

Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Beta-Titanlegierungen durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement

PETER SCHMIDT



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 24/2020
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



Peter Schmidt

Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Beta-Titanlegierungen durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dissertation, Universität Siegen, 2019

Herausgeber:
Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ
Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung
Institut für Werkstofftechnik
Paul-Bonatz-Str. 9-11
Universität Siegen
D-57068 Siegen

© Copyright Peter Schmidt 2020
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2020
Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdruckes,
der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

urn:nbn:de:hbz:467-15590
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/1559>
<https://doi.org/10.25819/ubsi/735>
ISSN 2193-5114

Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Beta-Titanlegierungen durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Peter Schmidt
aus Wesel

eingereicht dem

Department Maschinenbau
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Siegen
Siegen 2018

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. L. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 23.08.2019

„PUTZEN IST GENAUSO WICHTIG WIE DOKTORARBEIT SCHREIBEN“

MEINE FRAU

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Siegen. Zahlreiche Herausforderungen prägten mein Dasein am Institut, doch gleichzeitig genoss ich eine unvergleichliche Freiheit, mich frei entfalten zu können. Die Teilnahme an der »Wasserstoffkonferenz« in Moran / Wyoming wird mir stets in besonderer Erinnerung bleiben. Für meinen Doktorvater wird der Besuch dieser Tagung wohl auf ewig mit dem Kauf einer schlichten Woldecke verbunden sein.

Mein herzlichster Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ für das in mich gesetzte Vertrauen. Er gab mir die Möglichkeit, mich mit spannenden und abwechslungsreichen Themen aus der Welt der Werkstoffwissenschaften beschäftigen zu dürfen. An seine unermüdliche Bereitschaft zur fachlichen Unterstützung und eine stets angenehme Zusammenarbeit werde ich mich gerne zurückerinnern.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Lothar Wagner vom Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der Technischen Universität Clausthal, den ich durch meine Teilnahme am DGM-Fachausschuss Titan kennenlernen durfte. Sein Interesse an meiner Arbeit und seine Bereitschaft zur Übernahme des Korreferates ehren mich sehr.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern und Kollegen des Instituts, die mich bei meinem Promotionsvorhaben unterstützt haben. In diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Vitali Macin und Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer erwähnen, ohne die so manches Problem ungelöst geblieben wäre. Mein Dank gilt natürlich den studentischen Hilfskräften, Diplomanten und Studienarbeitern, die erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern für all das zu danken, was sie mir im Leben ermöglicht haben, ist an dieser Stelle unangemessen und auch nicht möglich. Euch möchte ich diese Arbeit widmen.

Meine wunderbare Frau Carmen und unsere gemeinsame Tochter Siiri-Marie sind das größte Glück, was mir im Leben zuteilwurde. Ich bin jeden Tag dankbar, dass ihr an meiner Seite seid. Ohne euch wäre mein Leben bei weitem nicht so erfüllt.

Mein letzter Dank gilt meinen Freunden und Gönnern und hier ganz besonders meinen Schwiegereltern. Ihr alle sollt wissen, dass Familie und Freundschaft für mich immer an erster Stelle stehen werden.

Wesel, im Januar 2020

Peter Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Formel- und Abkürzungsverzeichnis	IV
Kurzfassung	XVI
Abstract	XVIII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Theoretische Grundlagen und Literaturkenntnisstand	5
2.1 Gefüge und mechanische Eigenschaften metallischer Werkstoffe	5
2.2 Verformungsarten bei Metallen	7
2.3 Möglichkeiten zur Festigkeitssteigerung bei Metallen	8
2.3.1 Verformungsverfestigung oder Gleitbehinderung durch Versetzungen	8
2.3.2 Mischkristallverfestigung oder Gleitbehinderung durch gelöste Fremdatome	8
2.3.3 Feinkornhärtung oder Gleitbehinderung durch Korngrenzen	8
2.3.4 Teilchenhärtung oder Gleitbehinderung durch Ausscheidungen und Dispersion	9
2.4 Diffusion und thermisch aktivierte Vorgänge	10
2.4.1 Mathematische Beschreibung von Diffusionsvorgängen	11
2.4.2 Mechanismen der Festkörperdiffusion	14
2.4.3 Thermisch aktivierte Vorgänge	14
2.5 Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe	21
2.6 Mikrostruktur und Eigenschaften von Titanlegierungen	25
2.6.1 Legierungsklassen des Titans	26
2.6.2 β -Titanlegierungen	29
2.6.3 Thermomechanische Behandlung von β -Titanlegierungen	30
2.6.4 Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen	33
2.7 Die Metall-Wasserstoff-Reaktion	36
2.7.1 Das System Titan-Wasserstoff (Ti-H)	38
2.7.2 Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe in Titan	39
2.8 Oberflächentechnologie des Titans	40
2.9 Wasserstoffversprödung und thermohydrogene Behandlung	42
2.9.1 Intrinsischer Wasserstoffeinfluss und Wasserstoffversprödung	42
2.9.2 Extrinsischer Wasserstoffeinfluss und thermohydrogene Behandlung	45

2.10	Thermohydrogene Behandlung von Titanlegierungen	50
2.10.1	Klassische thermohydrogene Behandlungskonzepte	53
2.10.2	Zyklische thermohydrogene Prozesse	57
2.10.3	Moderne thermohydrogene Behandlungskonzepte	58
3	Werkstoffauswahl und experimentelle Vorgehensweise	66
3.1	Die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	67
3.2	Die hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al	68
3.3	Experimentelle Vorgehensweise	70
3.3.1	Mikrostrukturuntersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	71
3.3.2	Mechanisch-technologische Untersuchungen	74
3.3.3	Untersuchung der Wasserstoffdiffusion in β -Titanlegierungen	83
3.3.4	Volumetrische Untersuchung der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen	84
3.3.5	Methoden der Oberflächentechnologie des Titans	87
3.3.6	Bestimmung der Phasenübergangstemperatur	91
3.3.7	Wärmebehandlung metastabiler β -Titanlegierungen	92
4	Ergebnisse und Diskussion	94
4.1	Thermomechanische Behandlung metastabiler β -Titanlegierungen	94
4.1.1	Die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	94
4.1.2	Zusammenfassung und Diskussion	102
4.1.3	Die hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al	105
4.1.4	Zusammenfassung und Diskussion	110
4.2	Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen	113
4.2.1	Wasserstoffdiffusion in β -Titanlegierungen	113
4.2.2	Zusammenfassung und Diskussion	118
4.2.3	Numerische Simulation der Wasserstoffdiffusion in β -Titanlegierungen	121
4.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	124
4.2.5	Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen mit technischer Oberfläche	124
4.2.6	Oberflächentechnologien für eine Verbesserung der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen	133
4.2.7	Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen mit beschichteter Oberfläche	136

4.2.8	<i>Sieverts</i> -Darstellung der Wasserstofflöslichkeit in Ti–38644 und Ti–1023	141
4.2.9	Zusammenfassung und Diskussion	143
4.3	Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität in β -Titanlegierungen	147
4.3.1	Zusammenfassung und Diskussion	153
4.4	Thermohydrogene Behandlung von β -Titanlegierungen	156
4.4.1	<i>Hi-Read</i> -Konzept (<i>Hydride-induced-Rearrangement of Dislocations</i>): Thermohydrogene Behandlung von Ti–38644	156
4.4.2	Zusammenfassung und Diskussion	164
4.4.3	<i>HiRe^{β}</i> -Konzept (<i>Hydride-induced Recrystallization of β Phase</i>): Thermohydrogene Behandlung von Ti–1023	168
4.4.4	Zