfluss von Eisen auf die Partikelverteilung und Partikelgröße

Eine erfolgreiche Umformung mit anschließend moderaten Bruchdehnungen im Zugversuch ist bisher nur bei den zwei Legierungen festgestellt worden, bei denen die Partikel fein verteilt auf den Korngrenzen lagen und die Partikel kleiner als ungefähr 10 µm

waren. Durch weitere Legierungselemente sollte im Rahmen dieses Projektes Einfluss auf die Verteilung der Partikel genommen werden. Der dahinter steckende Gedanke war, dass eine homogenere Verteilung zu einer Erhöhung der Duktilität führen könnte, da weniger Partikel die Korngrenzen schwächen. Die vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass Eisen zu einer Ausscheidung der Partikel im Korninneren führt. Der Anteil von 2 Gew.-% führte aber auch zu einem Wachstum der Partikel und dies hat wiederum einen negativen Einfluss auf die Umformbarkeit der Legierungen. Aus diesem Grund sollte der Einfluss von Eisen auf die Größe und die Verteilung der Partikel genauer untersucht werden. Die Frage war, ob es einen Eisenanteil gibt, der eine homogene Verteilung der Partikel bewirkt, ohne dass die Partikel stark vergrößern.

Da die Partikelgrößen für die Legierungen Ti 6Al 4V 0,9La und Ti 6Al 7Nb 0,9La bereits ermittelt wurden und beide Legierungen sich gut umformen lassen, wurden sie als Ausgangslegierungen verwendet. Mittels ThermoCalc[®] wurden Simulationen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Eisengehalte auf das Schmelzintervall zu untersuchen. Für die experimentellen Untersuchungen wurden die Eisengehalte 0,25%, 0,5% und 1% ausgewählt. Bei einem Eisenanteil von 1 Gew.-% beträgt das Schmelzintervall ungefähr 300K und damit etwa 400K weniger als für die Legierung Ti-FM simuliert. Als stark β -stabilisierendes Element hat Eisen einen großen Einfluss auf die β -Transus-Temperatur und den β -Phasenanteil bei Raumtemperatur. Dieser Einfluss wurde bei der Untersuchung der Proben allerdings außer Acht gelassen und der Anteil an Vanadium und Niob nicht an den steigenden Eisenanteil angepasst.

Die Größe und Verteilung der Partikel wurde im Gusszustand und nach der Wärmebehandlung bei 900°C für 1,5 Stunden untersucht. Die Wärmebehandlung zeigte keinen größeren Einfluss auf die Partikel, die maximale Partikelgröße blieb annähernd gleich. Allerdings bildet sich durch die Wärmebehandlung ein gröberes lamellares α -Gefüge aus. Die im Korn ausgeschiedenen Partikel sind zumeist kleiner als 1 μm und befinden sich zwischen den Lamellen. Durch das gröbere Gefüge wurden mit dem Lichtmikroskop weniger Partikel als im Gusszustand gefunden und vermessen. Untersuchungen im REM zeigen aber, dass die feinen Partikel im Korn in großer Zahl vorhanden sind (siehe Abbildung 39). Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die Ergebnisse im Gusszustand aufgeführt.

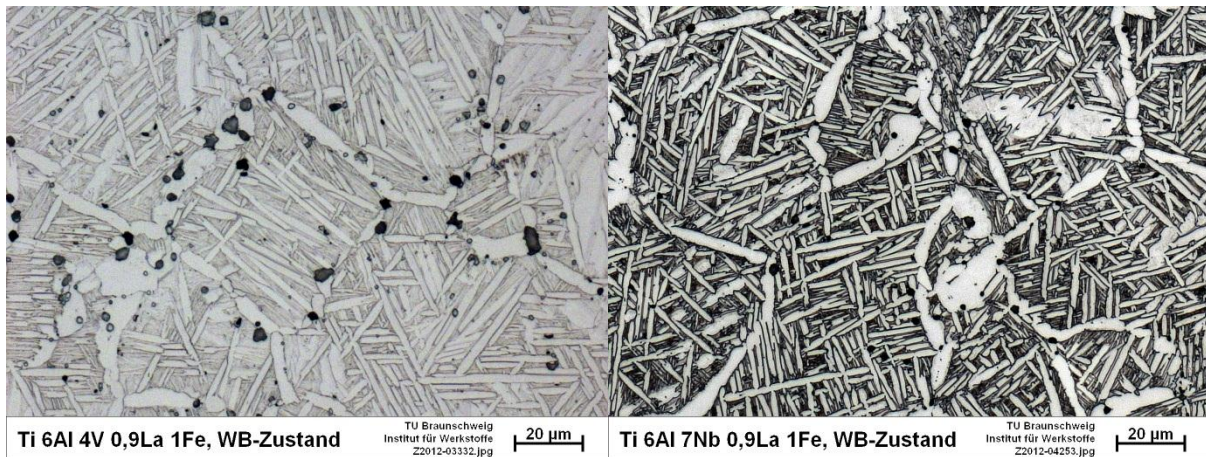


Abbildung 39: Gefügebilder von Ti 6Al 4V 0,9La 1Fe (links) und Ti 6Al 7Nb 0,9La 1Fe (rechts) nach der Wärmebehandlung. Erkennbar sind die breiteren hellen α -Lamellen zwischen denen sich zum Teil sehr kleine Partikel befinden.

Die mittlere Partikelgröße auf den Korngrenzen liegt sowohl bei den vanadiumhaltigen als auch bei den niobhaltigen Legierungen für alle verwendeten Eisengehalte bei 1 bis 2 μm . Mit steigendem Eisengehalt steigt die maximale gemessene Partikelgröße. Bei der Vanadium-Variante beträgt sie für 0,25% Eisen 5,8 μm und steigt auf 9 μm bei 1% Eisen, bei der Niob-Variante beträgt sie für 0,25% Eisen 4,9 μm und für 1% Eisen 8,6 μm . Mit steigendem Eisengehalt steigt auch der Anteil der Partikel, die sich im Korn befinden (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Auswertung der Partikelgröße (Angaben in μm)

	Korngrenze				Matrix			
	\emptyset -Partikelgröße	Standard-abweichung	Maximale Partikelgröße	Partikel-Verteilung	\emptyset -Partikelgröße	Standard-abweichung	Maximale Partikelgröße	Partikel-Verteilung
Ti 6Al 4V 0,9La 0,25Fe	1,3	0,9	5,8	61,3%	0,5	0,4	3,1	38,7%
Ti 6Al 4V 0,9La 0,5Fe	1,5	1,0	7,3	60,5%	0,6	0,4	3,3	39,5%
Ti 6Al 4V 0,9La 1Fe	1,5	1,1	9,0	55,7%	0,6	0,4	3,7	44,3%
Ti 6Al 7Nb 0,9La 0,25Fe	1,4	0,7	4,9	70,4%	1,0	0,5	2,6	29,6%
Ti 6Al 7Nb 0,9La 0,5Fe	1,4	0,7	7,8	66,0%	1,1	0,6	3,8	34,0%
Ti 6Al 7Nb 0,9La 1Fe	1,8	1,4	8,6	61,5%	1,0	0,6	3,8	38,5%

Alle hergestellten Stangen ließen sich vollständig und ohne erkennbare Risse an der Oberfläche umformen. Nach der zweiten Wärmebehandlung bei 940°C für eine Stunde wurden aus allen Stangen Zugproben gefertigt und diese getestet. Dabei kam es zu deutlichen Unterschieden zwischen den Legierungen mit Vanadium und denen mit Niob.

Bei den Vanadium-Varianten lag die Zugfestigkeit zwischen 950 und 1020 MPa. Dabei stieg die Zugfestigkeit mit zunehmendem Eisengehalt an. Dies konnte für die Niob-Varianten ebenfalls beobachtet werden. Die ermittelten Bruchdehnungen lagen zwischen 0,7% und 6,8%. Die Bruchfläche zeigt einen Mischbruch bestehend aus Bereichen, die duktil gebrochen sind, und Bereichen, die spröde nach der Schädigung durch interkristalline Risse gebrochen sind. Eine genauere Untersuchung des Gefüges bei den Zugproben und Proben nach der zweiten Wärmebehandlung ergab, dass es im Randbereich zu einer starken Aufhärtung und Ausbildung eines α -Cases durch die Sauerstoffaufnahme während des Rundknetens gekommen war. Risse haben sich hauptsächlich im Randbereich (siehe Abbildung 40) und nicht in der Probenmitte gebildet, was darauf hin deutet, dass es sich um Randeffekte handelt und weniger um eine Schädigung durch zu große Partikel. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich das Abplatzen der schützenden Zirkonoxidschicht. Bei der Umformung war es zu Problemen mit der Haftung des Zirkonoxids auf den Stangen gekommen. Bereits beim ersten Glühschritt war ein Großteil des Oxids im Röhrenofen abgeplatzt und der Rest hatte sich praktisch vollständig nach dem ersten Umformschritt abgelöst. Dadurch wurde eine erhöhte Sauerstoffaufnahme begünstigt, die zur Schädigung der Stangen führte. Bei der Zugprobe mit der höchsten Bruchdehnung wurden keine Risse auf der Bruchfläche gefunden. Eine Wiederholung der Versuche mit einer besser haftenden Zirkonoxidschicht ist geplant.

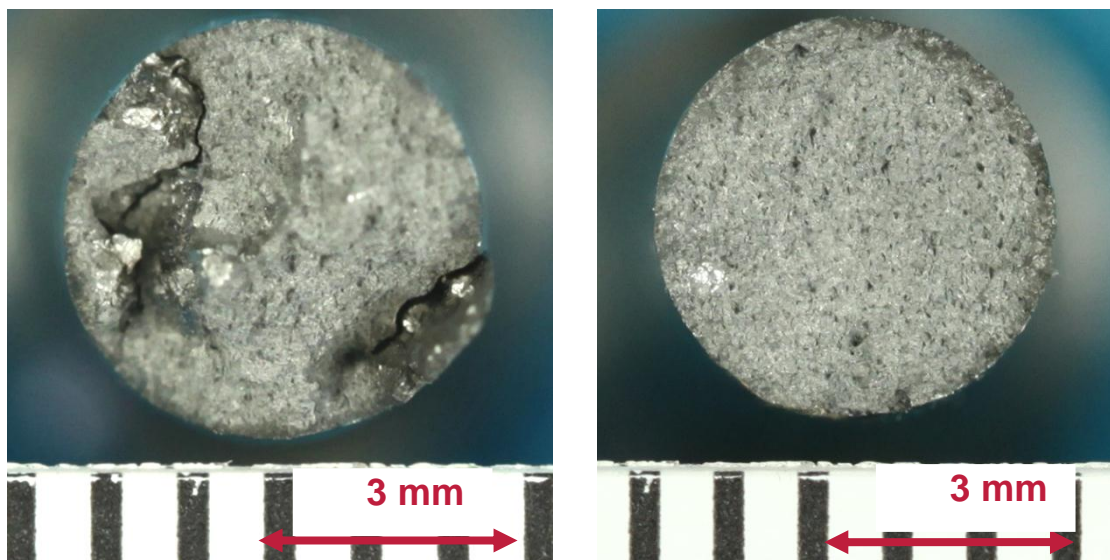


Abbildung 40: Makroaufnahme der Bruchflächen von Ti 6Al 4V 0,9La 1Fe (links) und Ti 6Al 4V 0,9La 0,5Fe (rechts). Im linken Bild sind die Risse in der Nähe des Randes erkennbar. Im Bild rechts sind keine Risse erkennbar. Die Bruchdehnung war bei dieser Probe am höchsten.

Beim Rundkneten der Niob-Varianten wurde ein anderer Binder verwendet, der zu einer besseren Haftung des Zirkonoxids führte. Dies zeigt sich in den Ergebnissen der Zugversuche. Keine der Zugproben versagte vorzeitig. Die Bruchdehnung liegt zwischen 3,1% und 11% und ist damit deutlich besser als bei den Vanadium-Varianten. Die maximale Bruchdehnung von 11% bei einer Probe mit 1% Eisen liegt außerdem oberhalb

der Bruchdehnung der eisenfreien Legierung Ti 6Al 7Nb 0,9La mit 8,3%, was dafür spricht, dass die homogenere Verteilung der Partikel tatsächlich eine Erhöhung der Duktilität bewirkt. Eine genauere Untersuchung der Gefüge und Bruchflächen ergab, dass es auch bei diesen Legierungen vereinzelt zur Bildung kleinerer Risse im Randbereich gekommen ist. Der durch Sauerstoffaufnahme beeinflusste Bereich ist allerdings wesentlich kleiner, es gibt weniger α -Case und der Härteverlauf ist weniger ausgeprägt.

Die Zugfestigkeit steigt auch bei diesen Proben mit zunehmendem Eisengehalt, allerdings liegt sie mit 910 bis 980 MPa unter den Festigkeiten der vanadiumhaltigen Legierungen. Die Ergebnisse des Zugversuchs sind in Abbildung 41 dargestellt. Dabei wurde jeweils die Probe mit maximaler Bruchdehnung ausgewählt.

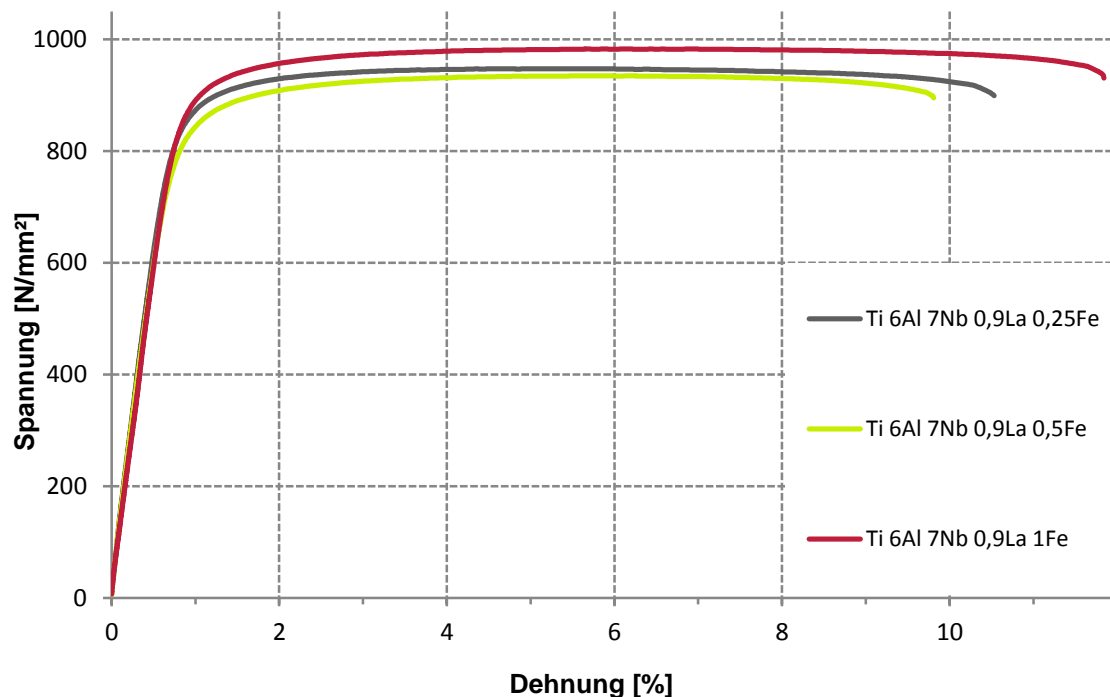


Abbildung 41: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Legierung Ti 6Al 7Nb 0,9La XFe mit 0,25%, 0,5% und 1% Eisen.

4.4.5. Untersuchung der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen des Projektes wurde eine Legierung mit neuer Zusammensetzung erarbeitet. Die Proben mit Niob hatten eine höhere Duktilität, aber die Festigkeit war etwas geringer als bei den vanadiumhaltigen Legierungen, die im vorherigen Kapitel angesprochen wurden. Aus diesem Grund sollte die neue Zusammensetzung sowohl Vanadium als auch Niob enthalten. Da sich die Legierungen mit Niob etwas schwieriger gießen ließen, wurden wie bei der Ti-FMS 0,3 Gew.-% Silizium zulegiert, um so die Gießbarkeit zu verbessern. Silizium hat einen ähnlichen Effekt auf das Schmelzintervall wie Eisen und könnte damit zu einer Vergrößerung der Partikel führen. Die Untersuchungen mit unterschiedlichen Eisengehalten hatten gezeigt, dass ein Eisenanteil

zwischen 0,5% und 1% zu einer homogenen Verteilung der Partikel führt, ohne die Partikel zu stark zu vergrößern. Bei gleichzeitiger Verwendung von Silizium wurde deshalb ein Anteil von 0,7% Eisen gewählt. Eisen und Silizium sind β -stabilisierende Elemente und wirken sich wie Niob und Vanadium auf die β -Transus-Temperatur aus. Mittels ThermoCalc[®] wurden Simulationen durchgeführt, um eine Zusammensetzung zu finden, deren β -Transus-Temperatur vergleichbar mit Ti 6Al 4V ist. Diese Überlegungen führten zu der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si. Außerdem wurde erwogen, die Menge an Lanthan in einem weiteren Schritt von 0,9% auf 0,7% zu verringern.

Die Legierung ließ sich gut gießen. Alle Stangen waren vollständig und während der Gefügeuntersuchung wurden keine Lunker gefunden. Die Lanthanpartikel bewirken ein feinkörniges Gefüge mit einer mittleren Korngröße im Gusszustand von 50 μm (Standardabweichung: 12 μm). Die Partikel sind homogen im Gefüge verteilt. Die mittlere Partikelgröße beträgt auf den Korngrenzen 1,8 μm (Standardabweichung: 1 μm) und in der Matrix 1,5 μm (Standardabweichung: 1 μm). Die maximale Partikelgröße beträgt 7,1 μm . Ungefähr die Hälfte der Partikel befindet sich in der Matrix.

Die hergestellten Proben wurden bei 900°C für anderthalb Stunden gegläht. Nach der Wärmebehandlung waren die α -Lamellen deutlicher ausgeprägt und es hat sich ein α -Saum auf den Korngrenzen gebildet. Die Auswertung der Partikelgröße und -verteilung zeigte keine großen Unterschiede zum Gusszustand.

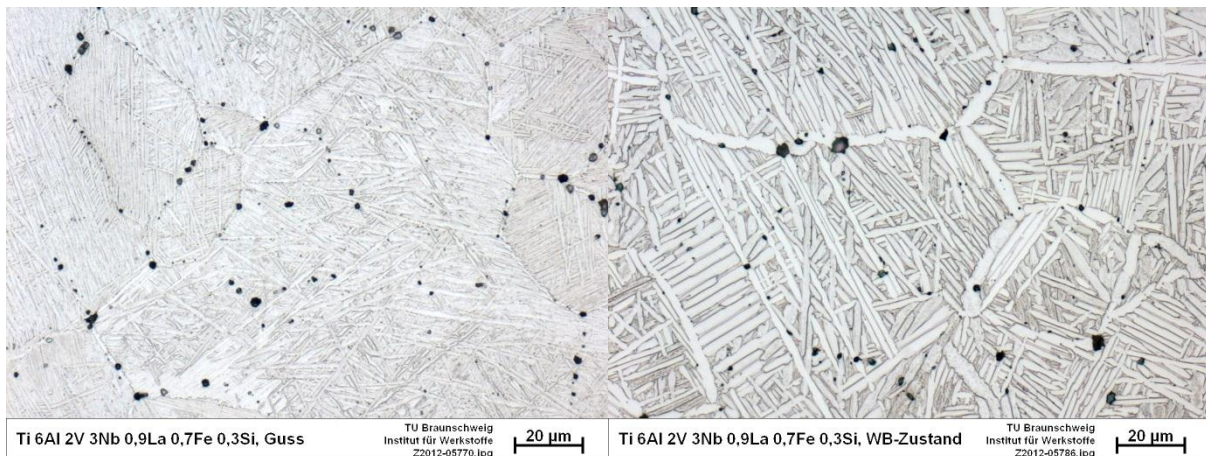


Abbildung 42: Gefügebilder der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si im Gusszustand (links) und nach der ersten Wärmebehandlung (rechts).

Das Rundkneten erfolgte bei den bekannten Temperaturen. Es wurde darauf geachtet, dass die aufgetragene Zirkonoxidschicht gut haftet, um zu vermeiden, dass eine zu starke Sauerstoffaufnahme die Ergebnisse beeinträchtigt. Alle Stangen ließen sich vollständig umformen. Bei keiner Stange wurden Risse an der Oberfläche gefunden und aus allen Stangen konnten Zugproben hergestellt werden.

Die Zugfestigkeit liegt zwischen 960 und 1010 MPa, konnte also im Vergleich zu den Legierungen Ti 6Al 7Nb 0,9La XFe erhöht werden bei gleichbleibend guter Bruchdehnung. Die Bruchdehnung betrug 8,9% und 9,7% (siehe Abbildung 43).

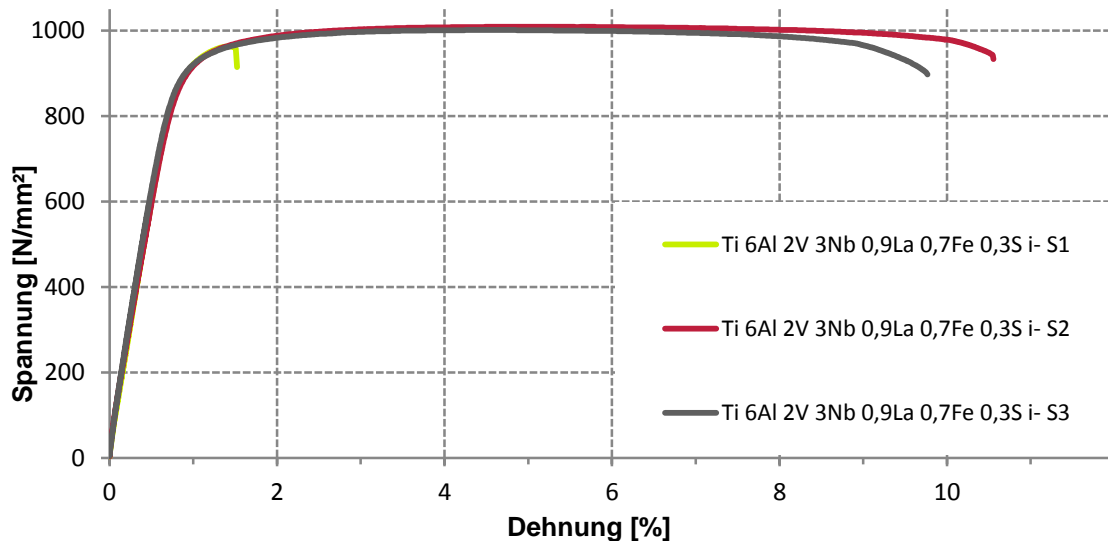


Abbildung 43: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si.

Bei der Untersuchung der Bruchflächen wurden bei der Probe mit der geringsten Bruchdehnung (0,7%) Risse in der Probenmitte gefunden (siehe Abbildung 44), die zu einem teilweise spröden Versagen geführt haben. Die Bruchflächen der anderen Proben wiesen keine Risse auf und zeigten ein duktiler Bruchverhalten.

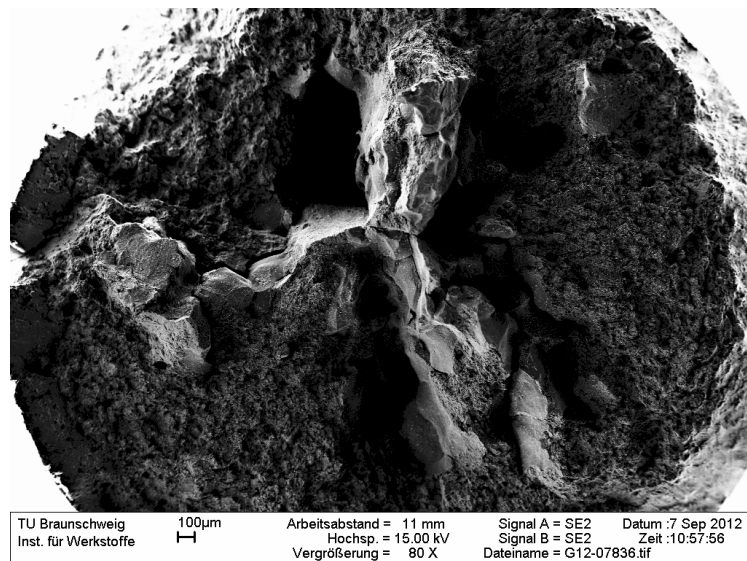


Abbildung 44: REM Aufnahme der Bruchfläche an einer Probe der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si.

Die Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si zeigt sehr vielversprechende Ansätze. Der reduzierte Eisengehalt bewirkt eine homogene Verteilung der Partikel ohne diese stark zu vergrößern. Die Festigkeit ist im Vergleich zur Legierung Ti 6Al 4V bzw. Ti 6Al 4V 0,9La etwas erhöht. Die Bruchdehnung konnte ebenfalls erhöht werden. Die β -Transus-Temperatur wurde bisher nur simuliert, eine DSC Messung steht noch aus. Weitere mechanische Untersuchungen wie zum Beispiel dynamische Belastungen sind in Planung, konnten aber aus zeitlichen Gründen nicht mehr in diesem Bericht berücksichtigt werden.

4.4.6. Legierungsvarianten mit dem seltenen Erdmetall Neodymium

In Kapitel 4.4.3. wurde bereits erwähnt, dass die Schmelztemperatur von Lanthan unterhalb der Glüh- und Umformtemperatur beim Rundkneten liegt und es durch die Ausdehnung großer Lanthanpartikel beim Wechsel des Aggregatzustandes zu Rissen an den Partikeln kommen kann. Dieser Effekt wurde bisher in größerem Maße nur bei den Legierungen beobachtet, die Kupfer und Lanthan enthalten.

Das Aufschmelzen bei Temperaturen um 1000°C wird beim Zerspanen ausgenutzt. Durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Titan kommt es beim Zerspanen lokal zu sehr hohen Temperaturen, die bewirken, dass Lanthan aufschmilzt und so die Adhäsion zwischen den einzelnen Segmentspänen herabsetzt. Das Ergebnis sind die gewünschten kurzbrechenden Späne. Im Rahmen des Projektes wurde untersucht, ob das seltene Erdmetall Neodymium als Ersatz für Lanthan verwendet werden kann. Neodymium besitzt mit 1024°C einen etwa 100K höheren Schmelzpunkt als Lanthan. Der Übergang fest-flüssig liegt im Bereich der Umformtemperatur. Eine Anpassung der verwendeten Temperaturen muss also in Betracht gezogen werden.

In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob die gute Zerspanbarkeit auch mit Neodymium gegeben ist und welche Mengen benötigt werden. Es wurden Legierungen auf Basis Ti 6Al 4V mit unterschiedlichem Anteil an Neodymium hergestellt und die Zerspanbarkeit sowie das Ausscheidungsverhalten von Neodymium untersucht. Auf die Ergebnisse der Zerspanversuche wird in Kapitel 4.5.3. eingegangen.

Es wurden Legierungen mit 0,5%, 0,9%, 1,5% und 2% Neodymium (Angaben in Gewichtsprozent) hergestellt und das Gefüge untersucht. Die Partikel sind durchgehend homogen im Gefüge verteilt. Dabei befinden sich in der Matrix sehr kleine ($< 1 \mu\text{m}$) fein verteilte Partikel und auf den Korngrenzen größere Partikel (mittlere Partikelgröße bei Ti 6Al 4V 0,9Nd liegt bei $1,5 \mu\text{m}$). Die mittlere Partikelgröße nimmt mit steigendem Anteil an Neodymium nur geringfügig zu, allerdings gibt es einzelne sehr große Partikel.

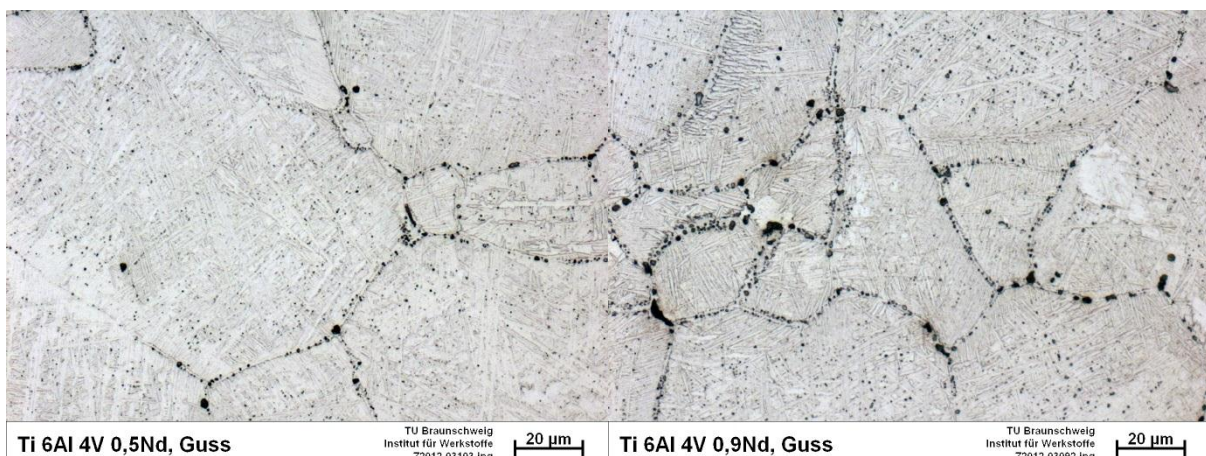


Abbildung 45: Gefüge der Legierungen Ti 6Al 4V 0,5Nd (links) und Ti 6Al 4V 0,9Nd (rechts) im Gusszustand. Die kleinen dunklen Punkte im Gefüge sind fein verteilte Neodymiumpartikel.

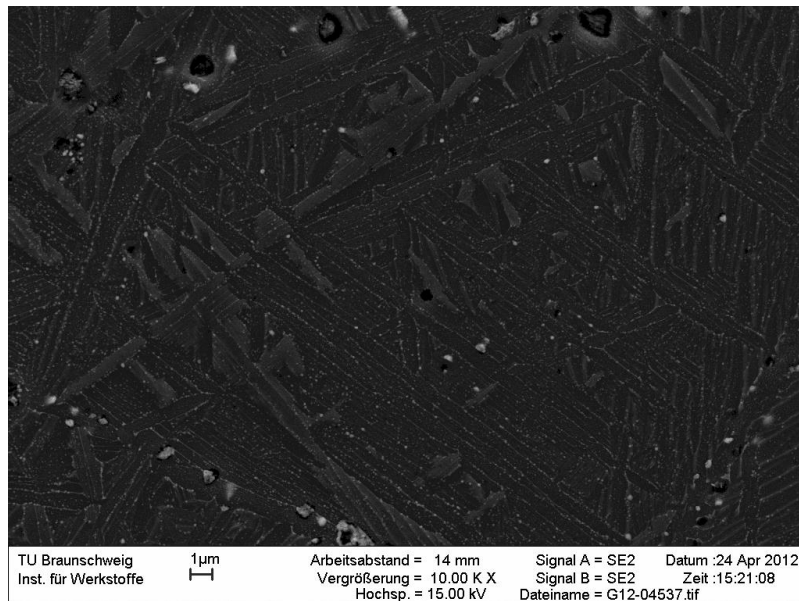


Abbildung 46: REM Aufnahme der Legierung Ti 6Al 4V 0,9Nd im Gusszustand.

Bei der Legierung, die 2% Neodymium enthält, kommt es zudem an einigen Stellen zu einer Nd-Anhäufung, die zu einer breiten, flächigen Belegung der Korngrenzen führt. Diese Legierung wurde im Weiteren für eine erste Untersuchung der korrosiven Eigenschaften von neodymiumhaltigen Legierungen verwendet (siehe Kapitel 4.6.3.).

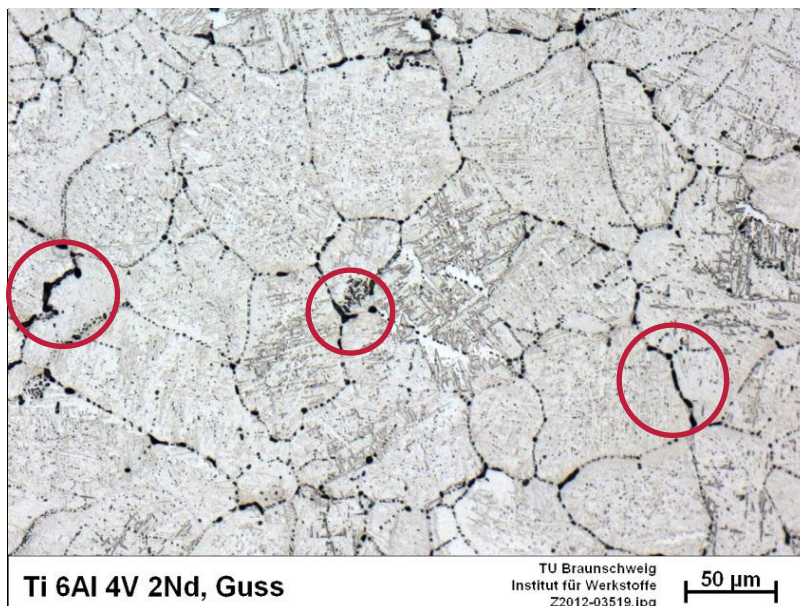


Abbildung 47: Gefüge der Legierung Ti 6Al 4V 2Nd im Gusszustand. Markiert sind Bereiche mit flächiger Ausscheidung von Neodymium.

Die Ergebnisse der Zerspanversuche und der Gefügeuntersuchung führten zu einer Wahl von 0,7% Neodymium für die weiteren Untersuchungen. Eine Legierung mit der Zusammensetzung Ti 6Al 4V 0,7Nd wird zur Zeit am Institut für Werkstoffe näher untersucht.

Des Weiteren wurde eine Legierung mit der Zusammensetzung Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9Nd 0,3Si hergestellt und untersucht. Der Eisenanteil von 2 Gew.-% bewirkt auch bei dieser Legierung eine starke Vergrößerung der Partikel. Die mittlere

Partikelgröße beträgt auf den Korngrenzen maximal 4,5 µm (Standardabweichung 4 µm) und in der Matrix weniger als 1 µm (Standardabweichung 0,5 µm). Vereinzelt wurden Partikel mit einer Größe von maximal 20 µm gemessen.

Die hergestellten Stangen ließen sich alle vollständig umformen. Bei der Herstellung der Zugproben wurden in allen Stangen Risse entdeckt. Die Anordnung der Risse war vergleichbar mit den Rissen bei der Legierung Ti-FMS.

4.5. Zerspanungsverhalten

4.5.1. Zerspanung der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS

Die Untersuchung der Partikel mittels Synchrotronstrahlung (Kapitel 4.3.1.) sowie EDX- und EPMA-Messungen haben gezeigt, dass die Partikel bei diesen Legierungen nicht nur aus reinem Lanthan bestehen, sondern dass sich auch eine intermetallische Phase gebildet hat, die aus Lanthan, Kupfer und Aluminium zusammengesetzt scheint. Die genaue Zusammensetzung ließ sich nicht bestimmen, es lässt sich daher keine Auskunft geben, bei welcher Temperatur die Partikel aufschmelzen. Da bei der Zerspanung der Legierungen kurzbrechende Späne entstanden sind (siehe Abbildung 48), liegt die Vermutung nahe, dass sich der Schmelzpunkt der intermetallischen Phase unterhalb der beim Zerspanen auftretenden Temperaturen befindet. Eine andere Erklärung war, dass die intermetallische Phase versprödet und dadurch die einzelnen Segmente auseinander brechen.

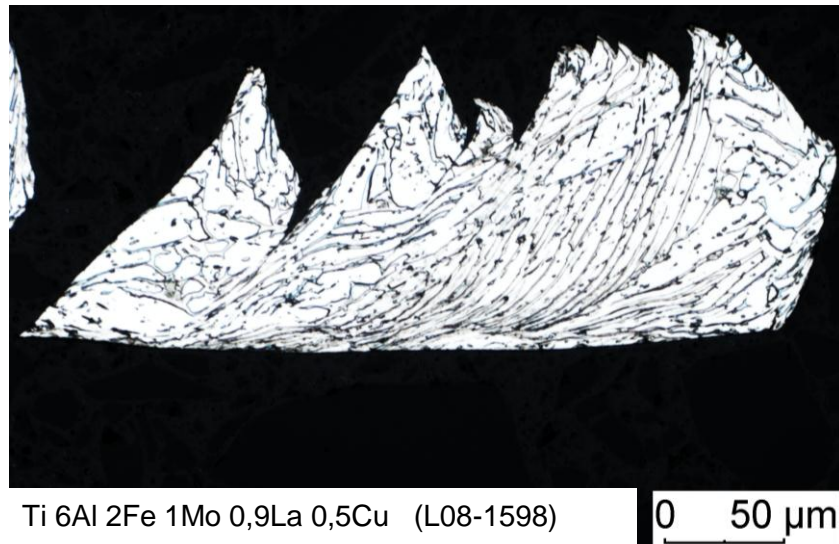


Abbildung 48: Lichtmikroskopische Aufnahme eines präparierten Spans der Legierung Ti-FM. Die einzelnen Segmente des Spans sind deutlich erkennbar.

4.5.2. Zerspanung der Legierungen mit reinen Lanthanpartikeln

Die Legierungen mit Lanthan aber ohne Kupfer wurden im REM untersucht. Bei keiner Legierung scheint es zur Ausbildung intermetallischer Phasen mit einem der anderen

Legierungselemente gekommen zu sein. EDX-Analysen der Partikel ergaben hauptsächlich eine Zusammensetzung aus Lanthan und Sauerstoff. Der Sauerstoffanteil lässt sich durch die hohe Affinität von Lanthan zum Sauerstoff erklären. Das Lanthan an der Oberfläche oxidiert während der Präparation.

Während der Zerspantung bildeten sich bei allen Legierungen mit einem Anteil von 0,9% Lanthan kurzbrechende Späne, die zwischen den Fingern zu einem feinen Pulver zerrieben werden können.



Abbildung 49: Aufnahmen der Späne der Legierungen Ti 6Al 4V 0,9La 0,25Fe (links) und Ti 6Al 7Nb 0,9La 0,25Fe (rechts). Zerspant wurde mit einer neuen Hartmetallschneidplatte mit einer Schnittgeschwindigkeit von 60 m/min, einer Schnitttiefe von 0,5 mm und einem Vorschub von 0,1 mm.

4.5.3. Zerspantung von Legierungen mit Neodymium

Die genauen beim Zerspangen von Titan auftretenden Temperaturen sind nicht bekannt. Aus diesem Grund war nicht absehbar, ob die Zugabe von Neodymium mit einem im Vergleich zu Lanthan 100K höherem Schmelzpunkt zu einem verbesserten Zerspangverhalten führt. Es wurden Legierungen von Ti 6Al 4V mit 0,5%, 0,9%, 1,5% und 2% Neodymium hergestellt und bei verschiedenen Schnittgeschwindigkeiten außen längs gedreht. Die Schnitttiefe betrug 0,5 mm und der Vorschub 0,1 mm.

Die Legierung mit 0,5% Neodymium bildete beim Zerspangen lange Wirrspäne, die sich zum Teil um die Stange gewickelt haben. Mit steigendem Anteil an Neodymium wurde die Zerspangbarkeit besser. Die Späne der Legierung mit 0,9% waren vergleichbar mit den Spänen bei Ti 6Al 4V 0,9La. Ab 1,5% Neodymium wurden die Späne sehr fein und zerfielen in der Hand weiter zu kleinen Segmentblöcken. Um die Ausscheidung größerer Partikel zu vermeiden, wurde der Anteil des Erdmetalls auf 0,7% reduziert und die Zerspangbarkeit untersucht. Auch bei diesem Gehalt an Neodymium entstanden kurzbrechende Späne.

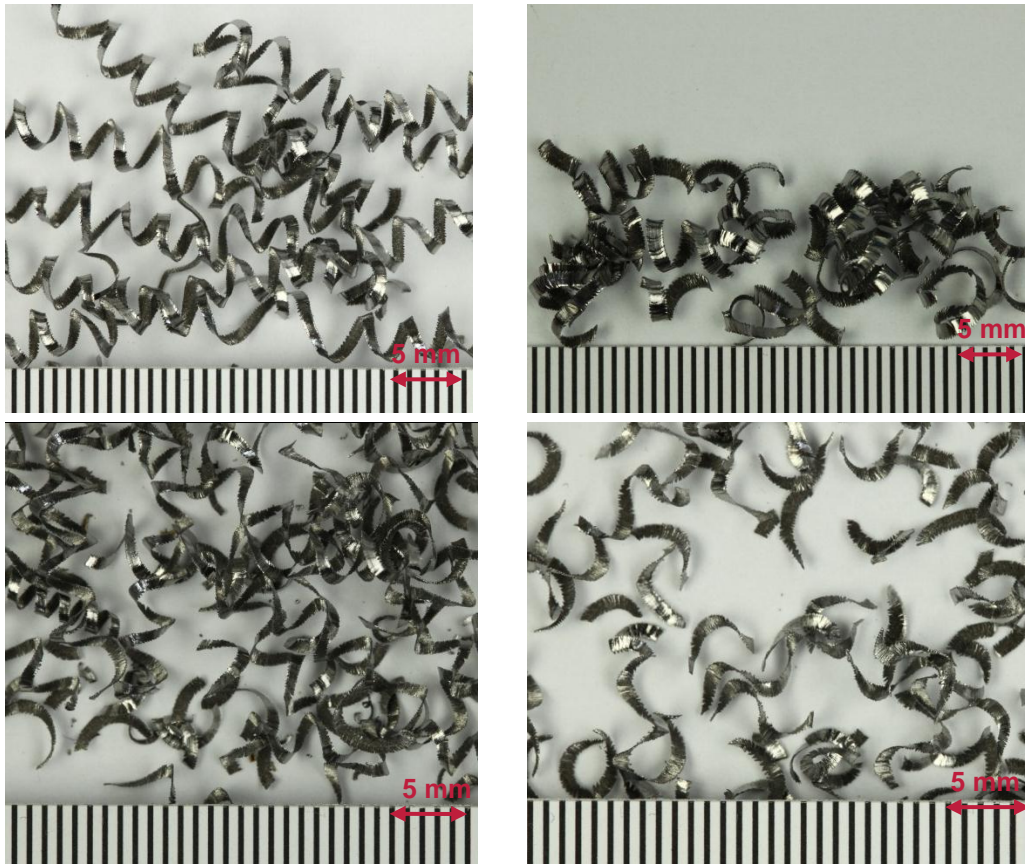


Abbildung 50: Vergleich der Spanlänge der Legierung Ti 6Al 4V mit 0,5Nd (oben links), 0,7Nd (oben rechts), 0,9Nd (unten links) und 1,5Nd (unten rechts).

4.6. Korrosionsuntersuchungen Resultate

Im Folgenden sind die Resultate der Korrosionsuntersuchungen am DECHEMA Forschungsinstitut dargestellt. Diese beziehen sich im Wesentlichen auf die Werkstoffe Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu (Ti-FM), Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu0.3Si (Ti-FMS) und auf Ti6Al4V2Nd.

4.6.1. Untersuchungen an Ti6Al2Fe1Mo0.9La0.5Cu(0.3Si)

Nachfolgend sind die Resultate aus elektrochemischen Untersuchungen, Untersuchungen der Mikrostruktur(WDX) sowie Expositionsversuchen mit anschließender Oberflächencharakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgeführt. Des Weiteren wurden auch Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt.

4.6.1.1. Elektrochemische Untersuchungen

(a) Potentiodynamische Polarisation

Abbildung 51 zeigt die Ruhepotentialverläufe von Ti-FM und Ti-FMS in 1,5 gew% NaCl-Lösungen über 17 Stunden. Die anfänglich sehr niedrigen Ruhepotentiale nehmen erst stark, dann schwächer zu und erreichen nach 17 Stunden einen fast waagerechten Verlauf.

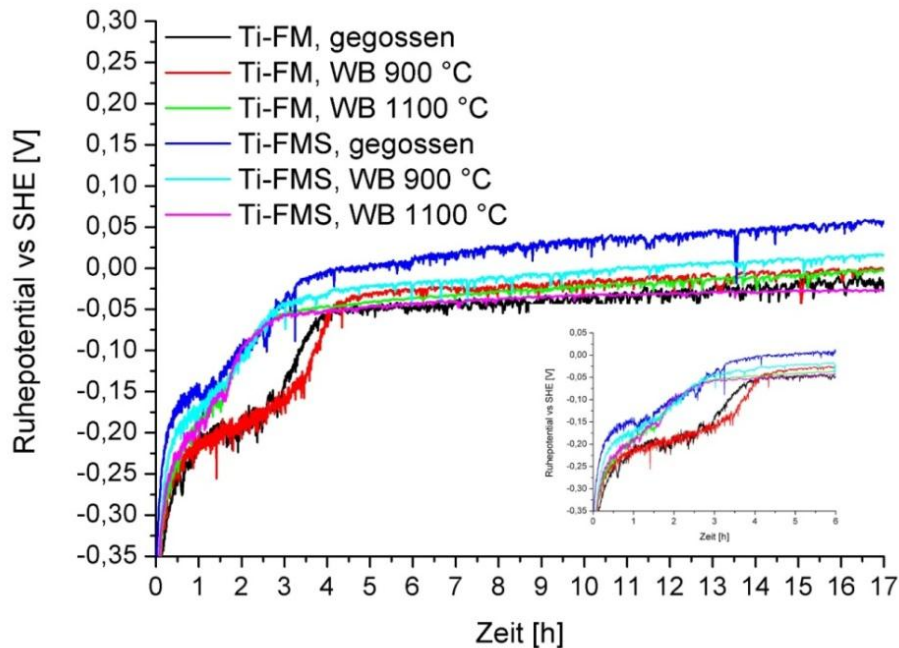


Abbildung 51: Ruhepotentialverläufe von Ti-FM und Ti-FMS in 1,5 gew% NaCl.

In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind die Verläufe der Ruhepotentiale jeweils einer Ti-FM- und Ti-FMS-Legierung in verschiedenen Medien gezeigt. Mit Ausnahme von 5 gew% H_2SO_4 zeigt sich ebenfalls ein Ansteigen des Potentials über die Zeit.

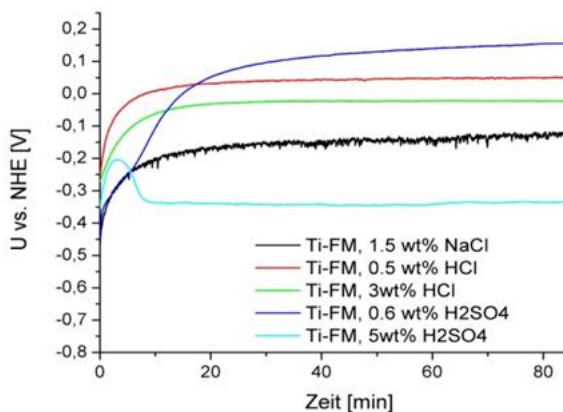


Abbildung 52: Ruhepotentialverläufe von Ti-FM, WB 900 °C in verschiedenen Medien.

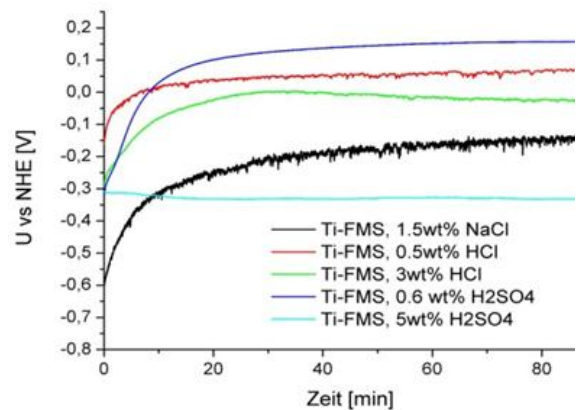


Abbildung 53: Ruhepotentialverläufe von Ti-FMS, WB 1100 °C in verschiedenen Medien.

Bei der Polarisation nach 90 Minuten und 17 Stunden Exposition in 1,5 gew% NaCl fällt auf, dass das nach 90 Minuten zu beobachtende Maximum bei ca. 0 V (rot markiert) vs. NHE nach 17 Stunden verschwunden ist (Abbildung 54, Abbildung 55).

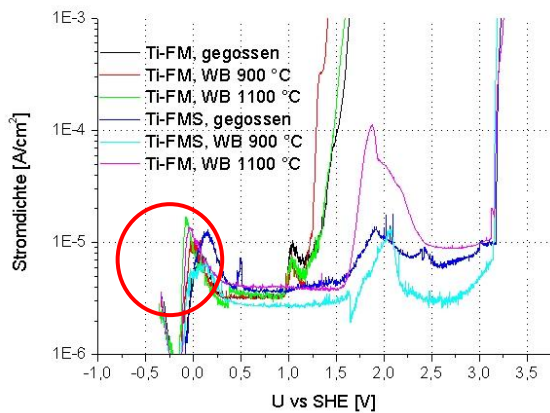


Abbildung 54: Polarisationskurven von Ti-FM und Ti-FMS in 1,5 gew% NaCl nach 90 min Auslagerung.

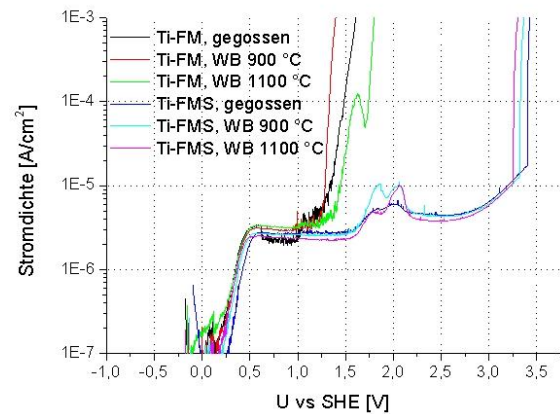


Abbildung 55: Polarisationskurven von Ti-FM und Ti-FMS in 1,5 gew% NaCl nach 17 Stunden Auslagerung.

Des Weiteren fällt auf, dass die Proben Ti-FM im Gusszustand sowie nach Wärmebehandlung bei 900 und 1100 °C im Vergleich zu Ti-FMS einen wesentlich früheren Durchbruch zeigen. Die Position des Durchbruchs bei ca. 1,2 V vs. NHE verändert sich auch durch längere Exposition nicht. Um den Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden jeweils eine Probe Ti-FM und Ti-FMS in einem Rückfahrversuch in 1,5 gew% NaCl getestet (Abbildung 56). Das Kriterium für die Umkehr der Polarisationsrichtung war hier eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 . Hierbei ist deutlich zu sehen, dass nach Umkehr der Polarisationsrichtung bei Ti-FM die Stromdichte sofort wieder unter den Grenzwert von 1 mA/cm^2 fällt, während bei Ti-FMS der Strom auch bei Rückkehr weiter steigt. Dies verdeutlicht, dass es sich bei Ti-FM um eine transpassive Auflösung handelt, während bei Ti-FMS ein Durchbruch der Oxidschicht mit anschließendem Lochwachstum zu sehen ist. Es muss erwähnt werden, dass das hier gezeigte Aktivmaximum zwar oft, aber nicht immer auftritt, mögliche Gründe werden im Interpretationsabschnitt genannt.

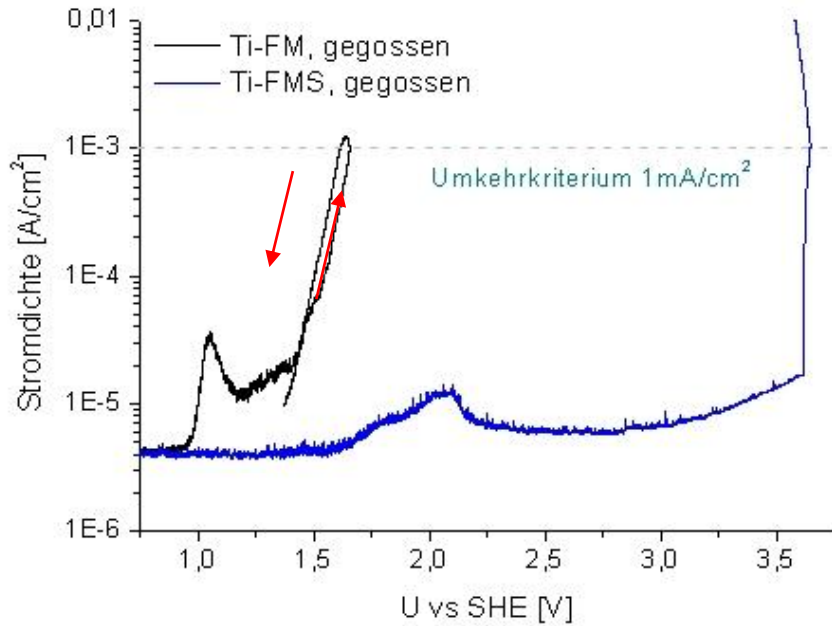


Abbildung 56: Ti-FM und Ti-FMS im Gusszustand bei Polarisierung mit Rückfahrkurve in 1,5 gew% NaCl.

Im Vergleich zu den gegossenen oder lediglich wärmebehandelten Proben zeigen die Stauchproben bei Ti-FM ein komplett anderes Verhalten. Hier fehlt der Durchbruch bei 1,2 V vs. NHE und ebenso ist das Aktivmaximum nicht bei allen Proben gleich stark ausgeprägt (siehe Inset, Grafik). Auffällig ist, dass bei allen Stauchproben die Stromdichte im Bereich von 0,5 bis 1,5 V vs. NHE höher ist, als bei den lediglich wärmebehandelten Proben (Abbildung 57, Abbildung 58).

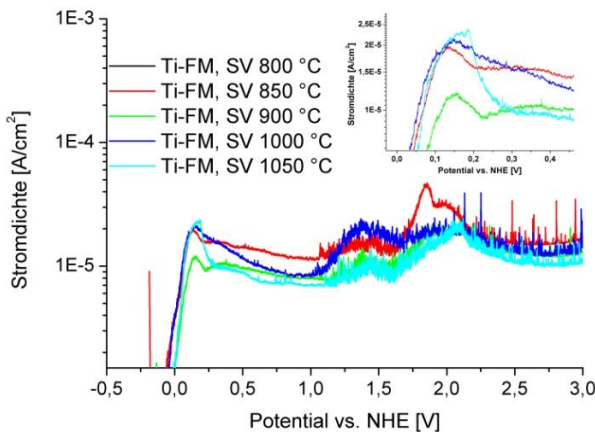


Abbildung 57: Polarisationskurven von gestauchten Proben Ti-FM in 1,5 gew% NaCl, nach 90 min Exposition.

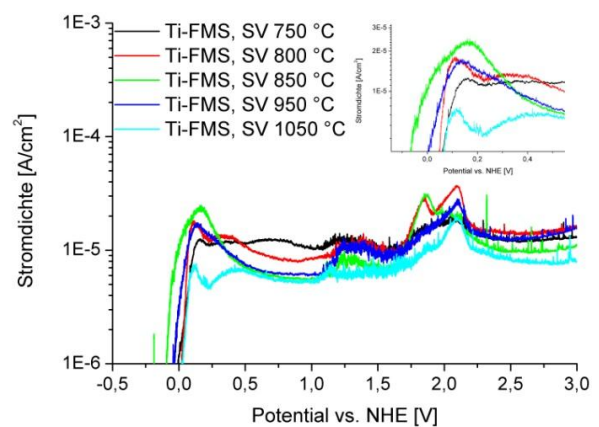


Abbildung 58: Polarisationskurven von gestauchten Proben Ti-FMS in 1,5 gew% NaCl, nach 90 min Exposition.

Die rundgekneteten Proben weisen sowohl bei Ti-FM als auch bei Ti-FMS kein Aktivmaximum auf (Abbildung 59, Abbildung 60). Abbildung 59: Vergleich von Polarisationskurven von Ti-FM im wärmebehandelten Zustand mit rundgekneteten Proben in

1,5 gew% NaCl). Auffällig ist, dass die Probe RK + WB 760 °C, welche nachträglich zum rundkneten bei 760 °C wärmebehandelt wurde, im Gegensatz zur „nur“ rundgekneteten Probe ebenfalls bei 1,2 V vs. NHE durchbricht.

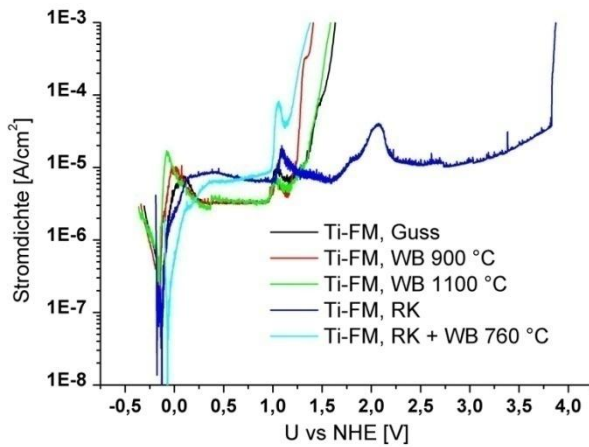


Abbildung 59: Vergleich von Polarisationskurven von Ti-FM im wärmebehandelten Zustand mit rundgekneteten Proben in 1,5 gew% NaCl nach 90 min Exposition.

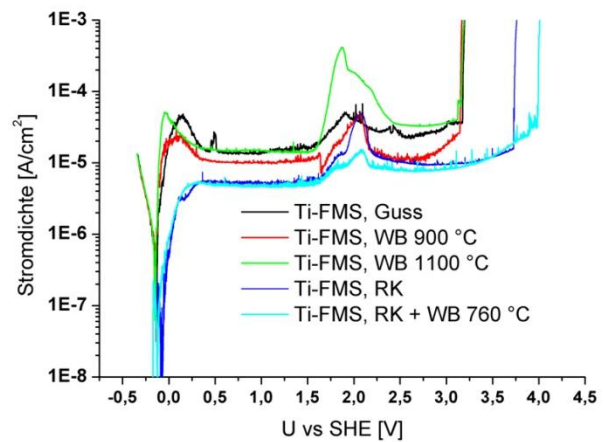


Abbildung 60: Vergleich von Polarisationskurven von Ti-FMS im wärmebehandelten Zustand mit rundgekneteten Proben in 1,5 gew% NaCl nach 90 min Exposition.

Zum Vergleich der Medienbeständigkeit wurden die Probe Ti-FM, WB 900 °C und die Probe Ti-FMS, WB 1100 °C in verschiedenen Medien ausgelagert und polarisiert (Abbildung 61, Abbildung 62). In den sauren Medien zeigt sich kein Aktivpeak. Für Ti-FMS zeigt sich kein abweichendes Verhalten von dem in NaCl Lösung. Bei Ti-FM ist für die Polarisation in Schwefelsäure eine leichte Passivierung zu erkennen, da der Durchbruch bei 1,2 V vs. NHE fehlt. Ti-FM und Ti-FMS zeigen jeweils ein aktives Verhalten in 0,6 gew% und 5 gew% Schwefelsäure. Besonders in 5 gew% Schwefelsäure zeigen sich zwei Aktivpeaks bei -0,25 V und 0,25 V vs. NHE.

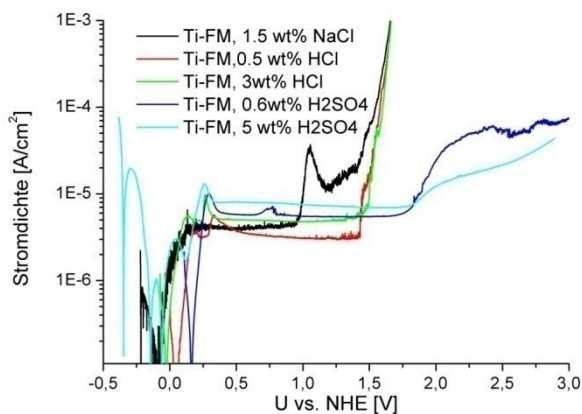


Abbildung 61: Ti-FM, WB 900 °C in verschiedenen Medien nach 90 min Exposition.

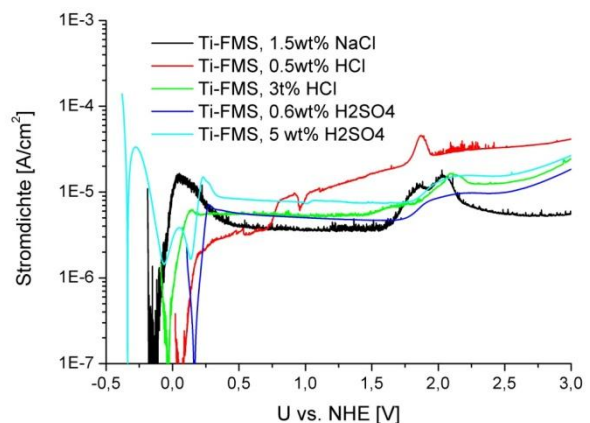


Abbildung 62: Ti-FMS, WB 1100 °C in verschiedenen Medien nach 90 min Exposition.

Die Legierungen Ti-FM und Ti-FMS wurden mit mehreren Referenzlegierungen hinsichtlich ihres Verhaltens in 1,5 gew% NaCl verglichen. Es fällt auf, dass außer Ti-FM keine der Proben den Durchbruch bei 1,2 V vs. NHE zeigt, auch nicht die Probe Ti6Al2Fe1Mo0.9La1Cu, was eine einfache Korrelation des Korrosionsverhaltens mit der Legierungszusammensetzung erschwert.

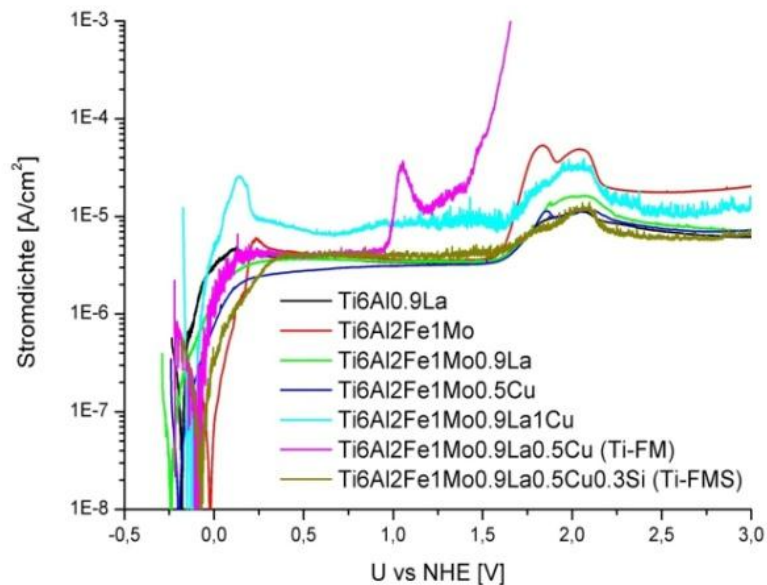


Abbildung 63: Vergleich mehrerer Referenzlegierungen mit Ti-FM u. Ti-FMS bei Polarisation in 1,5 gew% NaCl nach 90 min Expositionszeit.

(b) Cyclovoltammetrie

Zur Untersuchung des ersten Aktivmaximums wurden die Proben cyclisch polarisiert. Hierbei wurden verschiedene Auslagerungszeiten sowie der Einfluss einer Elektrolytbewegung untersucht.

In Abbildung 64 sind die Cyclovoltammogramme von Ti-FM, WB 900 °C gezeigt. Es ist deutlich sichtbar, dass sich mit zunehmendem Vorschub auch die Position des Peaks nach rechts verschiebt. Zum Test wurde bei einer Messung der Scan im anodischen Teil begonnen (hellblau). Hierbei zeigt sich kein Peak. Werden die Messungen in einem schwach gerührten System durchgeführt, so zeigen sich Peaks an anderen Positionen, welche auch mit zunehmendem Vorschub nur schwach nach rechts verschoben sind (Abbildung 65). Zudem ist die Stromdichte an der Peakposition bei allen Messungen etwa um den Faktor drei kleiner. In beiden Fällen (ungerührt und gerührt) kann bereits im zweiten Scan keine signifikante Stromdichte mehr gemessen werden. Ebenso findet sich kein Reduktionspeak, was auf eine irreversible Reaktion schließen lässt.

Bei Betrachtung der ungerührten Cyclovoltammogramme nach verschiedenen Expositionszeiten in Abbildung 66 zeigt sich, dass der Peak mit zunehmender Zeit immer mehr nach rechts schiebt. Die Fläche unter dem Peak wird mit zunehmender Expositionszeit

kleiner. Gleiches ist aus Betrachtung der Cyclovoltammogramme in Abbildung 67 ersichtlich. Der Peak bei 0,2 V vs. NHE wird zwar im gerührten System kleiner, jedoch zeigt sich keine Peakverschiebung mehr.

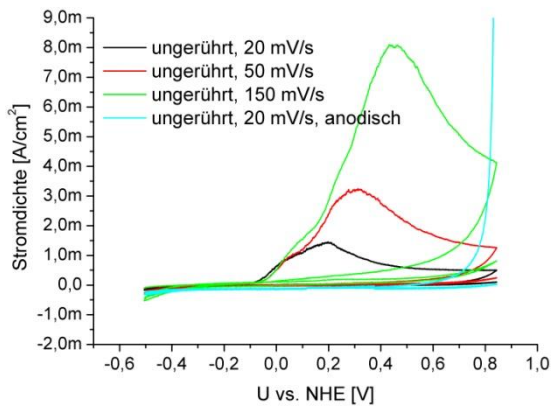


Abbildung 64: Cyclovoltammogramme von Ti-FM, WB 900 °C in 1,5 gew% NaCl Lösung, nach 15 min Expositionszeit bei verschiedenen Vorschüben, ungerührtes System.

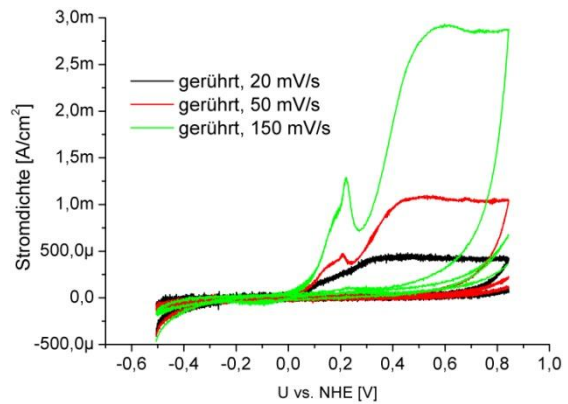


Abbildung 65: Cyclovoltammogramme von Ti-FM, WB 900 °C in 1,5 gew% NaCl Lösung, nach 15 min Expositionszeit bei verschiedenen Vorschüben, gerührtes System.

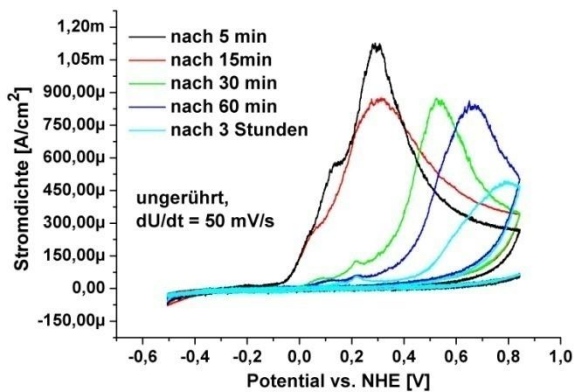


Abbildung 66: Cyclovoltammogramme von Ti-FM, WB 900 °C nach verschiedenen Expositionszeiten in 1,5 gew% NaCl, ungerührtes System.

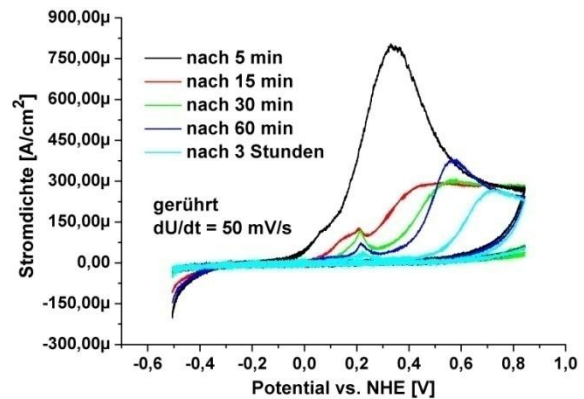


Abbildung 67: Cyclovoltammogramme von Ti-FM, WB 900 °C nach verschiedenen Expositionszeiten in 1,5 gew% NaCl, gerührtes System.

Bei Betrachtung des Ruhepotentialverlaufs von Ti-FM, WB 900 °C im gerührten und ungerührten System wird klar, dass die Elektrolytbewegung einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten des Werkstoffs hat (Abbildung 68). Im gerührten System erreichen die Ruhepotentiale bereits nach 15 Minuten Werte, wie sie im ungerührten System erst nach 2 bis 4 Stunden erreicht werden (vgl. Abbildung 51, Seite 68).

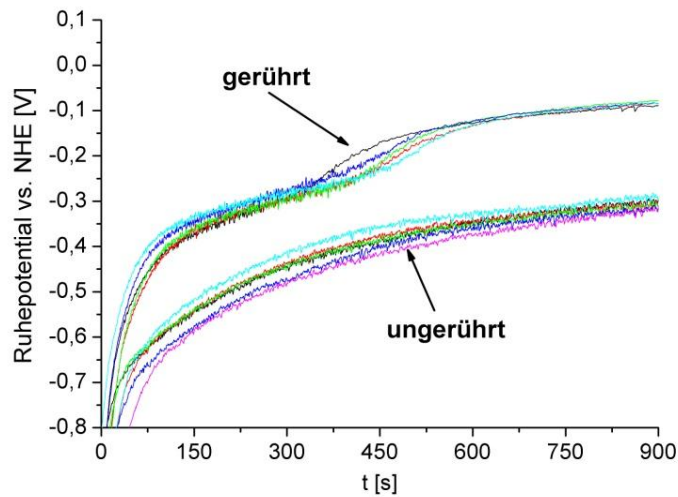


Abbildung 68: Ruhepotentialverläufe von Ti-FM, WB 900 °C über die Zeit im gerührten und ungerührten Zustand in 1,5 gew% NaCl. Es wurden jeweils 5 Messungen gemacht.

4.6.1.2. Mikrostrukturanalyse und Expositionsversuche

Abbildung 69 zeigt die WDX-Analyse von Ti-FM, Guss. Der analysierte Bereich (grün gestrichelt) ist etwas größer als die BSE Aufnahme. Es sind deutlich helle Partikel im BSE Bild erkennbar. Diese können laut der Analyse als lanthan- und kupferhaltig identifiziert werden.

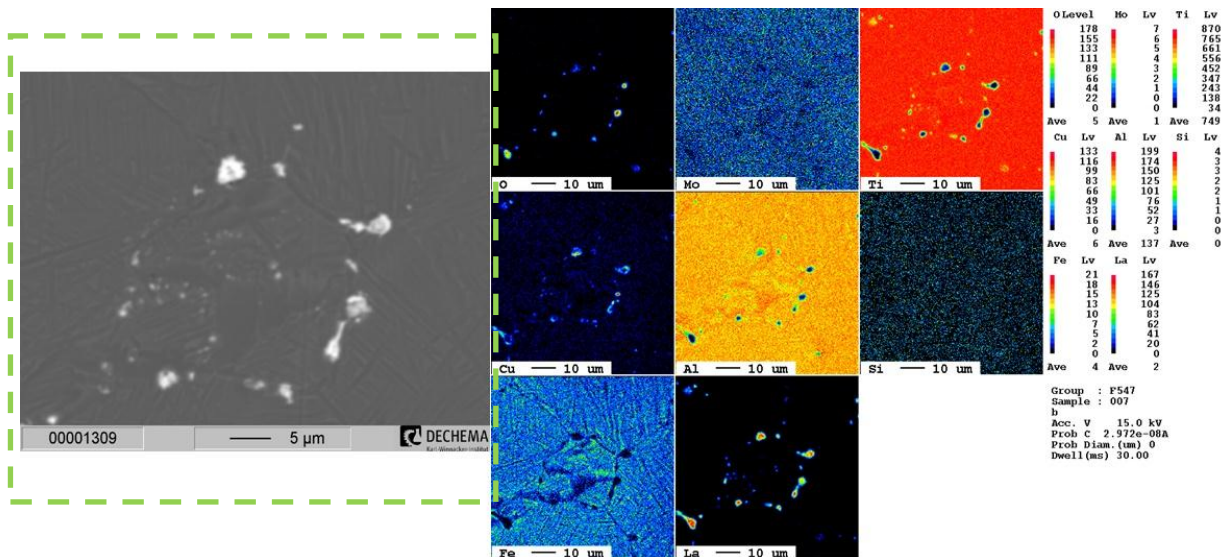


Abbildung 69: WDX Analyse der Oberfläche von Ti-FM, Gusszustand. Der analysierte Bereich ist grün gestrichelt umrandet.

Bei einer genaueren Betrachtung der Partikel in Abbildung 70 ist erkennbar, dass sich Kupfer um die Lanthanpartikel herum anlagert. Das Mapping zeigt ebenfalls Lanthan in den Bereichen, die Kupfer enthalten. Es ist ebenfalls erkennbar, dass die im BSE Bild dunklere α -

Phase hauptsächlich aus Ti und Al besteht. Ebenso ist erkennbar, dass sich die im BSE Bild hellere β -Phase aus Ti, Fe und Mo zusammensetzt. Alle Partikel weisen einen erhöhten Sauerstoffanteil auf.

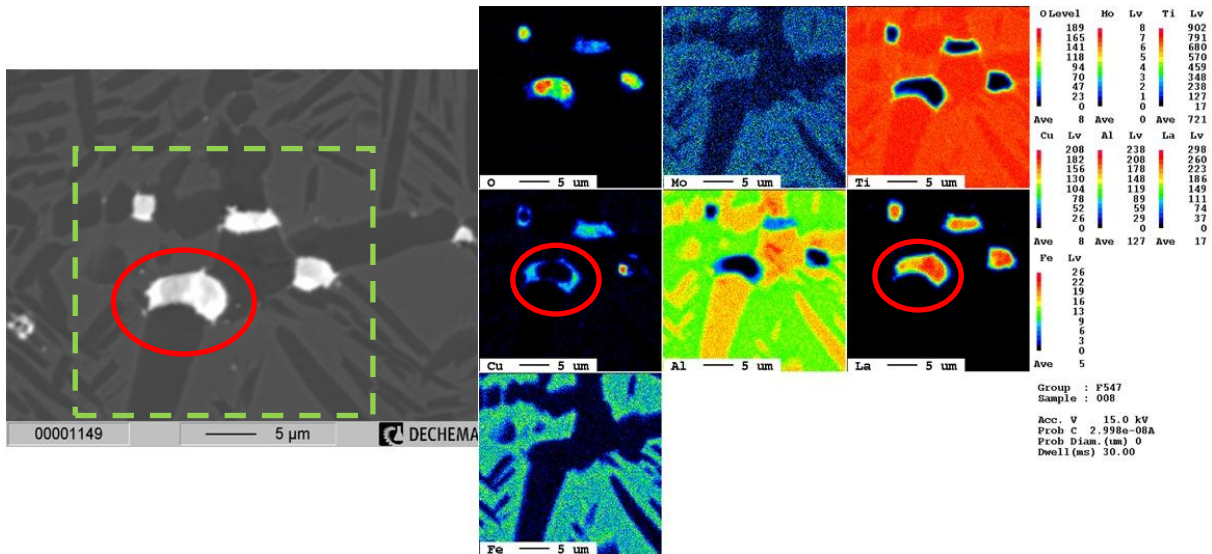


Abbildung 70: WDX Analyse der Oberfläche von Ti-FM, WB 900 °C. Der analysierte Bereich ist grün gestrichelt umrandet

Bei genauerer Betrachtung der Partikel zeigt sich, dass diese aus weniger und mehr oxidierten Bereichen bestehen (Abbildung 71). Die Bereiche, die einen erhöhten Kupferanteil aufweisen, zeigen gleichzeitig einen geringeren Sauerstoffanteil.

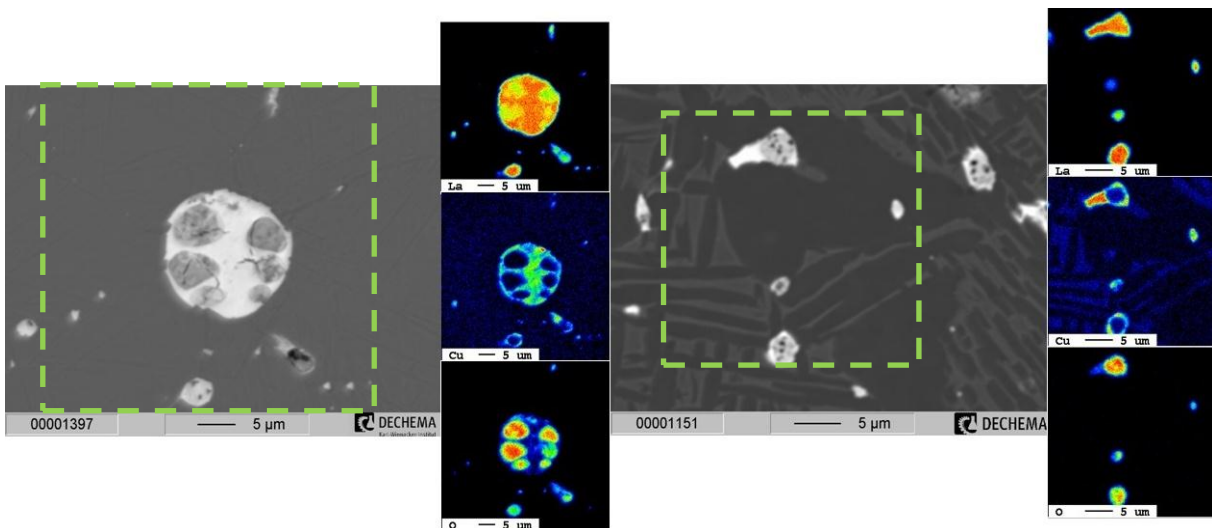


Abbildung 71: Höher auflösende WDX Analyse der Partikel auf Ti-FM, Guss und Ti-FM, WB 900 °C. Der analysierte Bereich ist grün gestrichelt umrandet.

Nach dem Schleifen oder Polieren zeigen sich bereits erste Angriffserscheinungen an den Partikeln (Abbildung 72), manche Partikel sind bereits beinahe vollständig aufgelöst. Eine hochauflösende REM Aufnahme eines Partikels verdeutlicht, dass dieser bereits nach

dem Polieren an mehreren Stellen angegriffen ist und des Weiteren Risse aufweist (Abbildung 73).

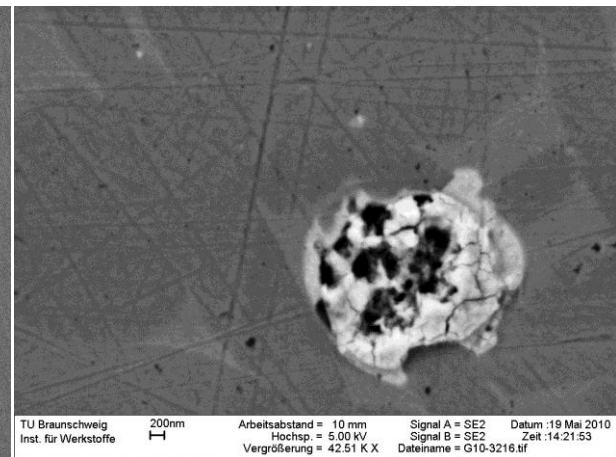


Abbildung 72: REM Aufnahme von Partikeln auf Ti-FM, Guss. Ein Partikel ist beinahe vollständig aufgelöst.

Abbildung 73: REM Aufnahme eines Partikels auf Ti-FM, WB 900 °C.

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens wurden mehrere Proben für 20 Tage in 1,5 gew% NaCl ausgelagert. Die Proben wurden vor Exposition mit Härteeindrücken markiert und die entsprechende Stelle vor- und nach Exposition mit SEM untersucht. Abbildung 74 zeigt die SEM Bilder vor und nach der Exposition in 1,5 gew% NaCl. Es ist deutlich zu sehen, dass nach der Exposition die Partikel von der Oberfläche verschwunden sind. Die Probe Ti-FM, WB 900 °C wurde lediglich für 30 Sekunden bei 100 mV vs. NHE polarisiert, um zu verifizieren, ob das Aktivmaximum bei ca. 0 V vs. NHE mit der Auflösung der Lanthanpartikel zu tun hat. Hier kann eine teilweise Auflösung der Partikel beobachtet werden. Das Verhalten von Ti-FMS ist hinsichtlich der NaCl Exposition sehr ähnlich. Die Partikel sind nach 20 Tagen fast vollständig von der Oberfläche verschwunden (Abbildung 75). Ebenso zeigt Ti-FMS, Guss nach kurzer Polarisierung eine teilweise Auflösung der Partikel auf der Oberfläche. Sowohl Ti-FM als auch Ti-FMS zeigen außer der Partikelauflösung keinerlei Angriff der Oberfläche nach Exposition in NaCl.

Die Auflösung der Partikel wurde in einem Kurzzeitversuch getestet, in dem die Probe Ti-FM, WB 900 °C nach kurzen Expositionsintervallen immer wieder mittels REM begutachtet wurde (Abbildung 76). Hier zeigt sich, dass bereits nach 3,5 Stunden Exposition in 1,5 gew% NaCl erste Partikel verschwunden sind und nach 5 Stunden Exposition bereits ein Großteil der Partikel aufgelöst wurde. Hier kann ebenfalls keine Veränderung der Matrixoberfläche festgestellt werden.

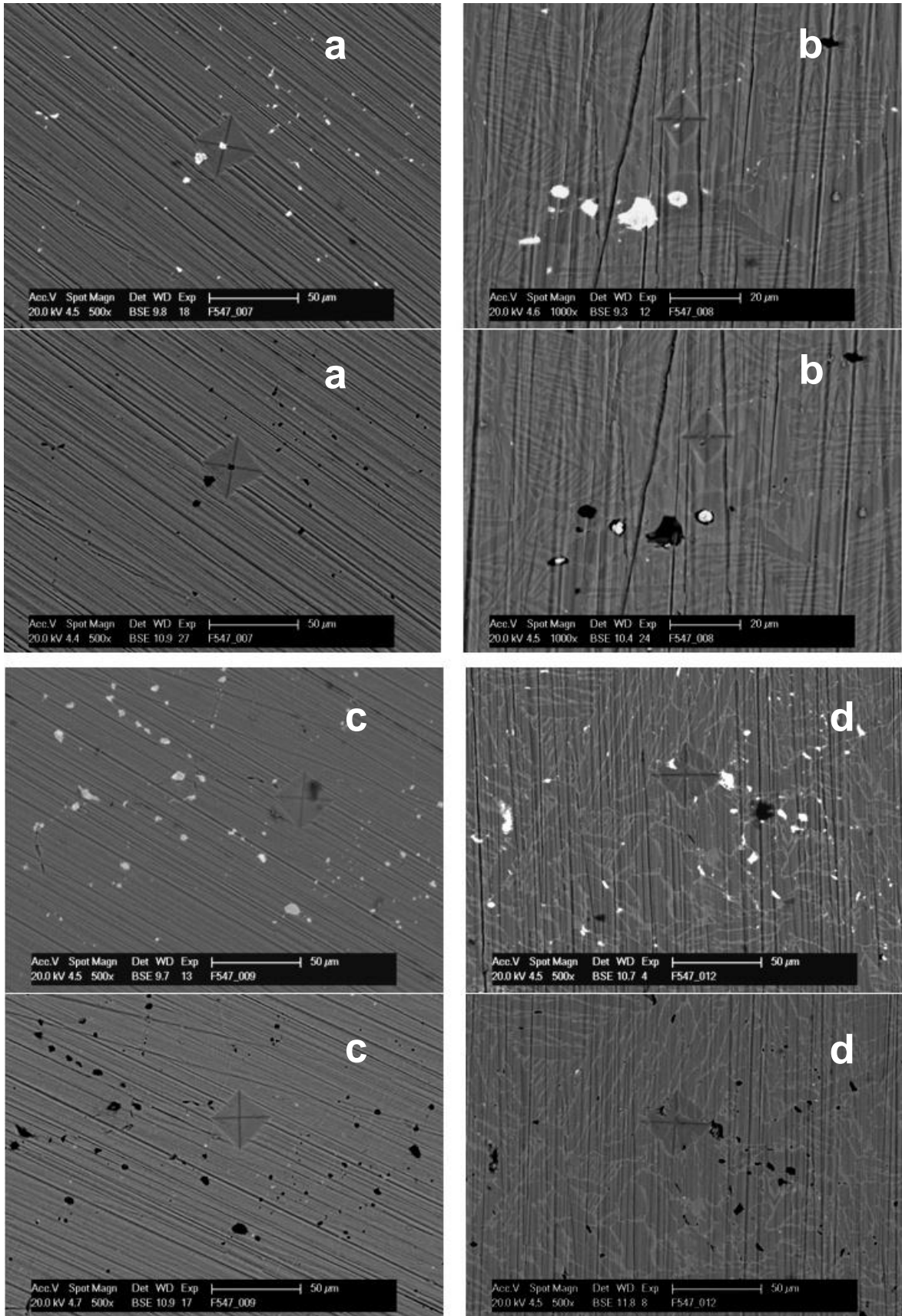


Abbildung 74: BSE Bilder verschiedener Proben vor und nach Exposition in 1,5 gew% NaCl für 20 Tage. a) Ti-FM, Guss, b) Ti-FM, WB 900 °C, c) Ti-FM, WB 1100 °C, d) Ti-FM, SV 900 °C. Das obere Bild zeigt die Oberfläche vor der Exposition. Ti-FM, WB 900 °C wurde nur für 30 Sekunden bei 100 mV vs NHE polarisiert.

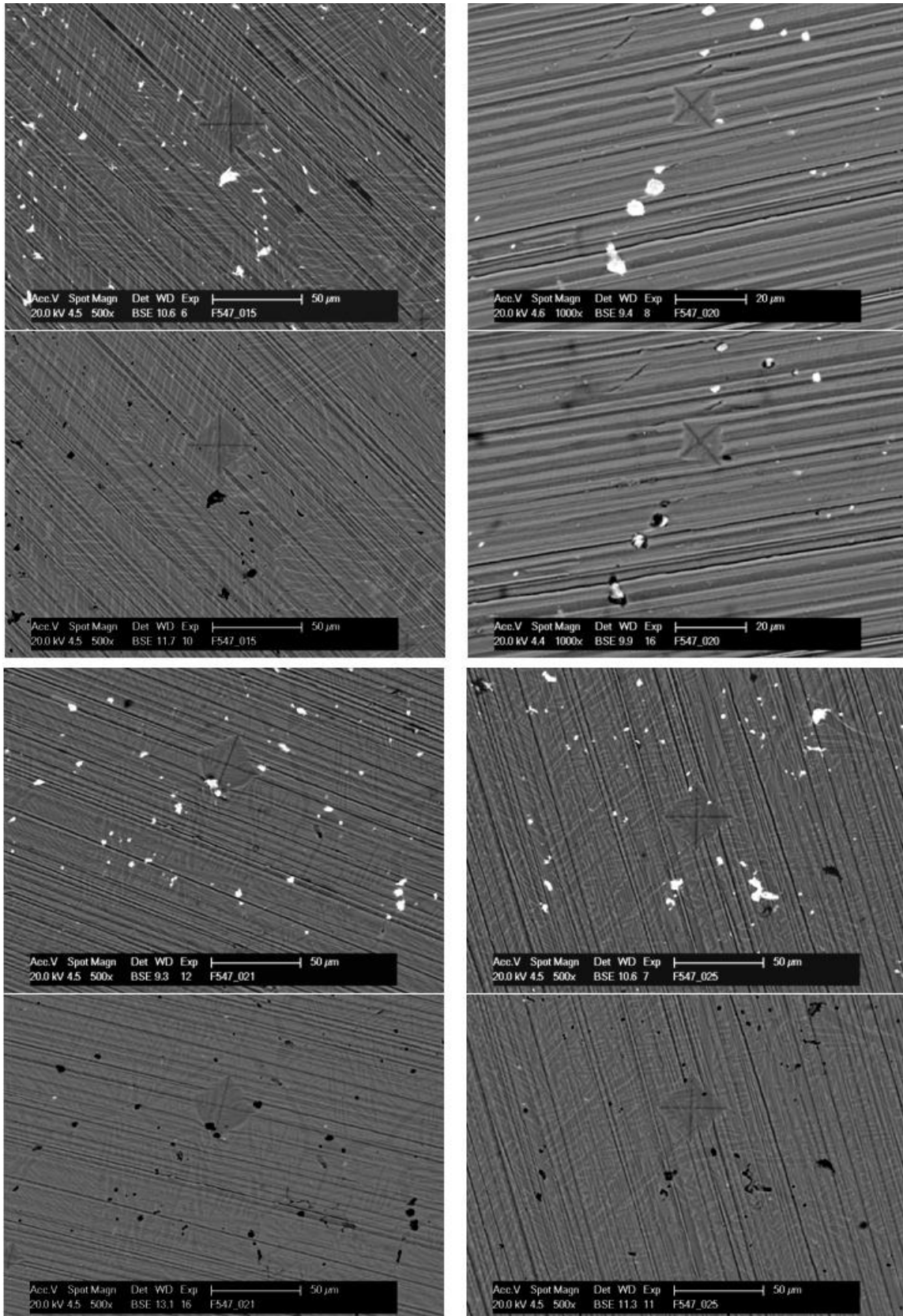


Abbildung 75: BSE Bilder verschiedener Proben vor und nach Exposition in 1,5 gew% NaCl für 20 Tage. a) Ti-FM, SV 1050 °C, b) Ti-FMS, Guss, c) Ti-FMS, WB 900 °C, d) Ti-FMS, SV 900 °C. Das obere Bild zeigt die Oberfläche vor der Exposition. Ti-FMS, Guss wurde nur für 30 Sekunden bei 100 mV vs NHE polarisiert.

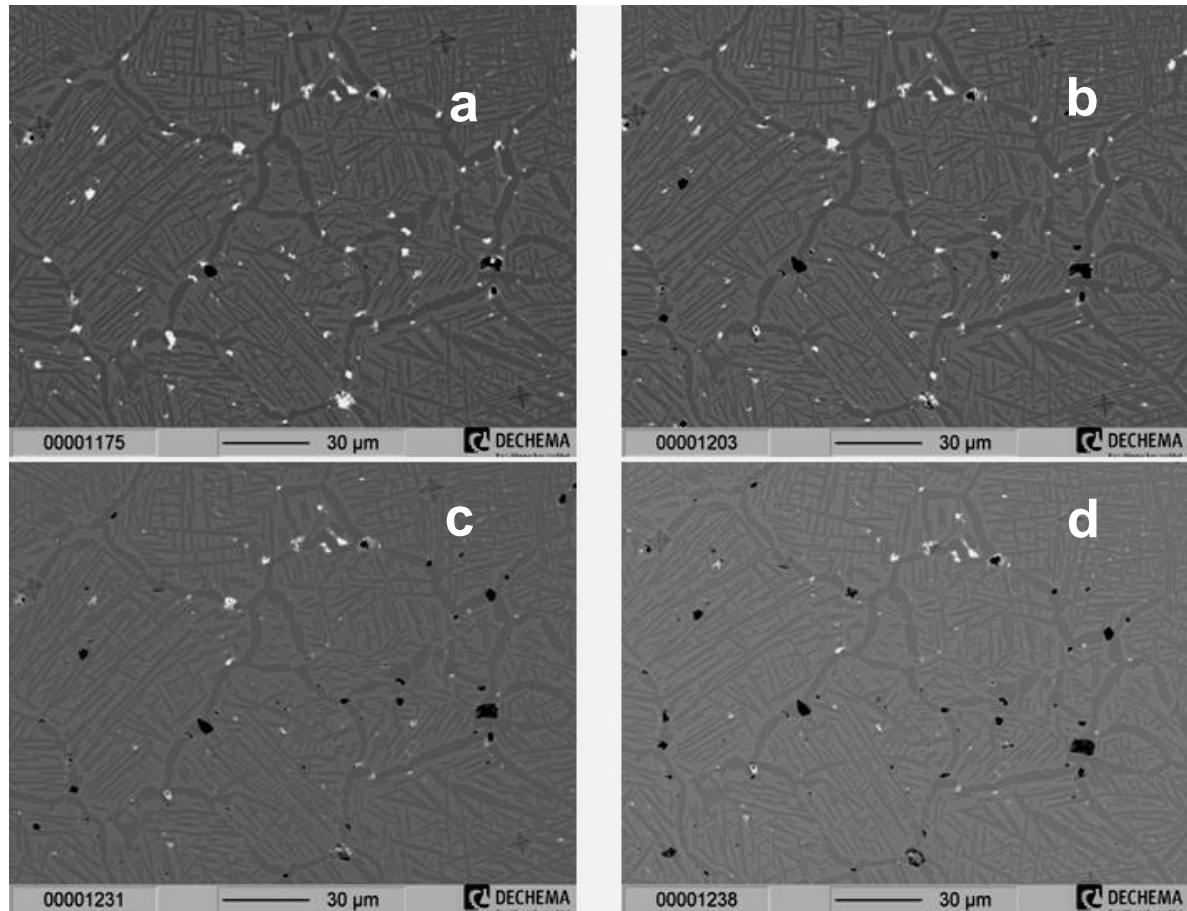


Abbildung 76: Kurzzeitexposition von Ti-FM, WB 900 °C in 1,5 gew% NaCl. BSE-Modus. a) Vor Exposition, b) nach 3,5 Stunden, c) nach 5 Stunden, d) nach 8,5 Stunden Exposition.

Zur Untersuchung der Durchbrüche in 1,5 gew% NaCl bei Ti-FM, Guss, Ti-FM, WB 900°C und Ti-FM, WB 1100°C wurden die Oberflächen der Proben vor und nach Polarisation bei 1,3 V vs. NHE untersucht. Bei Ti-FM, Guss ist deutlich zu sehen, wie ein Lunker, der vor der Polarisation nur leicht zu erkennen ist, nach der Polarisation aufreist (Abbildung 77) und an einer weiteren Stelle Lokalkorrosion eintritt. Ebenso ist lokale Korrosion knapp neben dem Härteeindruck bei Ti-FM, WB 1100 °C zu beobachten (Abbildung 77). An der Stelle befand sich vorher ein Partikel.

Ein anderes Verhalten zeigt Ti-FM, WB 900 °C (Abbildung 78). Hier finden sich neben Stellen der Lokalkorrosion auch Stellen, die ein Muster ähnlich der Phasenverteilung von Ti-FM aufweisen. Des Weiteren fällt auf, dass dort, wo sich vorher Partikel befanden, größere Stellen von Lokalkorrosion vorzufinden sind.

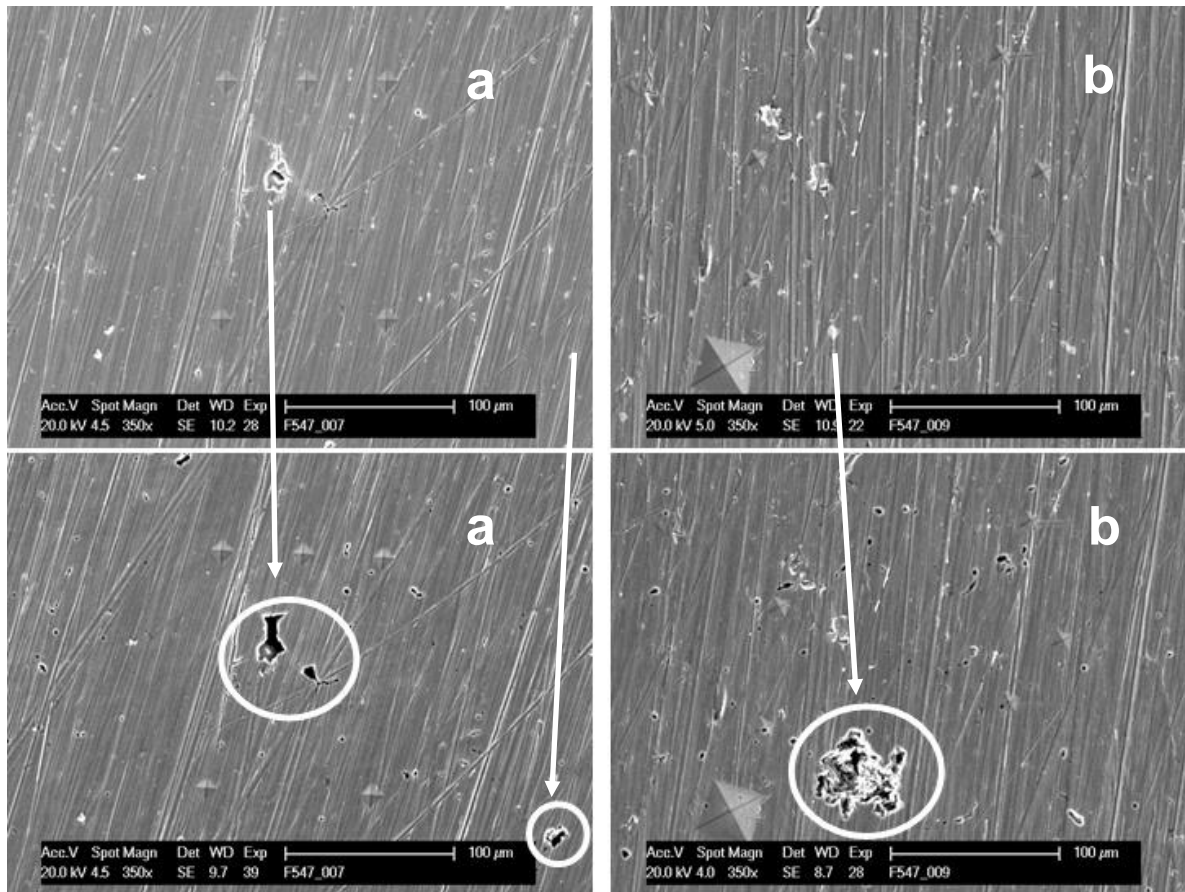


Abbildung 77: Ti-FM-Legierungen vor und nach Polarisation für 60 Sekunden bei 1,3 V vs NHE in 1,5 gew% NaCl. SE-Modus. a: Ti-FM, Guss, b: Ti-FM, WB 1100 °C.

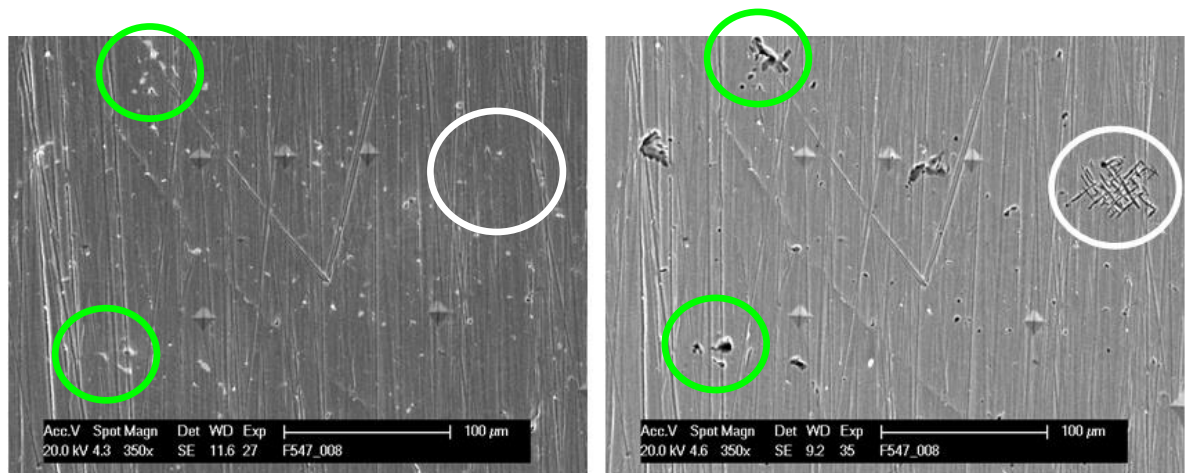


Abbildung 78: Ti-FM, WB 900 °C vor (links) und nach 60 Sekunden Polarisation bei 1,3 V vs NHE in 1,5 gew% NaCl. SE-Modus. Nach der Polarisation tritt selektive Phasenkorrosion auf (weiß markiert).

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass bei Ti-FM, WB 900 °C nach der Polarisation selektiv die α -Phase angegriffen wird (Abbildung 79). Auf der Aufnahme sind deutlich intakte sowie korrodierte (aufgelöste) Phasen zu sehen. Eine Elementanalyse zeigt, dass innerhalb

der gelösten Phase zwar Chlor, jedoch fast kein Natrium gefunden werden kann, dafür aber ein erhöhter Sauerstoffanteil (Abbildung 80).

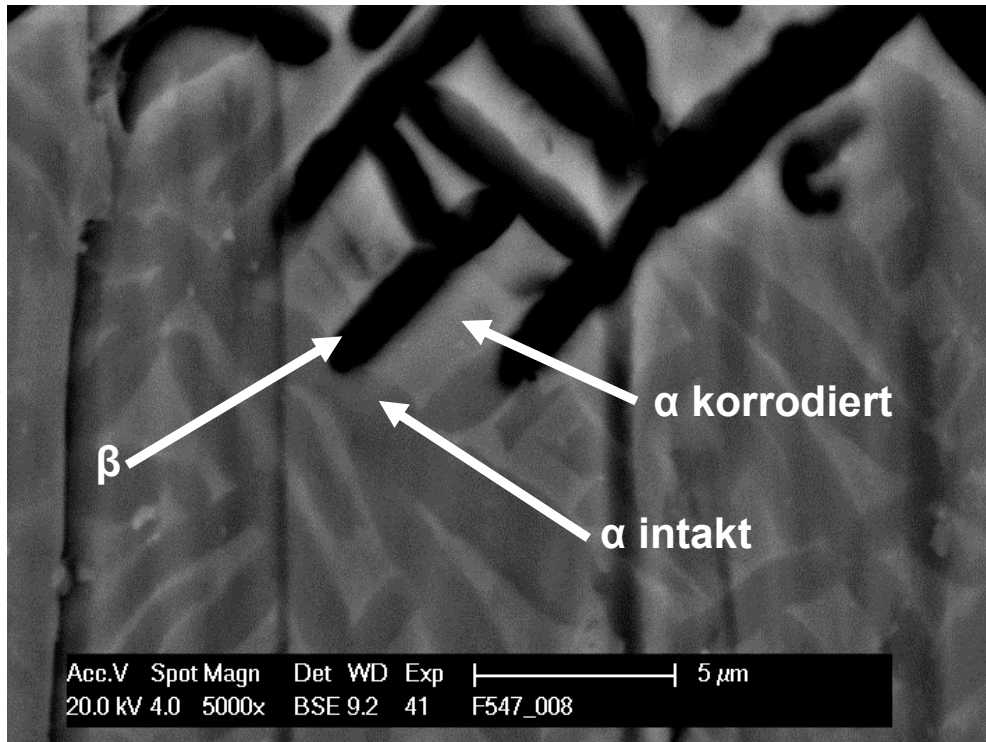


Abbildung 79: BSE-Aufnahme von Ti-FM, WB 900 °C nach Polarisation. α-Phasen Korrosion.

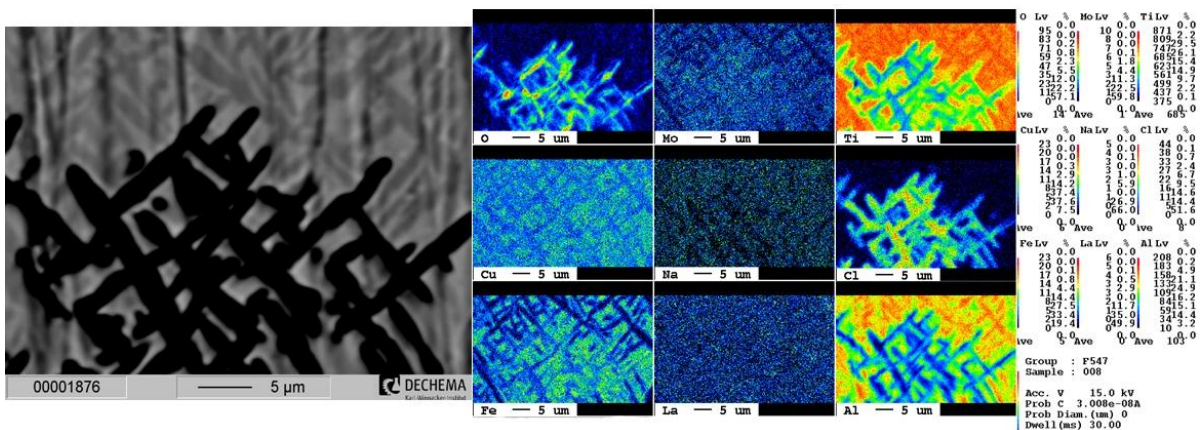


Abbildung 80: WDX Analyse von Ti-FM, WB 900 °C nach Polarisation in 1,5 gew% NaCl.

Bei einer 14 stündigen Exposition in 5 gew% H₂SO₄ zeigt sich ein deutlicher, flächiger Angriff (Abbildung 81). Die Härteeindrücke sind kaum noch zu sehen. Zudem sind mehrere Lunker zu sehen, die während der Korrosion freigelegt wurden.

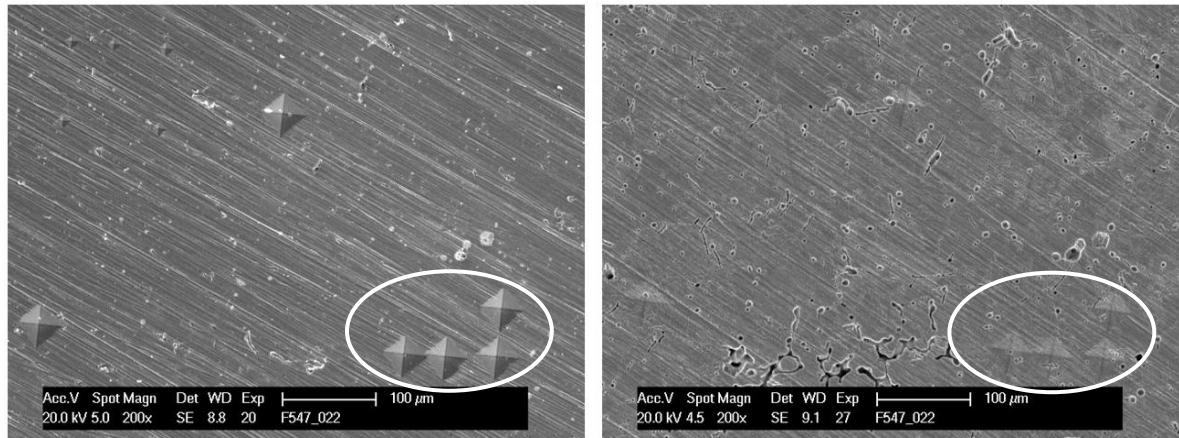


Abbildung 81: Ti-FMS, WB 1100 °C vor (links) und nach (rechts) SE-Modus. 14 Stunden Exposition in 5 gew% H₂SO₄. Flächige Korrosion und Aufreißen von Lunkern.

4.6.1.3. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurden Untersuchungen der Voltapentialunterschiede mittels Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) sowie die Topographieveränderung in Flüssigkeit in einer elektrochemischen Minizelle (EC-AFM) untersucht.

Abbildung 82 zeigt die Topographie eines Partikels auf Ti-FMS, SV 850 °C. Es ist deutlich zu sehen, dass der Partikel aus der Oberfläche heraussteht. Die gleichzeitige Aufnahme des Voltapentialunterschiedes (Abbildung 83) zeigt, dass der Partikel selbst aus Bereichen unterschiedlicher Potentiale besteht. In zwei Bereichen zeigt sich ein zur Matrix und zum Rest des Partikels wesentlich höheres Potential. Es ist ebenso deutlich erkennbar, dass die β -Phase einen höheren Voltapentialunterschied zur Spitze aufweist, als die α -Phase. Im Allgemeinen weisen die Partikel auf SKPFM Aufnahmen ein niedrigeres Potential auf, als die sie umgebende Matrix.

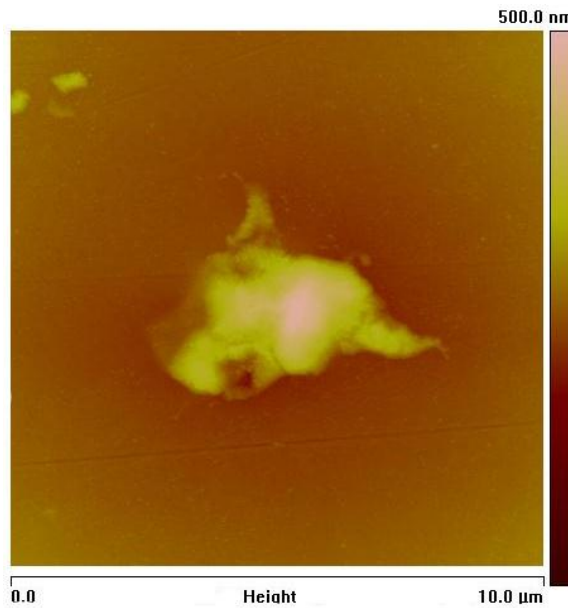


Abbildung 82: Topographiebild eines Partikels auf Ti-FMS, SV 850 °C.

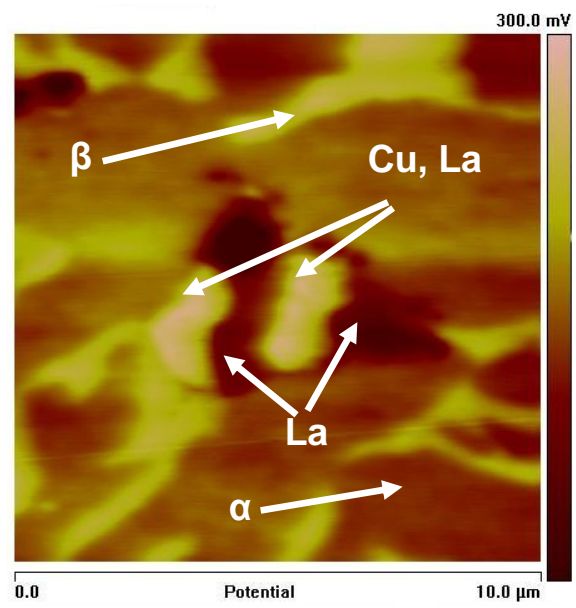


Abbildung 83: SKPFM-Aufnahme. Lift Heigt 50 nm.

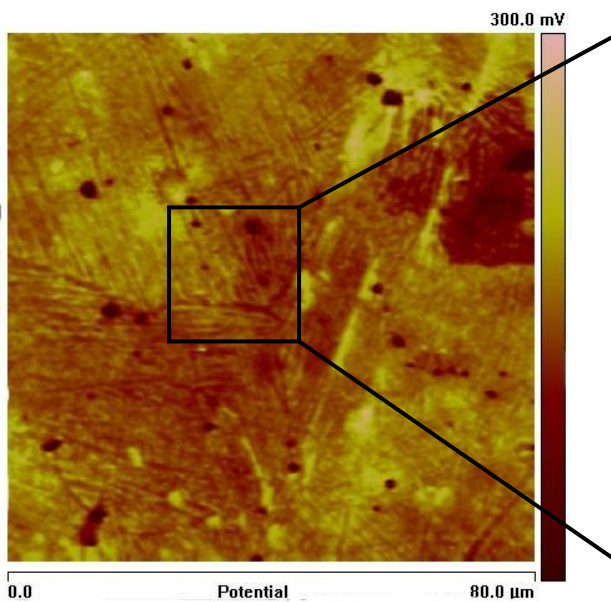


Abbildung 84: SKPFM -Aufnahme von Ti-FM, Guss.

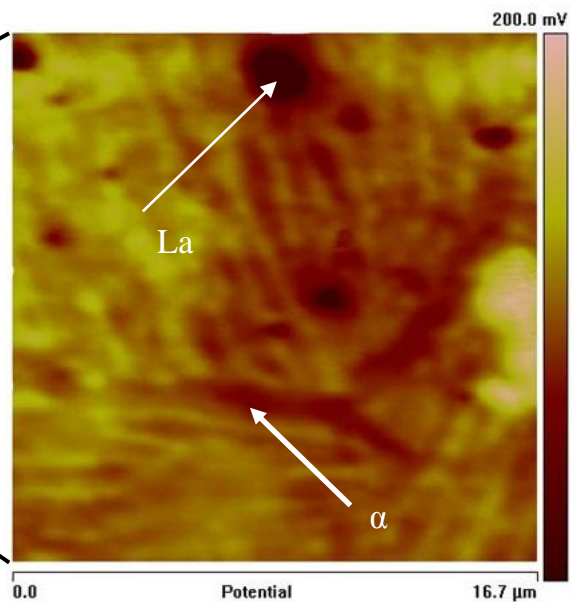


Abbildung 85: Vergrößerung von.

Wie in Abbildung 84 zu sehen ist, weisen die meisten der Partikel innerhalb der Matrix ein niedrigeres Potential auf als die Matrix selbst. Bei Proben mit dünnen Lamellen, wie beispielsweise der gegossenen Probe Ti-FM, reicht die Auflösung der Methode aber nur noch, um breite α -Lamellen an Korngrenzen zu identifizieren (Abbildung 85).

Um genauere Auflösungsvorgänge zu beobachten, ist es nötig, die Oxidation der Partikel in situ zu beobachten. Dafür bietet sich EC-AFM an. Abbildung 86 zeigt die Oberfläche von Ti-FMS, SV 800 °C bei verschiedenen Potentialen in 1,5 gew% NaCl. Bei einem Potential von -600 mV vs. NHE befinden sich zwei Partikel auf der Oberfläche. Bei -200 mV vs. NHE

hat sich ein Partikel bereits aufgelöst und bei +200 mV vs. NHE haben sich beide Partikel aufgelöst, während die Oberfläche weiterhin intakt ist.

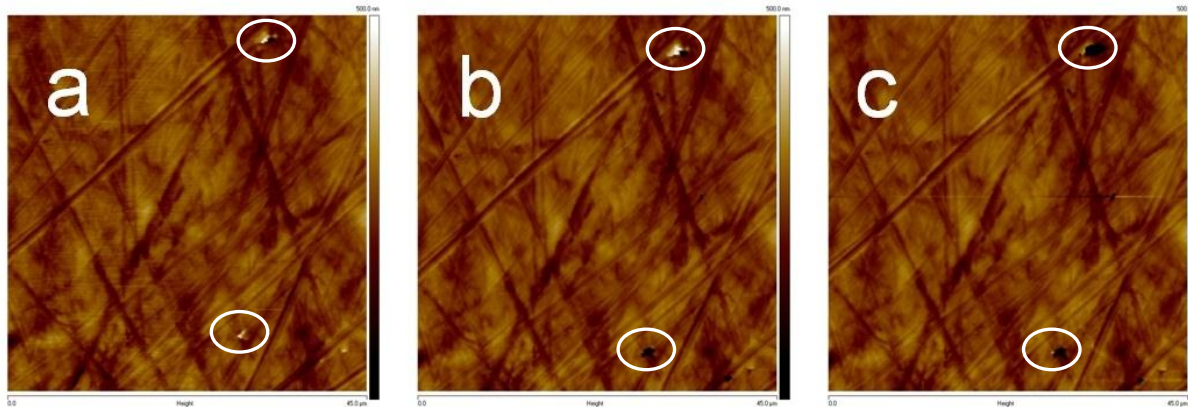


Abbildung 86: Ti-FMS, SV 800 °C in 1,5 gew% NaCl bei verschiedenen Potentialen. a) -600 mV vs. NHE. b) -200 mV vs. NHE. c) +200 mV vs. NHE. Die Messung wurde mit dem Scan Asyst Modus gemacht. 45 X 45 μm². Höhenskala 100 nm. Pumpgeschwindigkeit 7,5 μl/s.

In Abbildung 87 ist ein größerer Partikel auf Ti-FMS, SV 950 °C gezeigt. Bei -650 mV vs. NHE ist dieser zunächst noch sehr klein. Erreicht das Potential dann -200 mV vs. NHE so erfährt der Partikel zunächst eine starke Volumenzunahme. Mit weiterer Erhöhung des Potentials nimmt das Volumen des Partikels stetig ab, bis bei 850 mV vs. NHE nur noch ein Loch zu sehen ist. Dieses reißt erst bei hoher Polarisation auf. Oberhalb des Partikels ist ein weiteres Loch zu sehen, welches von Beginn der Messung an vorhanden war. Hierbei handelt es sich um ein bereits beim Schleifen herausgelöstes Partikel.

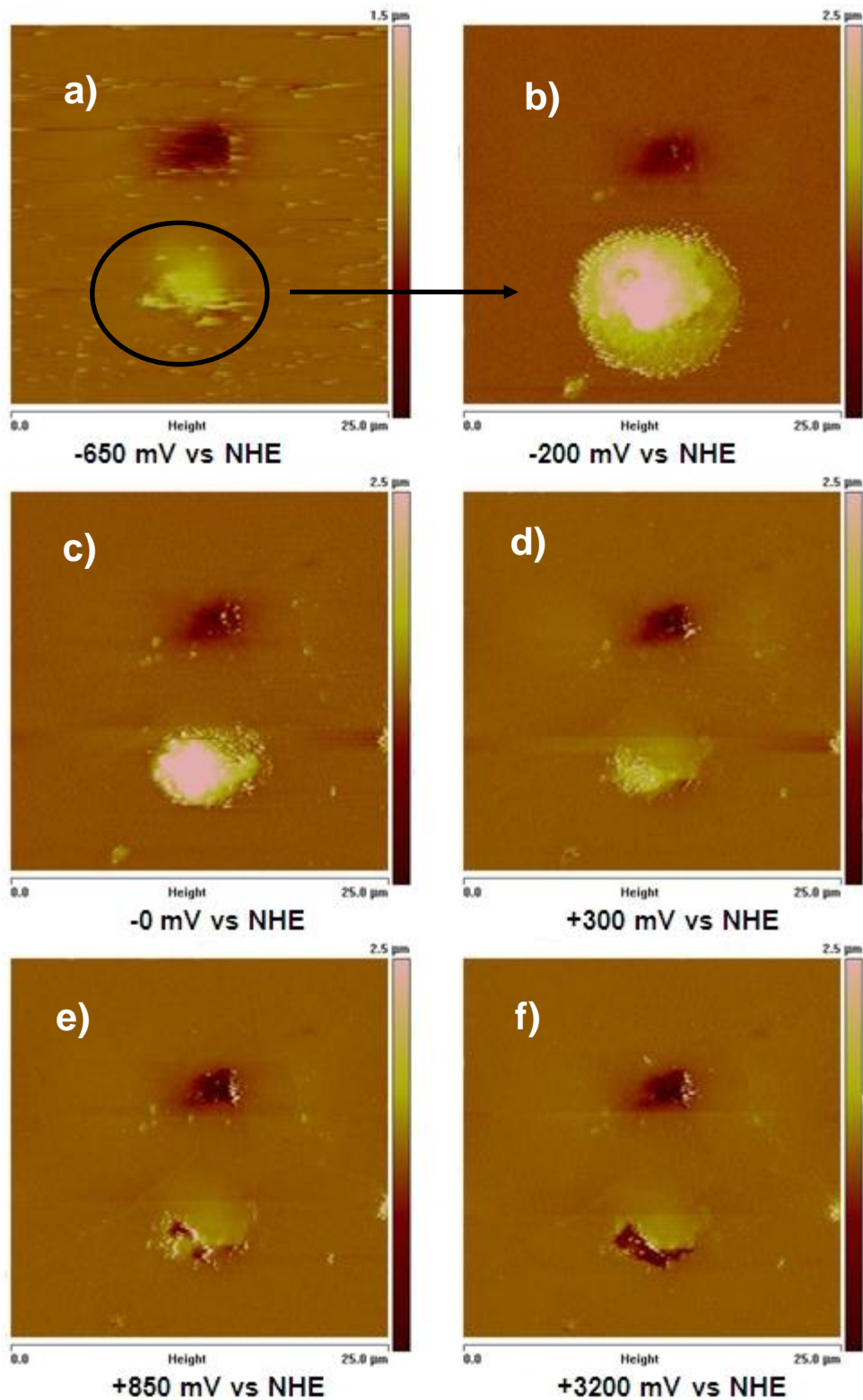


Abbildung 87: Ti-FMS, SV 950 °C in 1,5 gew% NaCl unter verschiedenen Potentialen gegen Ag/AgCl. Vor Auflösung des Partikels findet zuerst eine starke Volumenzunahme statt (b). Tapping Mode, $f = 28$ kHz. Pumpgeschwindigkeit: $7,5 \mu\text{l/s}$. ($25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$).

Aufgrund der hohen Reaktivität von Lanthan findet die Oxidation der Partikel auch an Luft statt, da Luft stets eine bestimmte Menge Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit enthält.

Dieses kann mit dem Partikel reagieren, wie Abbildung 88 zeigt. Nach 194 Stunden ist bereits eine starke Volumenzunahme des Partikels erkennbar.

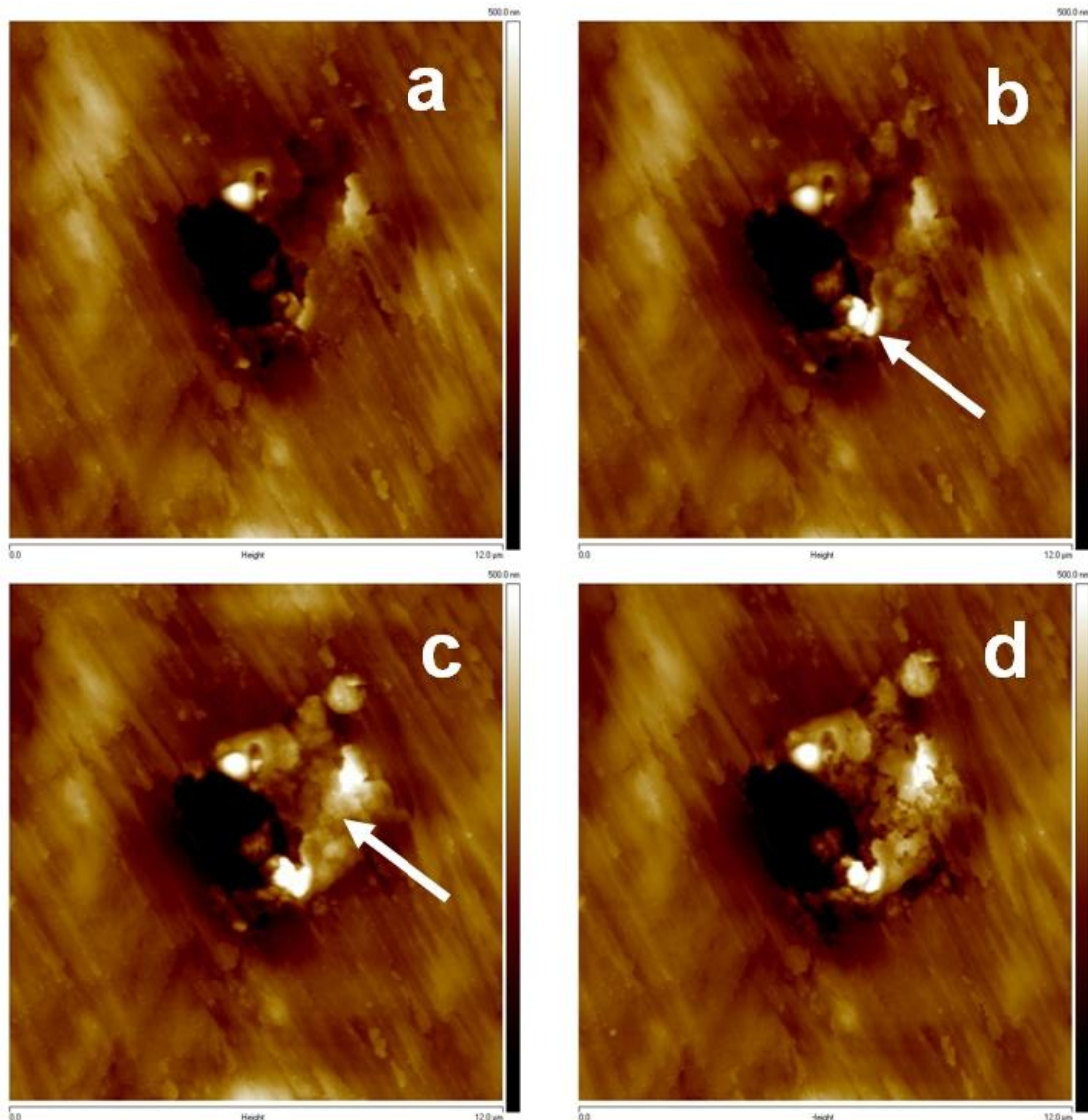


Abbildung 88: Oxidation und Volumenzunahme einer Ausscheidung auf Ti-FM, WB 900 °C an Luft. a) etwa zwei Stunden nach dem Schleifen. b) nach 49 Stunden. c) nach 194 Stunden. d) nach 195 Stunden an Luft und 15 Minuten in destilliertem Wasser. 12 X 12 µm², Höhenskala 500 nm.

4.6.2. Diskussion der Resultate von Ti₆Al₂Fe₁Mo_{0.9}La_{0.5}Cu_(0.3Si)

Die Ruhepotentiale der Legierungen Ti-FM und Ti-FMS steigen mit zunehmender Expositionszeit in 1,5 gew% NaCl an, da auf den Legierungen ein schützender Passivfilm aufwächst, der hauptsächlich aus TiO₂ besteht [57, 58, 59]. Ebenso kann eine Passivierung in HCl und in verdünnter H₂SO₄ (0,6 gew%) beobachtet werden. Lediglich in 5 gew% H₂SO₄ zeigt die Probe ein aktives Verhalten, was durch einen Expositonsversuch (Abbildung 81, Seite 82) bestätigt werden konnte. Im Falle der starken H₂SO₄ kann eine flächige Korrosion beobachtet werden, wobei die α-Phase der Legierung etwas stärker angegriffen wird. Bei

Polarisation in NaCl zeigen die lediglich wärmebehandelten Proben einen Aktivpeak bei ca. 0 V vs. NHE. Dieser Peak rührt von der Oxidation der Lanthanpartikel her, wie auch in EC-AFM Untersuchungen gezeigt werden konnte (Abbildung 86, Seite 84). Der Grund für das leicht niedrigere Potential der Oxidation bei EC-AFM (-200 mV Vs. NHE) ist durch die Geometrie der Zelle bedingt. In der Zelle findet trotz kontinuierlichen Pumpens eine leichte Aufkonzentration der Lösung statt. Durch das Pumpen selbst entstehen veränderte Bedingungen im Vergleich zu den Polarisationsmessungen, wo der Elektrolyt stillstehend war. Cyclovoltammetrische Messungen deuten darauf hin, dass die Oxidation der Partikel ein diffusionsabhängiger Prozess ist. Dies ist aufgrund der starken Peakverschiebungen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ersichtlich. Ebenso findet Peakverschiebung mit zunehmender Auslagerungszeit statt, was auf die Bildung von Deckschichten hindeutet. In einem gerührten Elektrolyt zeigen sich wesentlich schwächere Peakverschiebungen, was bedeutet, dass die Deckschichtbildung aufgrund der Strömungsverhältnisse behindert ist. Betrachtet man die Oxidation des Partikels in (Abbildung 87, Seite 85), so wird klar, dass die Deckschichtbildung durch die Oxidationsprodukte der Partikel entsteht. Zwar zeigen SKPFM Messungen, dass die Partikel aus Bereichen unterschiedlicher Voltapotentiale bestehen, was die Vermutung nahelegt, dass es sich bei den Bereichen hohen Potentials um Regionen mit hohem Kupfergehalt handelt. Es konnte jedoch kein Einfluss dieser Tatsache in Messungen beobachtet werden. Gründe hierfür könnten auch darin liegen, dass es sich bei der Auflösung um einen sehr schnellen Prozess handelt, welcher mit den hier verwendeten Messmethoden nicht aufzulösen ist. Bei Betrachtung der Legierungszusammensetzung zeigt sich, dass die Partikel im Inneren aus Lanthan bestehen und meist von einer kupferreicheren Phase umhüllt sind (Abbildung 89).

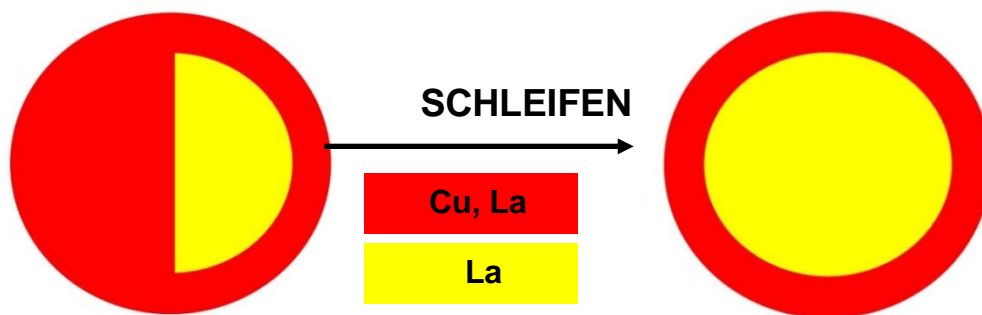


Abbildung 89: Schematische Darstellung eines von einem kupferreichen Bereich umhüllten Lanthanpartikels im Halbschnitt (links) und im Vollschnitt (rechts). Nach dem Schleifen liegt der Partikel wie im Vollschnitt angezeigt vor. Daher die in den WDX Messungen gefundene Ringstruktur.

Expositionsversuche über 20 Tage konnten zeigen, dass die Legierungen in 1,5 gew% NaCl lediglich eine Auflösung der Partikel zeigen. Es muss angemerkt werden, dass es sich nach jetzigem Kenntnisstand weniger um eine Auflösung im klassischen Sinne handelt, sondern vielmehr um eine Oxidation mit anschließendem Abtransport der Produkte durch Strömung oder Konvektion. Lanthan wird aufgrund seiner Empfindlichkeit bereits an Luft oxidiert, auch wenn dieser Prozess wesentlich langsamer ist, als im Elektrolyt. Ausgehend von der typischen Chemie des Lanthans handelt es sich bei den Oxidationsprodukten aller

Wahrscheinlichkeit um $\text{La}(\text{OH})_3$ oder LaOOH [60]. Abbildung 90 zeigt ein Modell für die Oxidation der Partikel, indem die zweite, kupferreiche Phase, der Einfachheit vernachlässigt wurde. Im Vergleich zu Ti6Al4V weist die Legierung aufgrund des Vorhandenseins mindestens einer Extraphase eine leicht verminderte Beständigkeit auf. Es besteht die Möglichkeit, dass Partikel als Einleitungsstellen für Lokalkorrosion dienen, was aber nicht einwandfrei bewiesen werden konnte. Die früheren Durchbrüche von Ti-FM und Ti-FMS im Vergleich zu Ti6Al4V [Y] verdeutlichen die verringerte Korrosionsstabilität. Allerdings fungieren hier Gussdefekte wie Lunker oder Poren oftmals als Einleitungsstellen, so dass die Legierungszusammensetzung nicht direkt für die verminderte Stabilität verantwortlich gemacht werden kann. Dies bedeutet, dass eine Reduktion der Anzahl der Gussdefekte die Korrosionsstabilität noch weiter erhöhen kann und somit den Werkstoff wettbewerbsfähiger im Vergleich zu Ti6Al4V machen kann.

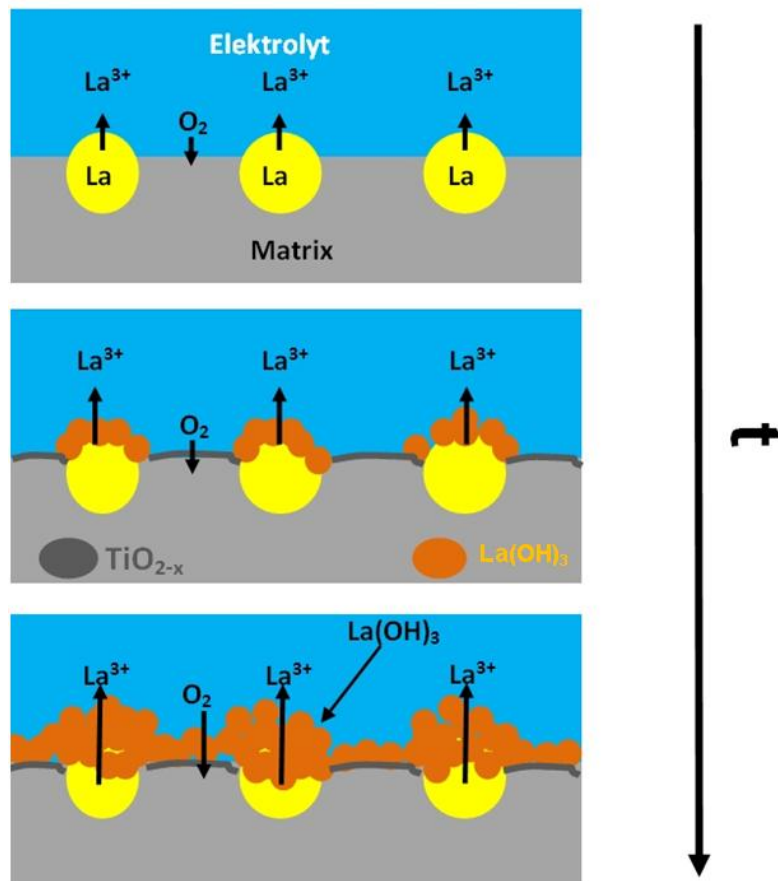


Abbildung 90: Schema von Ti-FM(S) in NaCl Elektrolyt. Der Diffusionsweg der Lanthanionen erhöht sich mit der Zeit, da die poröse $\text{La}(\text{OH})_3$ Schicht immer dicker wird. Gleichzeitig bildet sich auch auf der Oberfläche ein dünner $\text{La}(\text{OH})_3$ -Belag aus, der seinerseits die Diffusionswege für O_2 in die Werkstoffmatrix verlängert, was auch das Wachstum der TiO_{2-x} Schicht verlangsamt.

4.6.3. Untersuchungen an Ti6Al4V2Nd

Nachfolgend sind die Resultate aus elektrochemischen Untersuchungen, Untersuchungen der Mikrostruktur(WDX) sowie Expositionsversuchen mit anschließender Oberflächencharakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgeführt. Des Weiteren wurden auch Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. Im Folgenden wurde nur eine Probe Ti6Al4V2Nd im Gusszustand untersucht.

4.6.3.1. Elektrochemische Untersuchungen

(c) Potentiodynamische Polarisation

Abbildung 91 zeigt die Ruhepotentialverläufe von Ti6Al4V2Nd in verschiedenen Medien über einen Zeitraum von 17 Stunden. In 1,5 gew% NaCl sowie in der 1M NaCl Lösung mit 0,1 M Na₂SO₄ zeigt sich ein kontinuierliches Ansteigen des Potentials. In HCl hingegen findet der Anstieg recht schnell statt, erreicht jedoch nach 5 bzw. 12 Stunden ein Maximum. Anschließend fällt das Potential wieder ab. Die Werte nach 17 Stunden sind mit 0 bzw 0,3 V vs. NHE jedoch deutlich höher als die, die in NaCl erreicht werden. Ähnliche Verläufe des Ruhepotentials können in Abbildung 92 beobachtet werden. In verdünnter H₂SO₄ sowie in H₃PO₄ findet ein schneller Anstieg des Ruhepotentials mit anschließend flachem Verlauf statt. Nur in 5 gew% H₂SO₄ fällt das Potential sehr schnell auf einen Wert von ca. -450 mV vs. NHE und bleibt anschließend stabil. Wird die Legierung einer Fluoridhaltigen Lösung ausgesetzt, steigt das Ruhepotential ebenfalls an, jedoch ist der Verlauf unruhiger (Abbildung 93). Der Wert nach 17 Stunden ist bei erhöhter Fluoridkonzentration (1000 ppm) mit -0,3V vs. NHE niedriger als bei 100 ppm Fluorid mit -0,23 V vs. NHE.

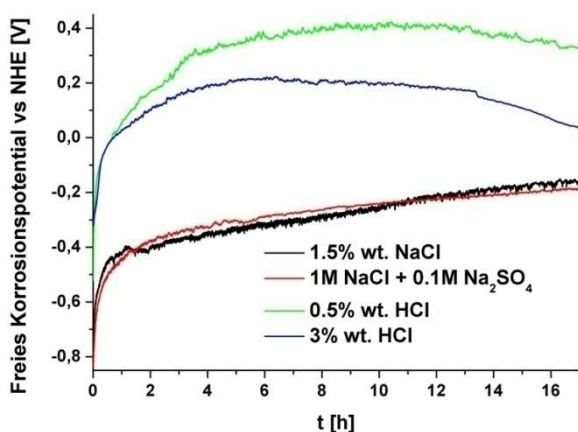


Abbildung 91: Ruhepotentialverläufe von Ti6Al4V2Nd in verschiedenen Medien.

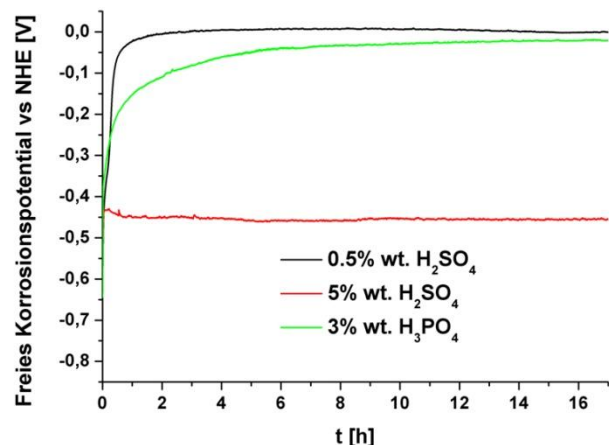


Abbildung 92: Ruhepotentialverläufe von Ti6Al4V2Nd in verschiedenen sauren Medien.

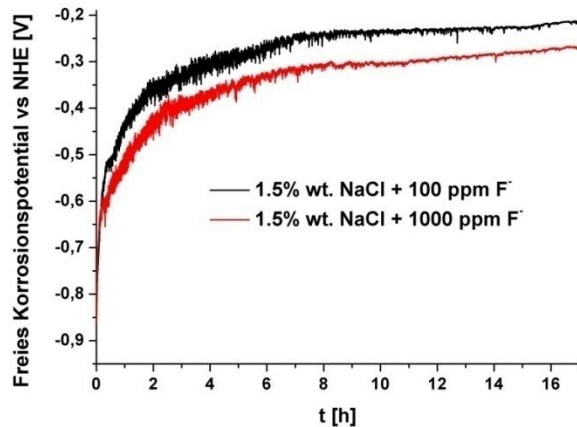


Abbildung 93: Ruhepotentialverläufe von Ti6Al4V2Nd in fluoridhaltiger NaCl Lösung.

Nach einer Expositionszeit von 90 min weist die Legierung in 1,5 gew% NaCl sowie in NaCl mit Na_2SO_4 ein Aktivmaximum ähnlich zu der lanthanhaltigen Variante auf (Abbildung 94). Dieses Maximum erscheint nicht in sauren Medien. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Legierung auch in verdünnter H_2SO_4 und in H_3PO_4 (Abbildung 95). In 5 gew% H_2SO_4 jedoch zeigt sich ein großer Aktivberg bei -0,3 V vs. NHE. Bei Polarisation nach 90 Minuten in fluoridhaltigen Medien zeigt sich ein starker Unterschied zwischen 100 und 1000 ppm Fluoridanteil (Abbildung 96). Bei 100 ppm verläuft die Kurve ähnlich der von 1,5 gew% NaCl, auch wenn in Fluorid die Kurve einen unruhigeren Verlauf hat. Bei 1000 ppm wird ab 0,2 V vs. NHE eine deutlich höhere Stromdichte erreicht, die ca. um den Faktor 20 größer ist. Bei dieser Messung bricht die Probe mit 3 V auch deutlich früher durch als bei 100 ppm Fluorid mit 4V.

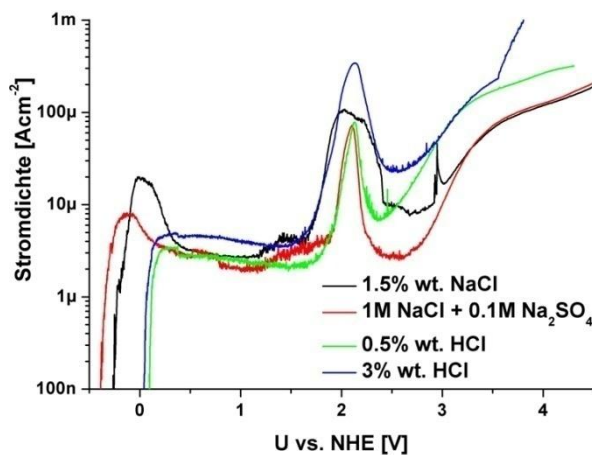


Abbildung 94: Polarisationkurven von Ti6Al4V2Nd nach 90 min Expositionszeit in verschiedenen Medien.

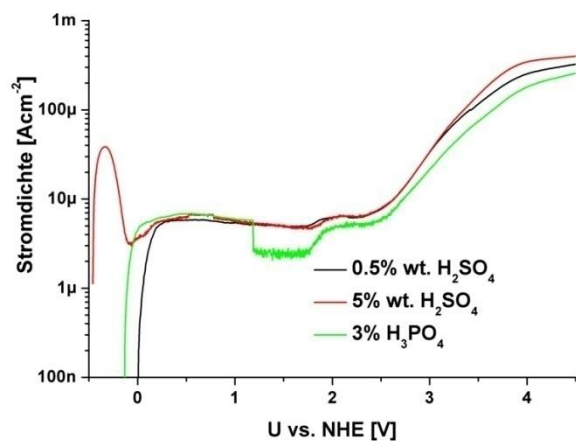


Abbildung 95: Polarisationkurven von Ti6Al4V2Nd nach 90 min Expositionszeit in verschiedenen, saueren Medien.

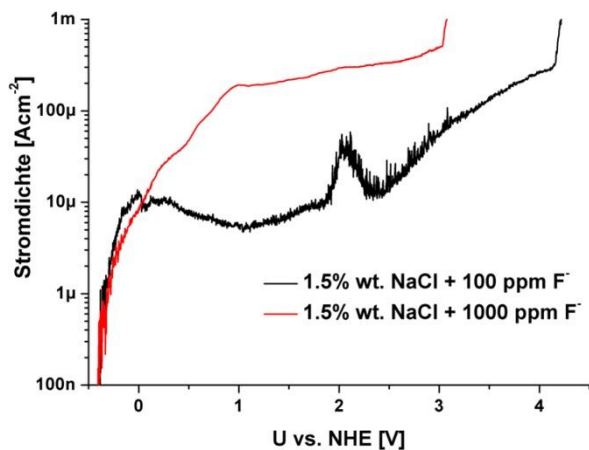


Abbildung 96: Polarisationskurven von Ti6Al4V2Nd nach 90 min Expositionszeit in verschiedenen, fluoridhaltigen Medien.

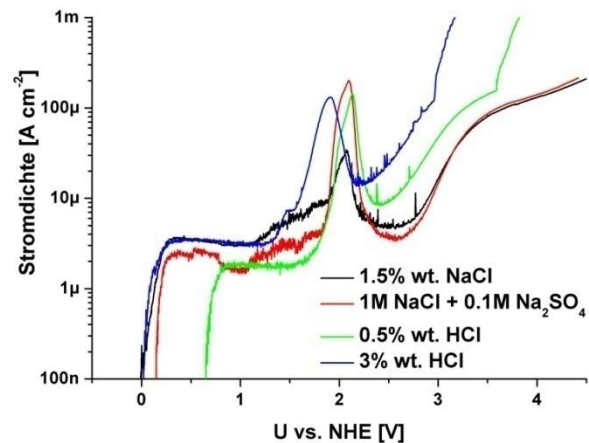


Abbildung 97: Polarisationskurven von Ti6Al4V2Nd nach 17 Stunden Expositionszeit in verschiedenen Medien.

Nach einer Expositionszeit von 17 Stunden taucht das Aktivmaximum in NaCl Lösungen nicht mehr auf (Abbildung 97). In HCl verhält sich die Probe genau wie nach 90 min Expositionszeit. In Abbildung 98 sind die Polarisationskurven in H_2SO_4 und H_3PO_4 zu sehen. Hier unterscheidet sich das Verhalten nicht von dem nach 90 Minuten Expositionszeit. Ebenso ist das Verhalten in 100 und 1000 ppm Fluorid sehr ähnlich (Abbildung 99).

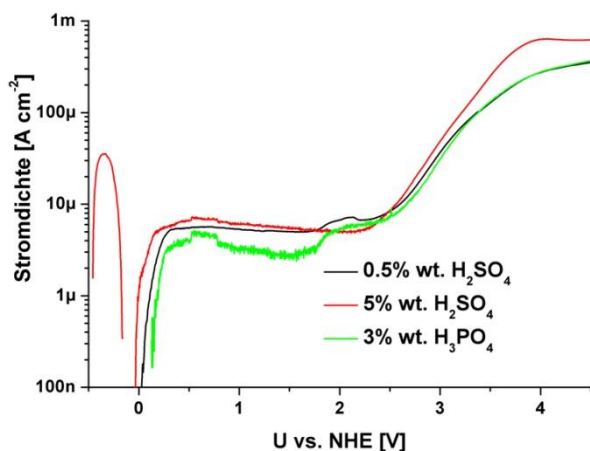


Abbildung 98: Polarisationskurven von Ti6Al4V2Nd nach 17 Stunden Expositionszeit in verschiedenen, sauren Medien.

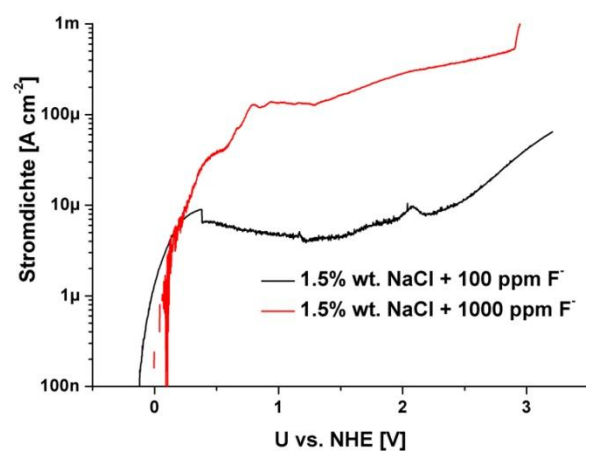


Abbildung 99: Polarisationskurven von Ti6Al4V2Nd nach 17 Stunden Expositionszeit in verschiedenen, fluoridhaltigen Medien.

(d) Cyclovoltammetrie

In Abbildung 100 und Abbildung 101 sind die Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach 15 Minuten Expositionszeit in 1,5 gew% NaCl Lösung gezeigt. Im Gegensatz zu den lanthanhaltigen Legierungen unterscheiden die gerührten Systeme sich nicht von den ungerührten Systemen. Lediglich die Peakposition bei der Messung mit 50 mV/s im gerührten System scheint leicht nach rechts verschoben zu sein. Beim Vergleich der Messungen über verschiedene Expositionszeiten fällt auf, dass lediglich im gerührten

System (Abbildung 103) eine signifikante Abnahme der Maximalstromdichte mit zunehmender Expositionszeit zu erkennen ist. Im ungerührten System (Abbildung 102) findet zwar eine Peakverschiebung statt, jedoch nehmen die Peakstromdichten sowie die Fläche unterhalb der Peaks nur sehr schwach ab. Trotz allem sind nach 30 und nach 60 Minuten zusätzliche Peaks erkennbar, ähnlich zur lanthanhaltigen Legierung.

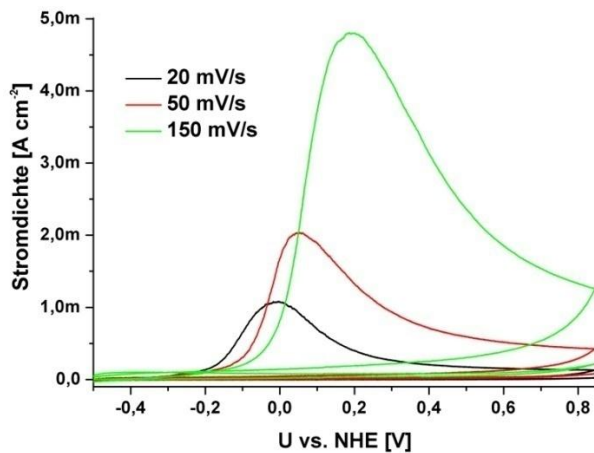


Abbildung 100: Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach 15 min Expositionszeit in 1,5 gew% NaCl, ungerührt.

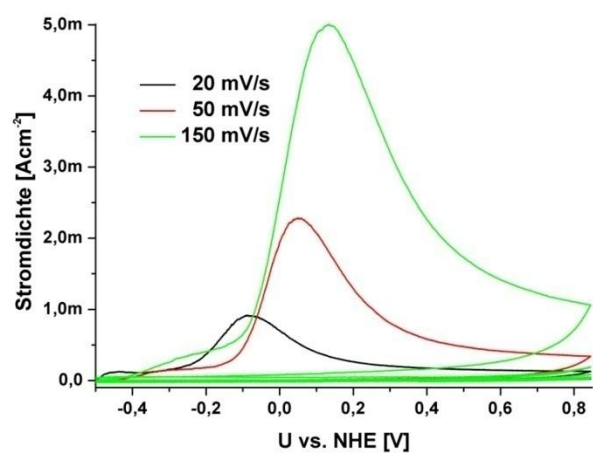


Abbildung 101: Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach 15 min Expositionszeit in 1,5 gew% NaCl, gerührt.

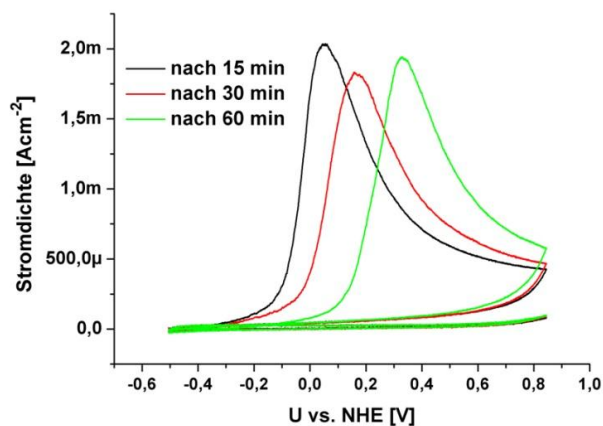


Abbildung 102: Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach verschiedenen Expositionszeiten in 1,5 gew% NaCl, ungerührtes System.

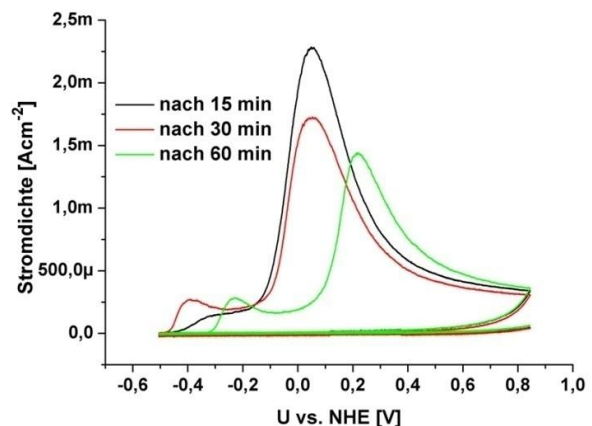


Abbildung 103: Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach verschiedenen Expositionszeiten in 1,5 gew% NaCl, gerührtes System.

In Lösung mit 1000 ppm Fluorid zeigt die Probe Ti6Al4V2Nd ein komplett anderes Verhalten. Zwar ist bei 150 mV/s Vorschub eine leichte Schulter bei knapp 0 V vs. NHE sowohl im gerührten als auch im ungerührten System erkennbar, jedoch kann hier keinerlei Aktivmaximum erkannt werden (Abbildung 104, Abbildung 105). Stattdessen zeigen alle Messungen eine stark ansteigende Stromdichte mit zunehmendem Potential und im Gegensatz zum NaCl System auch im zweiten Scan noch eine signifikante Stromdichte. Dies deutet darauf hin, dass ein bestimmter Oxidationsvorgang innerhalb des ersten Scans nicht

abgeschlossen werden kann. Trotz allem zeigen die Proben im kathodischen Bereich keinerlei signifikante Stromdichte, was ebenfalls auf einen irreversiblen Prozess schließen lässt.

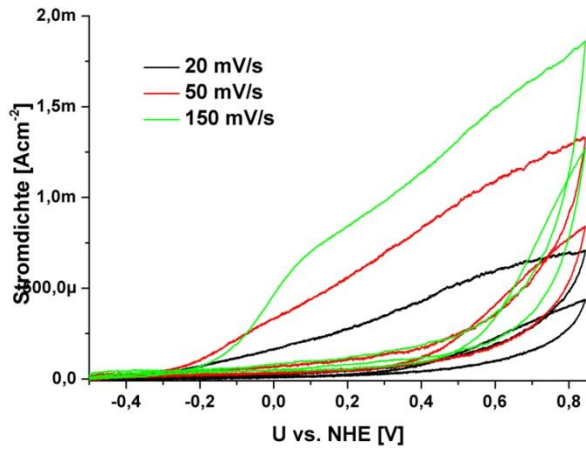


Abbildung 104: Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach 15 min Expositionszeit in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid, ungerührtes System.

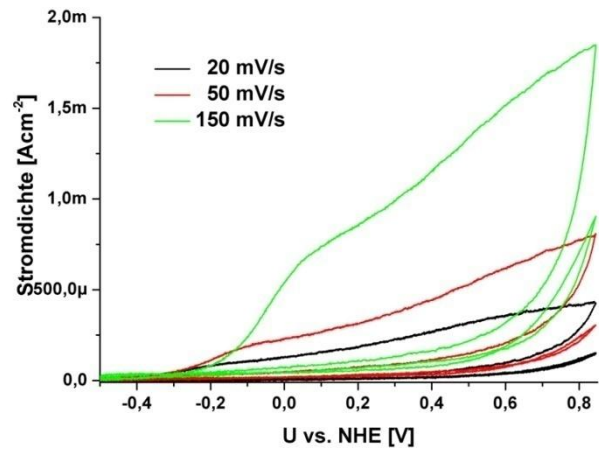


Abbildung 105: Cyclovoltammogramme von Ti6Al4V2Nd nach 15 min Expositionszeit in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid, gerührtes System.

4.6.3.2. Mikrostruktur und Expositionsversuche

Im Gegensatz zu Ti-FM und Ti-FMS zeigt die Probe Ti6Al4V2Nd Ausscheidungen hauptsächlich an den Korngrenzen, auch wenn sich innerhalb der Körner kleinere Ausscheidungen finden. Wie Abbildung 106 zeigt, finden sich laut WDX Analyse nur Partikel aus Neodym.

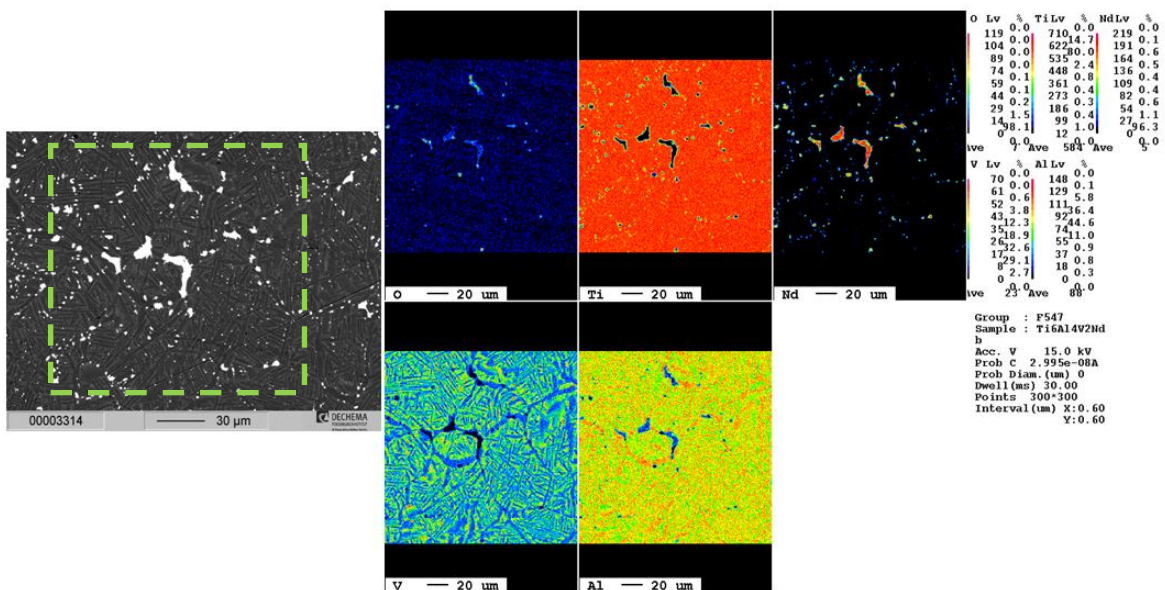


Abbildung 106: WDX Aufnahme der Oberfläche von Ti6Al4V2Nd. Der analysierte Bereich ist grün gestrichelt dargestellt.

Ein weiterer Unterschied zu Ti-FM und Ti-FMS besteht in der Tatsache, dass bei Ti6Al4V2Nd zwischen manchen Partikeln eine fadenartige Verbindung besteht, wie in Abbildung 107 und Abbildung 108 gezeigt.

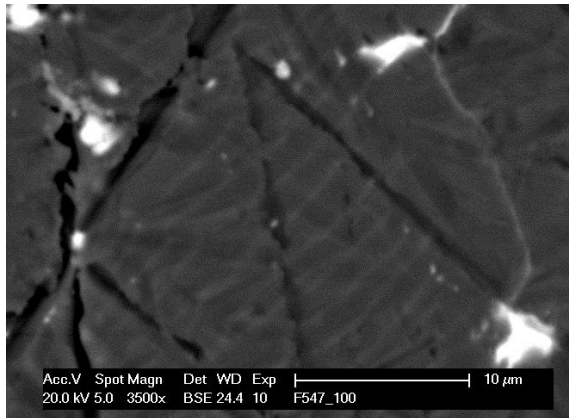


Abbildung 107: REM Aufnahme der Mikrostruktur von Ti6Al4V2Nd. Das BSE Bild zeigt eine fadenartige Verbindung zwischen zwei Partikeln.

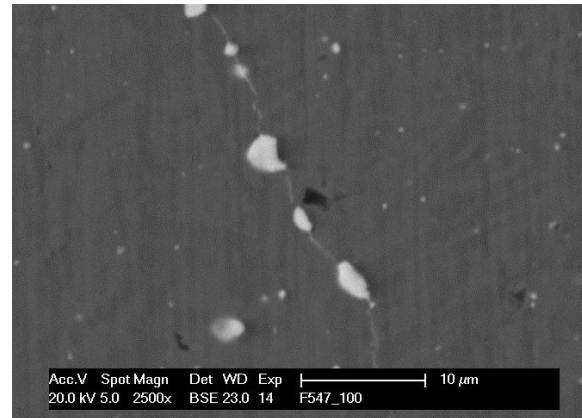


Abbildung 108: REM Aufnahme der Mikrostruktur von Ti6Al4V2Nd. Die fadenartige Struktur verbindet mehrere Partikel.

Bei Exposition in 1,5 gew% NaCl für 24 Stunden werden die Partikel aufgelöst, die Oberfläche der Matrix jedoch nicht angegriffen (Abbildung 109, Abbildung 110).

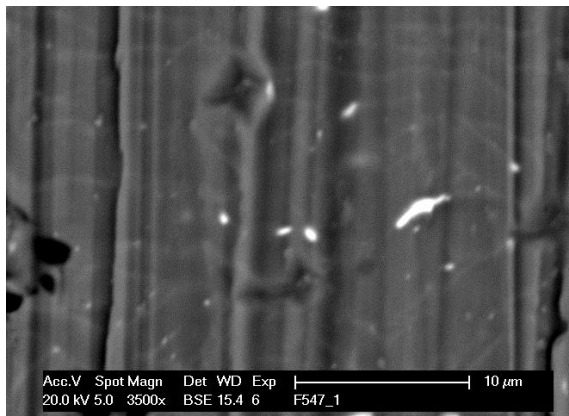


Abbildung 109: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd vor der Exposition in 1,5 gew% NaCl.

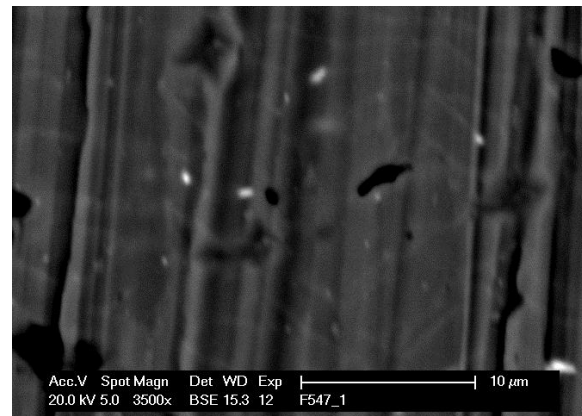


Abbildung 110: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd nach der Exposition für 24 Stunden in 1,5 gew% NaCl.

Abbildung 111 und Abbildung 112 zeigen die Probe vor und nach der Exposition in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid für 24 Stunden. Hier sind trotz der gleichen Konzentration an NaCl nur sehr wenige Partikel aufgelöst.

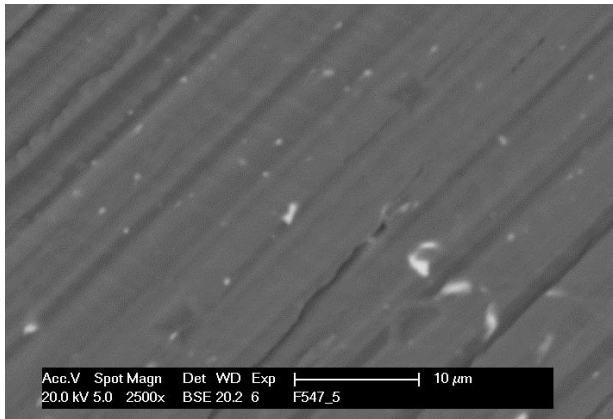


Abbildung 111: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd vor der Exposition in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid.

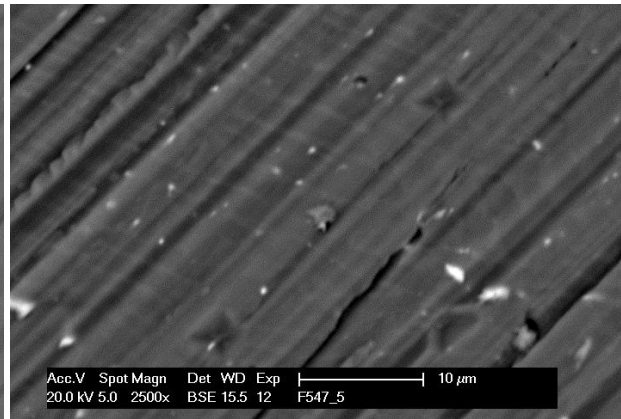


Abbildung 112: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd nach der Exposition in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid.

Bei einer Exposition für 15 Tage in 1,5 gew% NaCl ist die Oberfläche genauso korrodiert wie nach 24 Stunden (Abbildung 113, Abbildung 114). Es sind beinahe alle Oberflächenpartikel aufgelöst. Auffällig ist, dass an manchen Stellen, wo sich vorher Partikel befanden, nun Risse und stufenartige Strukturen zu sehen sind. Abbildung 115 und Abbildung 116 zeigen einen Partikel vor und nach der Exposition für 24 Stunden in 1,5 gew% NaCl. Nach der Exposition wurde eine höhere Vergrößerung gewählt, um das innere der Vertiefung besser sichtbar zu machen.

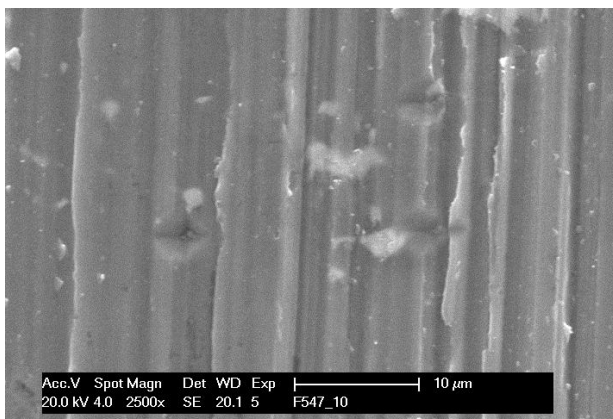


Abbildung 113: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd vor der Exposition in 1,5 gew% NaCl.

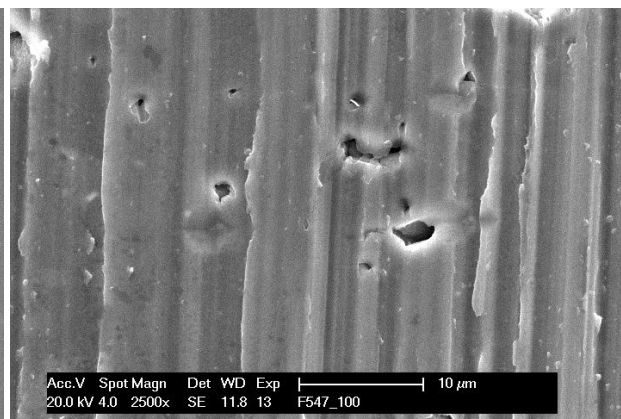


Abbildung 114: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd nach der Exposition in 1,5 gew% NaCl für 15 Tage.

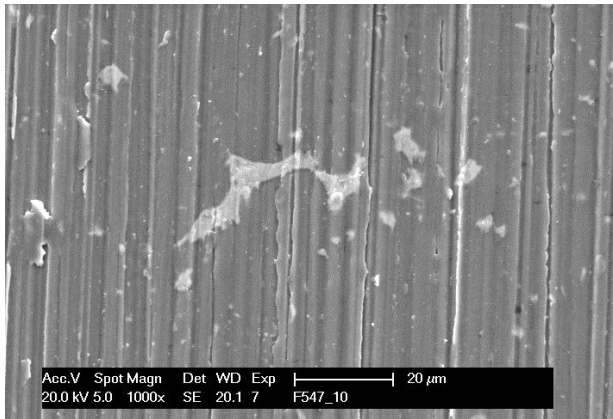


Abbildung 115: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd vor der Exposition in 1,5 gew% NaCl.

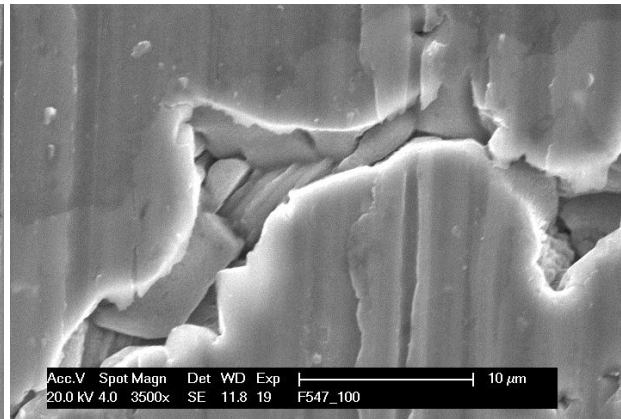


Abbildung 116: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd nach der Exposition in 1,5 gew% NaCl für 15 Tage.

Im Gegensatz zur vollständigen Auflösung der Partikel in 1,5 gew% NaCl zeigt die mit 1000 ppm Fluorid versetzte Lösung nur einen ganz leichten Angriff der Partikel. Aus Abbildung 117 und Abbildung 118 ist klar ersichtlich, dass die Oberfläche nur leicht angegriffen wurde und viele Partikel noch intakt sind. Der Partikel aus Abbildung 119 wurde mittels einer Punkt-EDX Analyse untersucht und es zeigt sich, dass dort eine erhöhte Fluoridkonzentration vorliegt, jedoch nur eine geringe Konzentration an Natrium.

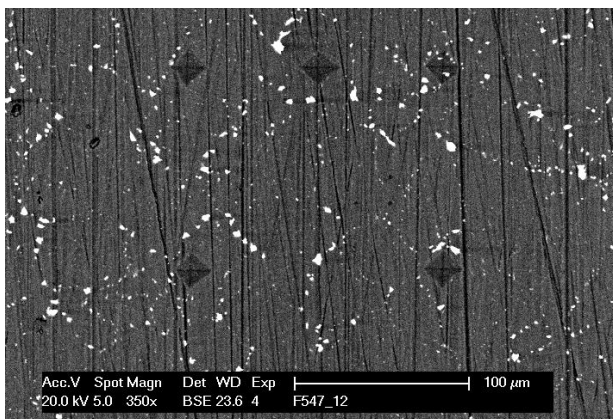


Abbildung 117: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd vor der Exposition in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid.

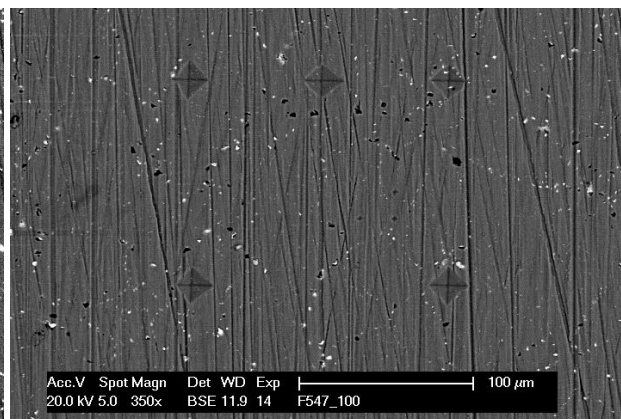


Abbildung 118: REM Aufnahme von Ti6Al4V2Nd nach der Exposition in 1,5 gew% NaCl+ 1000 ppm Fluorid für 15 Tage.

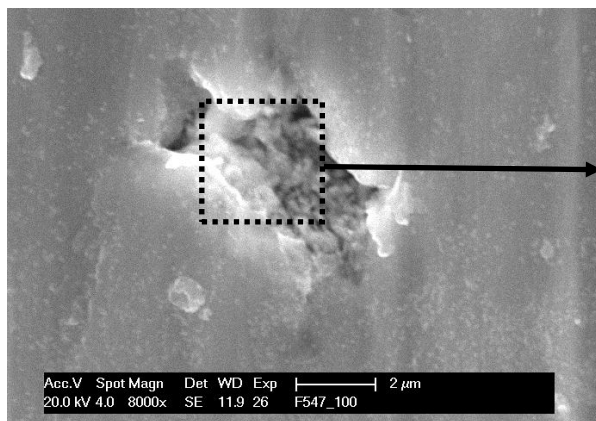


Abbildung 119: Partikel auf Ti6Al4V2Nd nach 15 Tagen in 1,5 gew% NaCl + 1000 ppm Fluorid.

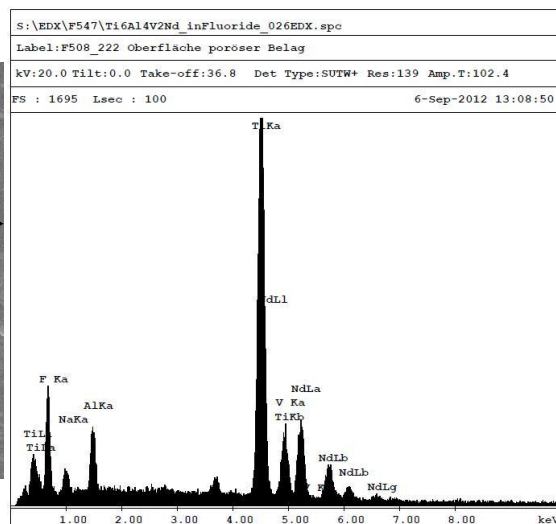


Abbildung 120: EDX-Analyse des Partikels aus Abbildung 119.

Abbildung 121 und Abbildung 122 zeigen die Probe Ti6Al4V2Nd vor und nach Exposition in 5 gew% H₂SO₄. Nach der Exposition ist die Oberfläche deutlich angegriffen. Es sind starke Angriffsspuren entlang der Korngrenzen zu sehen, wo sich vorher Partikel befanden. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich wie bei Ti-FM und Ti-FMS ein Angriff der α-Phase (Abbildung 123).

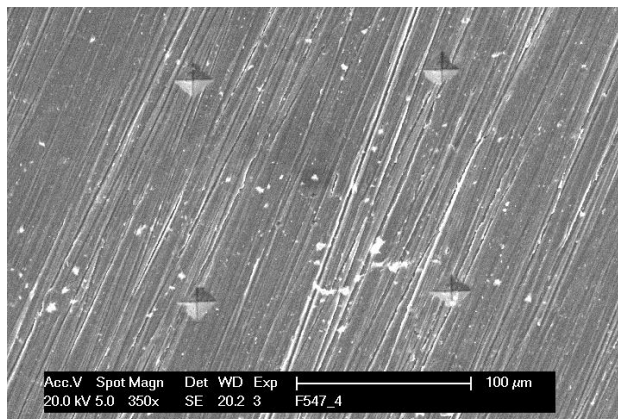


Abbildung 121: Partikel auf Ti6Al4V2Nd vor der Exposition in 5 gew% H₂SO₄.

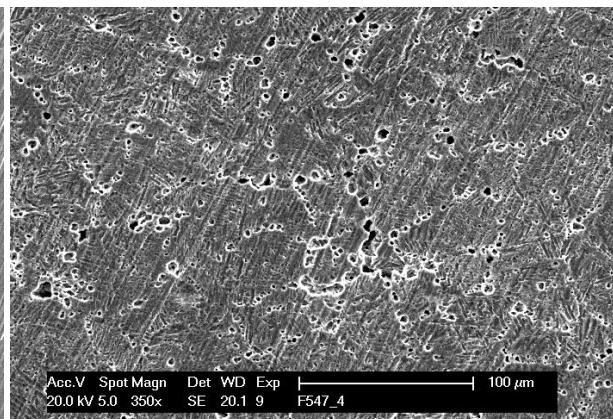


Abbildung 122: Partikel auf Ti6Al4V2Nd nach 24 Stunden Exposition in 5 gew% H₂SO₄.

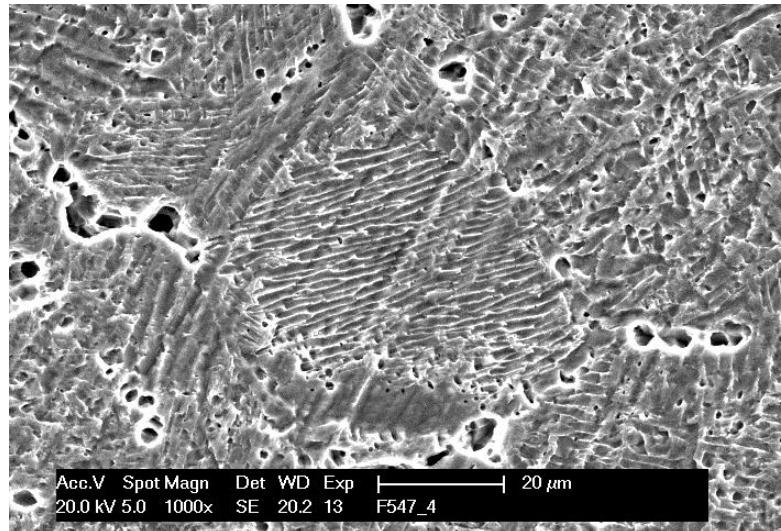


Abbildung 123: Angriff der α -Phase nach 24 Stunden Exposition in 5 gew% H_2SO_4 .

4.6.3.3. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

In 1,5 gew% NaCl Lösung zeigt sich die Oxidation der Partikel bereits nach 23 Minuten durch einen starken Volumenzuwachs (Abbildung 124, Abbildung 125). Es sind außerdem verschmierte Bereiche zu sehen, welche durch lose auf der Oberfläche anhaftende Partikel verursacht werden, die durch den Cantilever herumgeschoben werden. Bei zusätzlicher Polarisierung zeigt sich eine leichte Bedeckung der Oberfläche mit Partikeln (Abbildung 126, Abbildung 127).

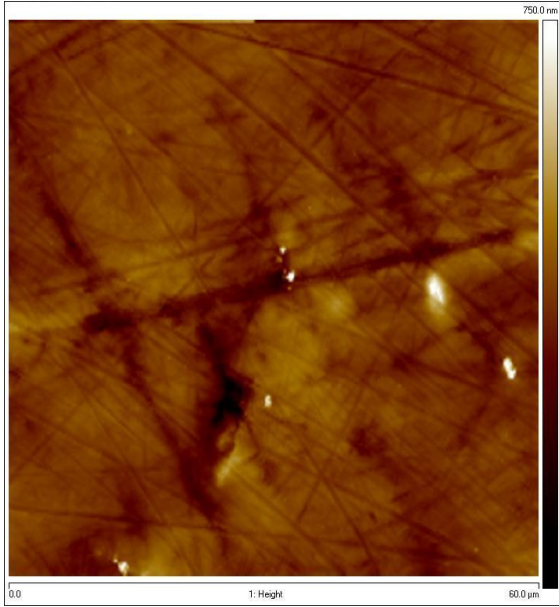


Abbildung 124: Oberfläche von Ti6Al4V2Nd an Luft. (60 µm X 60 µm, Höhenskala 750 nm).

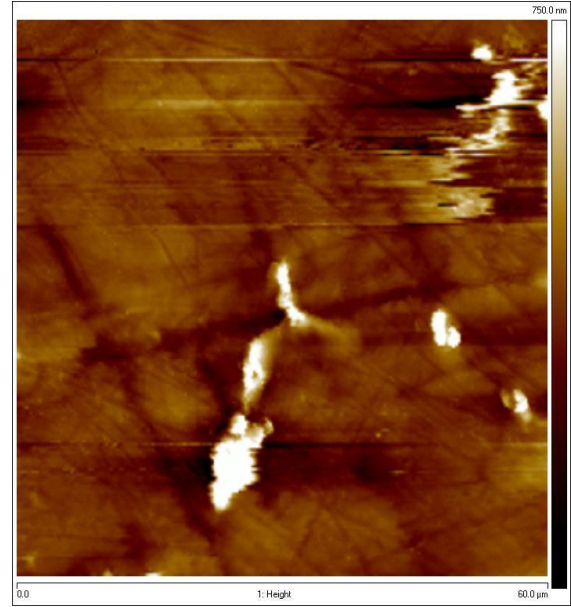


Abbildung 125: Oberfläche von Ti6Al4V2Nd nach 23 min in 1,5 gew% NaCl am Ruhepotential. (60 µm X 60 µm, Höhenskala 750 nm).

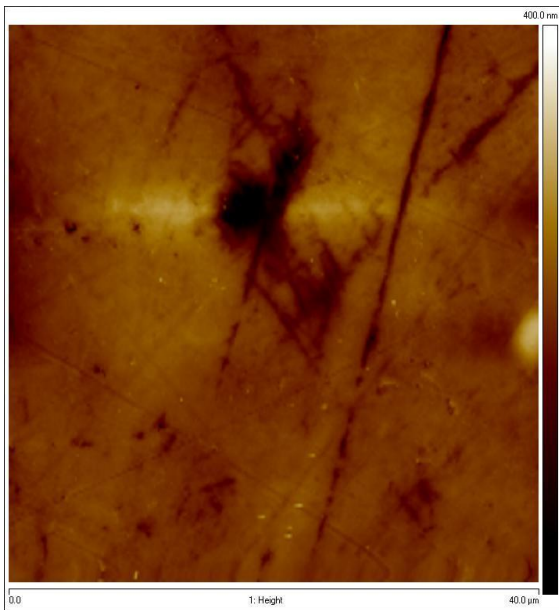


Abbildung 126: Oberfläche von Ti6Al4V2Nd an Luft. (40 µm X 40 µm, Höhenskala 400 nm).

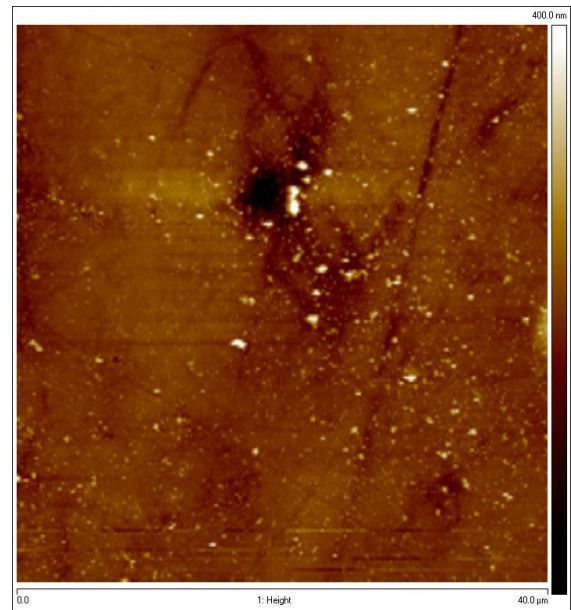


Abbildung 127: Oberfläche von Ti6Al4V2Nd -200 mV vs. NHE in 1,5 gew% NaCl am Ruhepotential. (40 µm X 40 µm, Höhenskala 400 nm).

4.6.4. Zusammenfassung der Resultate

Die Probe Ti6Al4V2Nd zeigt ein ähnliches Verhalten wie Ti-FM und Ti-FMS. Die Neodym Partikel lösen sich in 1,5 gew% NaCl sowie sauren Medien auf. In fluoridhaltiger Lösung bildet sich auf den Partikeln eine fluorhaltige Verbindung, die zu einem Schutz der Partikel führt. Aufgrund der elektrochemischen Resultate muss davon ausgegangen werden, dass

statt der Partikel in diesem Fall die Matrix angegriffen wird, wie dies bei Ti6Al4V bekannt ist [61]. Wie bei Ti-FM und Ti-FMS bildet sich auch bei Ti6Al4V2Nd eine Deckschicht aus, die vermutlich aus Nd(OH)_3 besteht. Im Gegensatz zur lanthanhaltigen Legierung nimmt die Peakstromdichte sowie die umgesetzte Ladung nur schwach mit der Zeit ab, wie Cyclovoltammogramme zeigen (Abbildung 102, Seite 92). Ferner zeigt die Legierung auch in cyclischen Versuchen einen Angriff in fluoridhaltiger Lösung. Der Grund für die geringe Ladungsabnahme mit der Zeit liegt darin, dass die Legierung mit 2 gew% Nd einen höheren Anteil an einem seltenen Erdenmetall enthält, als die lanthanhaltige Variante. Durch den erhöhten Neodymanteil dauert es auch länger, bis alle Partikel von der Oberfläche aufgelöst sind. In Expositionen zeigt sich in NaCl lediglich eine Auflösung der Partikel, während die Matrix nicht angegriffen wird. Eine Exposition in H_2SO_4 führt zu einer Auflösung der Partikel und einem gleichzeitigem Angriff der Matrix. Hier wird bevorzugt die α -Phase angegriffen. Nach Langzeitexposition in NaCl zeigt sich an Stellen, an denen vorher Partikel waren, eine Rissartige Struktur unterhalb der Partikel. Es ist zu diesem Zeitpunkt unklar, ob die Risse bereits vor der Exposition vorhanden waren oder sich erst durch Elektrolytkontakt bilden. Aufgrund der Polarisationsversuche ist aber von keinerlei weiterer Schädigung durch die Risse auszugehen.

5. Zusammenfassung

5.1. „Allgemein“

Legierungsentwicklung, Gefüge und mechanische Kennwerte

Die Legierung Ti 6Al 4V 0,9La enthält 4 Gew.-% des relativ teuren Legierungselements Vanadium. Dieses sollte durch eine geeignete Kombination anderer β -stabilisierender Elemente substituiert werden, um die Kosten der Legierung zu verringern. Angestrebt wurde der Einsatz von Ferro-Legierungen, die im großen Maße bei der Stahlherstellung verwendet werden und daher günstiger sind als technisch reine Elemente wie zum Beispiel Molybdän. Simulationen mit ThermoCalc[®], Gefügeuntersuchungen und mechanische Untersuchungen führten iterativ zu den Legierungen Ti-FM (Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu) und Ti-FMS (Ti 6Al 2Fe 1Mo 0,9La 0,5Cu 0,3Si). Eisen und Molybdän sollte dabei Vanadium ersetzen, Lanthan die Spanbarkeit verbessern, Kupfer die Duktilität erhöhen und Silizium die Gießbarkeit verbessern. Erste Untersuchungen an den Legierungen waren vielversprechend. Die Partikel waren homogen im Gefüge verteilt und beim Zerspanen bildeten sich die gewünschten kurzbrechenden Segmentspäne. EDX-, EPMA- und Synchrotronuntersuchungen der Partikel ergaben eine Kombination von Aluminium, Kupfer und Lanthan, die genaue Zusammensetzung der intermetallischen Phase konnte nicht ermittelt werden. Schwächen der Legierung offenbarten sich beim Rundkneten. Die meisten der Ti-FM Proben brachen bereits beim Umformen, die restlichen waren von Rissen durchzogen, die eine Zugprobenfertigung nahezu unmöglich machten. Die wenigen hergestellten Zugproben brachen bereits bei der Feindehnungsmessung. Die Legierung Ti-FMS ließ sich etwas besser umformen, aber auch bei diesen Proben kam es zur Ausbildung von Rissen, die eine Zugprobenfertigung behinderten bzw. zu einem vorzeitigen Versagen im Zugversuch geführt haben. Eine Anpassung der Wärmebehandlung brachte nur eine geringfügige Verbesserung. Nur drei der hergestellten Stangen konnten vollständig im Zugversuch getestet werden. Die Bruchdehnung lag bei maximal 2,2 Prozent.

Der Versagensmechanismus wurde eingehend untersucht. Vermutet wurde, dass es durch Heißrisse und Lunker zu einer Vorschädigung des Stangenmaterials kommt, die beim Rundkneten zur Ausbildung von Rissnetzwerken führt. ThermoCalc[®] Simulationen mit dem Scheil-Modul haben gezeigt, dass Eisen, Kupfer und Silizium das Erstarrungsintervall in Abhängigkeit von der Menge vergrößern. Es wurden verschiedene Legierungen hergestellt (Kapitel 4.3.2.) und das Gießverhalten untersucht. Die Heißrisse neigung war bei den Legierungen mit Kupfer und Lanthan am größten. Bei diesen Legierungen wurden außerdem nach der ersten Wärmebehandlung kleine Anrisse an den Partikeln gefunden. Es zeigte sich außerdem, dass mit steigendem Eisengehalt weniger Proben Risse an der Oberfläche aufwiesen.

Das Legierungselement Eisen sorgt für eine homogene Verteilung der Partikel. Außerdem besitzt es einen starken Einfluss auf das Erstarrungsintervall. Deswegen wurde nach alternativen Elementen gesucht, die i) eine homogene Verteilung der Partikel bewirken, ii) nur einen geringen Einfluss auf das Schmelzintervall haben, iii) kostengünstig sind und iv)

keine intermetallische Phase mit dem Lanthan bilden. Am vielversprechendsten ergaben sich Chrom und Mangan. Beide Elemente bewirkten jedoch nur eine sehr geringe Ausscheidung der Partikel im Korninneren.

Durch die Verwendung von Niob statt Molybdän wurde eine höhere Duktilität erwartet. Es wurden verschiedene Legierungen mit unterschiedlichem Niobgehalt mit und ohne Kupfer sowie mit und ohne Silizium hergestellt und untersucht. Auch bei diesen Legierungen brachen einige beim Rundkneten bzw. hatten innere Risse, die im Zugversuch zu einem vorzeitigen Versagen führten.

Bei allen Legierungen mit 2% Eisen wurden im Gefüge teilweise sehr große Partikel gefunden, die bis zu 20 μm groß waren. Außerdem wurden auf der Bruchfläche einer beim Rundkneten gebrochenen Probe Bereiche gefunden, bei denen das aufgeschmolzene Lanthan einen durchgehenden Saum gebildet hatte. Die großen Lanthanpartikel schmelzen beim Rundkneten auf und durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (intermetallische Phase oder festes Lanthan \rightarrow flüssige Phase) kommt es zu einer Materialtrennung, meist in der Probenmitte, und es bilden sich Rissnetzwerke, die zum Versagen führen. Am Randbereich sind die Partikel bedingt durch die schnellere Abkühlung kleiner und feiner verteilt. Die Risse sind hier weniger ausgeprägt oder nicht vorhanden. Aus diesem Grund sind die Schädigungen des Materials nicht immer an der Oberfläche zu erkennen.

Die Legierung Ti 6Al 7Nb 0,9La hat vergleichbar kleine Partikel. Die maximal gemessene Partikelgröße lag deutlich unter 10 μm . Das Material ließ sich gut umformen und die Bruchdehnung lag bei 8,3%. Diese Legierung und die Automaten Titan Legierung wurden mit 0,25%, 0,5% und 1% Eisen legiert. Die durchschnittliche Partikelgröße nahm mit steigendem Eisengehalt nur leicht zu, während gleichzeitig die maximale Partikelgröße auf ungefähr 10 μm (1% Eisen) anstieg und die Partikel mit steigendem Eisengehalt homogener im Gefüge verteilt waren. Beim Rundkneten löste sich die schützende Zirkonoxidschicht bei den vanadiumhaltigen Legierungen bereits beim Aufheizen der Proben. Dadurch kam es im Randbereich der meisten Proben zu Rissen, die zu einem vorzeitigen Versagen oder zu geringen Bruchdehnungen im Zugversuch geführt haben. Die wenigen rissfreien Proben hatten eine maximale Bruchdehnung von 6,8%. Die niobhaltigen Legierungen zeigten eine höhere Duktilität. Die maximale Bruchdehnung lag hier bei 11% (mit 1% Eisen) und war damit höher, als bei der eisenfreien Legierung, was darauf hindeutet, dass die homogenere Verteilung der Partikel durch Eisen eine höhere Duktilität ermöglicht.

Die Legierung mit der Zusammensetzung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si besitzt eine homogene Verteilung der Lanthanpartikel. Die maximale Partikelgröße liegt unter 10 μm . Im Zugversuch wurden Zugfestigkeiten von 1010 MPa bei einer Bruchdehnung von ungefähr 10% ermittelt. Diese Legierung zeigt ein großes Potential und die mechanischen Eigenschaften werden zurzeit weiter untersucht.

Korrosionsteil

Die Legierung Ti-FM weist, je nach Behandlungszustand die niedrigste Beständigkeit aller drei untersuchten Legierungen auf. Die Legierung Ti-FMS ist in allen Varianten stabil. Eine ähnliche Stabilität weist auch Ti6Al4V2Nd auf.

Alle drei Legierungen zeigen eine selektive Auflösung der Ausscheidungen aus seltenen Erden. Vom Korrosionsverhalten konnte kein Unterschied zwischen Neodym und Lanthan beobachtet werden. Ebenso konnte nicht beobachtet werden, dass die Ausscheidungen als Einleitungsstellen für weitere Lokalkorrosion fungieren. Alle drei Varianten zeigen eine Belagsbildung aufgrund von Hydroxidbildung. Diese Deckschicht ist aber nur schwach passivierend, da der gebildete Belag porös und nur lose anhaftend ist. Des Weiteren sind Hydroxide im sauren Milieu löslich.

Insgesamt betrachtet zeigen die Legierungen Ti-FM, Ti-FMS sowie Ti6Al4V2Nd eine verringerte, jedoch vergleichbare Stabilität zu Ti6Al4V. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass alle Legierungen mindestens eine zusätzliche Phase aufgrund der Beimengung eines seltenen Erdmetalls enthalten. Bei Ti-FM und Ti-FMS bildet sich zu der Lanthanphase noch eine intermetallische Phase, die Kupfer enthält. Diese zweite Phase erschwert die Beurteilung des Korrosionsverhaltens und stellt ein Risiko dar, da dort weitere Lokalkorrosion stattfinden kann. Es scheint daher ratsam, auf eine Beimengung von Kupfer zu verzichten.

5.2. Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Im Rahmen des Projektes wurden neue Titanlegierungen mit verschiedensten Zusammensetzungen hergestellt, die in ihren Eigenschaften der Legierung Ti 6Al 4V ähnlich sein sollten. Dabei wurde das Wissen um das Zusammenspiel verschiedener Legierungselemente im Titan weiterentwickelt. Ein spezielles Augenmerk richtete sich dabei auf die Wirkung von Lanthan im Titan und wie die weiteren Legierungselemente sich in diesem Zusammenhang auswirken. Aus früheren Untersuchungen war bereits bekannt, dass Zinn mit Lanthan eine intermetallische Verbindung eingeht. Dies wurde bei Kupfer und Lanthan ebenfalls festgestellt, die genaue Zusammensetzung der Verbindung konnte nicht geklärt werden. Des Weiteren wurde der Einfluss von Eisen auf Lanthan genauer untersucht. Die während des Projektes gesammelten Erfahrungen ermöglichen es, in Zukunft eine genauere Vorhersage über das Verhalten neuer Legierungen zu treffen. Die ersten Untersuchungen an der Legierung Ti 6Al 2V 3Nb 0,9La 0,7Fe 0,3Si sind sehr vielversprechend. Die Partikel sind homogen im Gefüge verteilt, die Legierung lässt sich gut zerspanen und die Duktilität konnte im Vergleich zur Legierung Ti 6Al 4V 0,9La erhöht werden. Sollten sich die hohen Erwartungen an diese Legierung durch weitere mechanische und korrosive Untersuchungen bestätigen können, ergeben sich in der Zukunft Anwendungsmöglichkeiten in der Bio- und Medizintechnik, dem Anlagen- und Apparatebau oder der Sanitärtechnik.

Die umfangreichen korrosiven Untersuchungen an lanthanhaltigen Legierungen speziell an den Legierungen Ti-FM und Ti-FMS haben gezeigt, dass die Korrosionsstabilität mit der von Ti 6Al 4V vergleichbar ist. Dies ermöglicht Anwendungen im Schiffbau oder der Offshore-Technik.

5.3. Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen

Der Einsatz von Titanwerkstoffen ist in vielen Bereichen interessant, die häufig durch kleine und mittelständische Unternehmen dominiert werden. Zu nennen wären hier zum Beispiel Nischenprodukte aus dem Bereich der Medizintechnik oder aus dem Alltagsbereich wie zum Beispiel Armaturen. Titan ist durch seine Herstellung, Verarbeitung und zum Teil auch durch seine Legierungselemente ein relativ teurer Werkstoff. Die Entwicklung neuer Legierungen, aus denen sich Werkstücke kostengünstiger fertigen lassen, kann diesen Unternehmen neue Geschäfts- und Anwendungsfelder eröffnen und somit Arbeitsplätze in Deutschland sichern oder schaffen. Die in diesem Projekt durchgeführten Arbeiten haben das Wissen um besser zerspanbare Titanlegierungen vorangebracht und werden in der Zukunft einen wesentlichen Teil zum Erfolg dieser Unternehmen beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.C. Williams and S. Gosh. *Materials Science Forum*. In Proceedings of Thermec 2003, pp. 4609, Switzerland, 2003. TransTech Publications.
- [2] Y. Kosaka, S.P. Fox, K. Faller: *Recent Development of Titanium and Its Alloys in Automotive and Motorcycle Applications*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 1383 – 1386, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [3] J. Donarchie (Ed.). *Titanium – A Technical Guide*. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998.
- [4] Y. Yang, H. Zhao, Y. Zhao, J. Yin, D. Guo, P. Zhang: *Progress of Near Net-Shape Techniques for Titanium Alloys*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 116– 119, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [5] D.M. Brunette (Ed.). *Titanium in Medical Applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2001.
- [6] G. Lütjering and J.C. Williams. *Titan*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2003.
- [7] R. Dashwood, M. Jackson, K. Dring, K. Rao, R. Bhagat, D. Inman: *Application of the FFC Cambridge Process for the Production of Titanium Alloys*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 59 – 66, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [8] J. Rösler, M. Bäker, and C. Siemers. *Mechanisms of Chip Formation*. In H.K. Tönshoff and F. Hollmann, editors, *Hochgeschwindigkeitsspanen*), 2005.
- [9] J. Rösler, W. Fürbeth: *Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben AiF 253 ZN*, März 2008.
- [10] M. Peters and C. Leyens (Hrsg.). *Titan und Titanlegierungen*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2002.
- [11] M. Ward-Close. *Titanium Developments in the UK*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 1 – 8, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [12] K.O.Yu, M.A.Imam. *Development of Titanium Processing Technologies in the USA*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 9 – 16, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [13] D. Helm, O. Roder. *Recent Titanium Research and Development in Germany*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 25 – 32, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [14] L. Zhou. *Review of Titanium Industry in China*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 49 – 58, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.

- [15] Y. Mantani, Y. Takemoto, M. Hida, and A. Sakakibara. *Tensile Property of α -Martensite Structure in Ti-8Mass%Mo Alloy*. In J. Albrecht, G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 1511–1518, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [16] J.C. Fanning and R.R.Boyer. *Properties of TIMETAL 555 – A New near-Beta Titanium Alloy for Airframe Components*. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 2643–2650, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [17] S. Matsumoto, T. Maeda, N. Ariasu, K. Nagashima. *Mechanical Properties and Microstructure of Ti-20V-4Al-1Sn Produced by $\alpha + \beta$ Processing*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 547 – 550, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [18] M. Ogawa, T. Shimizu, T. Noda, M. Ikeda. *Mechanical Properties of Ti-13mass%Cr-1mass-%Fe-3mass%Al Alloy as Vanadium and Molybdenum Free Beta Titanium Alloy*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 591 – 594, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [19] S. Wie, Z. Guo, Q. Hu, S. Wang: *Characteristic of Microstructure and Properties of Cold Deformed and Annealed Titanium Alloy Ti-6Al-2Zr-2V-1.5Mo*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 411 – 414, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [20] D. Vojtech, T. Kubatik, and B. Bartova. *Improvement of Oxidation Resistance of Ti-Based Alloys with Silicon*. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 2059–2066, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [21] N. Matsukura, T. Yashiki, A. Okamoto, Y. Miyamoto, and Y. Yamamoto. *Heat resistant Alloy Ti-1.5%Al*. In Kobe Steel Ltd., editor, Kobe Steel Engineering Report, page 73, Osaka, Japan, 2004. Kobe Steel, Japan.
- [22] T. Naito, R. Suzuki, Y. Tomii. *Reduction of $TiCl_4$ Gas by Ca Dissolved in Molten Calcium Chloride*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 103 – 106, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [23] M. Yamaguchi, Y. Ono, S. Kosemura, W. Kagohashi, T. Takenaka. *Development of New Titanium Production Process*. In Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference, pp. 143 – 146, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [24] G.Z. Chen, D.J. Fray, and T.W. Farthing. *Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride*. Nature, 407:361, 2000.
- [25] C.M.Ward-Close. *Titanium Developments in the UK*. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 27–39, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.
- [26] S. Nakamura. *Machinability of Free-Machining Pure Titaniums and Free-Machining Titanium Alloys*. Denki Seiko, 60:272–278, 1989.
- [27] Y. Kosaka, J.C. Fanning, and S.P. Fox. *Development of Low Cost High Strength Alpha/Beta Alloy with Superior Machinability*. In J. Albrecht G. Lütjering, editor, Proceedings of Titan 2003, pages 3027–3034, Weinheim, 2004. Wiley-VCH.

- [28] M. Bäker. *Finite Element Simulation of Chip Formation*. Shaker Verlag, Aachen, 2004. Habilitationsschrift.
- [29] Technische Universität Braunschweig (J. Rösler M. Bäker C. Siemers). Deutsches Patent Pat.-No. DE 103 32 078 *Verfahren zum Zerspanen eines Werkstücks aus einer Titan-Basis-Legierung*. In DPMA-Veröffentlichungen, 2004.
- [30] C. Siemers, M. Bäker, C. Grusewski, D. Mukherji, and J. Rösler. *Querschnittpräparation von Spänen aus Ti 6Al 4V für die Analyse im Transmissionselektronenmikroskop – Verfahren und erste Ergebnisse*. *Praktische Metallographie*, 38:591–603, 2001.
- [31] C. Siemers, D. Mukherji, M. Bäker, and J. Rösler. *Deformation and Microstructure of Titanium Chips and Workpiece*. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92:853–859, 2001.
- [32] C. Siemers, D. Mukherji, C. Grusewski, and J. Rösler. *Preparation Method of Ti 6Al 4V Quick-Stop Specimens for Cross-Sectional TEM Analyses*. *Praktische Metallographie*, 41:69–80, 2004.
- [33] C. Siemers, P. Jencus, M. Baeker, J. Roesler, F. Feyerabend. *A new free machining Titanium alloy containing Lanthanum*. In *Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference*, pp. 709 – 712, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [34] J.P.A Lofvander, S.A. Court, H.L. Fraser, G.K. Scarr, and R.A. Amato. *The effect of the alpha/beta transition on the stability of rare-earth oxide particles in rapidly solidified Ti alloys*. *International Journal of Solidification UK*, 4:23–36, 1988.
- [35] J. Deng and G.J. Yang. *The Role of Rare Earth Elements in Titanium and Its Alloys*. *Rare Metal Materials and Engineering*, 22:1–11, 1993.
- [36] P. Jencus, C. Siemers, M. Kopsidis, J. Roesler. *Influence of Lanthanum on the α - β Transformation Kinetics in Ti6Al4V*. In *Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference*, pp. 407 – 410, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [37] Y. Zhao, G. Yang, L. Zhou. *New Titanium Alloys Designed and Developed by NIN*. In *Proceedings of the Ti-2007 Science and Technology Conference*, pp. 809 – 812, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 2007.
- [38] M. Dettmer. *Ermittlung der Umformparameter für lanthanhaltige Titanlegierungen*. Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2007.
- [39] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 13. Auflage 2002.
- [40] A. H. Fritz, G. Schulze (Hrgs.). *Fertigungstechnik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [41] W. Zheng, S. Li, B. Tang, D. Zeng, X. Guo. *Effect of Rare Earths on Hot Cracking Resistant Property of Mg-Al Alloys*. *Journal of Rare Earths* (2006), 346-351.
- [42] G. Cao, S. Kou. *Hot cracking of binary Mg-Al alloy castings*. *Materials Science and Engineering: A*, 2006: 230-238.

- [43] London Metal Exchange: www.lme.com (Zugriff am 02. November 2011).
- [44] Metal-Pages: www.metal-pages.com (Zugriff am 02. November 2011).
- [45] THG2007. THG Titan-Halbzeug GmbH, Zertifikat für Stangenmaterial Grad 2, Charge FW0191A, nach DIN 10204-3.1, Ausstellungsdatum 21.05.1007.
- [46] C. Siemers, M. Bäker, D. Mukherji, J. Rösler. Microstructure Evolution in Shear Bands during the Chip Formation of Ti6Al4V. In Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003), Hamburg, Germany, 2003, Vol. 2, pp. 839 – 846.
- [47] S. A. Court, J. W. Sears, M. H. Loretto, H. L. Fraser. The Effect of Liquid Phase Separation on the Microstructure of Rapidly Solidified Titanium-Rare Earth Alloys. In Materials Science and Engineering (1988), 243-249.
- [48] H. Haverkamp. Phasenanalyse an lanthanhaltigen Titanwerkstoffen mittels konventioneller Röntgenstrahlung und hochenergetischer Synchrotronstrahlung. Diplomarbeit, Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2006.
- [49] G. W. C. Kaye, T. H. Laby. Tables of physical and chemical constants. Longman, 16. Auflage 1995.
- [50] T. B. Massalski (Hrsg.). Binary alloy phase diagrams. ASM International, 1. Auflage 1986.
- [51] N. N. Sirota, T. E. Zhabko. X-Ray Study of the Anisotropy of Thermal Properties in Titanium, Phys. Status Solidi A 63 (1981) 211–215.
- [52] F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane. High Temperature Allotropy and Thermal Expansion of the Rare-Earth Metals, Journal of the Less-Common Metals 3 (1961).
- [53] M. Stache. Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschaften lanthanhaltiger Titanlegierungen basierend auf Ti-5553. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2011.
- [54] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler, Z. Spatz, K. Saks. Development of Advanced and Free-machining Titanium Alloys. In Johnson, J.A. (Hrsg.): Light Metals 2010: Proceeding of the Technical Sessions Presented by the TMS Aluminium Committee at the TMS 2010 Annual Meeting and Exhibition, Vancouver, S. 311-322.
- [55] K. Nowag. Entwicklung duktiler und kostengünstiger Automatentitanvarianten auf Basis Ti 6Al 4V 0,9La. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2008.
- [56] S. Mertz. Entwicklung neuer Automatentitanvarianten auf Basis Ti 6Al 4V 0,9La. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2008.
- [57] J. Lie. Structural characterization of titanium oxide layers prepared by plasma based ion implantation with oxygen on Ti6Al4V alloy. Appl. Surf. Sci. 252, 2006, S. 7505.
- [58] E. Mc Cafferty, J. P. Wightman. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. Appl. Surf. Sci. 143, 1999, S. 96.
- [59] C. E. B. Marino. XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions. Thin Solid Films. 468, 2004, S. 111.
- [60] A. Neumann, D. Walter. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. Thermochemica Acta. 445, 2006, S. 202.

- [61] J-R. Chen, W-T. Tsai. In situ corrosion monitoring of Ti-6Al-4V alloy in H₂SO₄/HCl mixed solution using electrochemical AFM. *Electrochimica Acta*. 56, 2011, S. 1748.

Liste eigener Veröffentlichungen

- [V1] C. Siemers, F. Brunke, J. Laukart, M.S. Hussain, J. Rösler, K. Saksl and B. Zahra: *Rare Earth Metals in Titanium Alloys – A Systematic Study*. Proceedings of the COM2012, Section Rare Earth Metals 2012, Niagara Falls, Canada, September 30th – October 3rd 2012. (im Druck)
- [V2] J. Laukart, C. Siemers, J. Rösler: *Development of a Castable Free-machining Titanium Alloy*. Materials Science Forum 690 (2011), 3 – 6, Trans Tech Publications, Switzerland.
- [V3] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler: *Development of Advanced and Free-machining Alloys by Micrometer-Size Particle Precipitation*. Materials Science Forum 690 (2011), 262 – 265, Trans Tech Publications, Switzerland.
- [V4] F. Depentori, J. Laukart, S. Benfer, C. Siemers, W. Fürbeth: *Local corrosion behaviour of free machining titanium alloys investigated via SKPFM and in-situ AFM*. Proceedings of the EUROCORR 2011, Stockholm, Sweden, September 4th – 8th 2011.
- [V5] F. Depentori, J. Laukart, S. Benfer, C. Siemers, W. Fürbeth: *Localised Corrosion Properties of Lanthanum Containing Free-machining Titanium Alloys*. Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25th 2011, Science Press Beijing, 2012, Vol. 3, pp. 1915 – 1919.
- [V6] J. Laukart, C. Siemers, J. Roesler: *Microstructure Evolution in Ti-Al-Fe-Mn-Cr-Cu Alloys containing Rare-Earth Metals*. Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25th 2011, Vol. 1, Science Press Beijing, 2012, pp. 459 – 463.
- [V7] C. Siemers, F. Brunke, M. Stache, J. Laukart, B. Zahra, J. Roesler, P. Rokicki, K. Saksl: *Advanced Titanium Alloys containing Micrometer-Size Particles*. Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25th 2011, Vol. 2, pp. 883 – 887.
- [V8] C. Siemers: *Fortschrittliche Titanlegierungen durch Partikelausscheidung*. Edelstahl Aktuell 4 (2010), 15, KCI Publishing.
- [V9] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler, Z. Spatz and K. Saksl: *Development of Advanced and Free-machining Titanium Alloys*. Proceedings of the COM2010, Section Light Metals 2010 - Advances in Materials and Processes, Vancouver, Canada, October 3rd – 6th 2010, pp. 311 – 322.
- [V10] C. Siemers, J. Laukart, B. Zahra, J. Rösler: *Characterisation of Advanced and Free-Machining Titanium Alloys by Synchrotron Radiation*. Proceedings of the SNI2010, Berlin, Germany, February 24th – 26th 2010, pp. 233.
- [V11] J. Laukart, C. Siemers, J. Rösler: *Microstructure-properties relationship of a new lanthanum containing Ti Al6 V4 alloy*. Proceedings of the 8th International Advanced Metal Materials and Technologies Conference (AMMT'2009), Vol. 1, 425 – 434, Saint Petersburg, Russia, June 24th – 26th 2009.

- [V12] C. Siemers, J. Laukart, J. Roesler: *Development of Free-machining ($\alpha+\beta$)-Titanium Alloys*. Proceedings of the 1st MAMINA Conference in 7th International Conference on Modern Practice in Stress and Vibration Analysis (MPSVA'09), Cambridge, UK, September 8th – 10th 2009, pp. 79 – 89, 2009.

Studentische Arbeiten

- [V13] M. Necker: *Analyse der Mikrostruktur-Eigenschaftsbeziehungen einer neuen Automatentitanlegierung*. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2009.
- [V14] D. Berndzen: *Partikelanalysen an lanthanhaltigen Titanlegierungen mittels elektronenoptischer Verfahren und ionisierender Strahlung*. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2010.
- [V15] E. Beck: *Analyse der Umformung moderner Titanlegierungen auf Basis Ti-Al-Fe-Mo-Cu-Si*. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2010.
- [V16] E. Weymar: *Leicht bearbeitbare Titanlegierungen – Technologische Aspekte und Marktstrategien*. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2012.
- [V17] M. Kohnke: *Einfluss von Niob auf die Umformbarkeit leicht bearbeitbarer Titanlegierungen des Typs Ti Al6 Fe2 NbX La0,9 Cu0,5 Si0,3 (Ti-FM / Ti-FMS)*. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2012.
- [V18] E. Meyer-Kornblum: *Einfluss von Eisen auf die Partikelbildung von Lanthan und die dynamische Umformbarkeit im System Ti Al6 V4 FeX La0,9 und Ti Al6 Nb7 FeX La0,9*. Institut für Werkstoffe, Braunschweig 2012.

Schutzrechte

Zusätzliche gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

Bezug zum Verwendungsnachweis

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich. Für die Simulationssoftware ThermoCalc[®] wurde die Titandatenbank TTTI3 angeschafft. An der Forschungsstelle 1 wurden keine Geräte angeschafft.

Im Berichtszeitraum wurden an der FSt. 2 zwei wissenschaftliche Mitarbeiter anteilig eingesetzt. Die Arbeiten waren notwendig und angemessen. Das Flammen-Atomabsorptionsspektrometer wurde planmäßig wie bewilligt in 2009 beschafft. Leistungen Dritter waren nicht beantragt.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 16112 N gefördert.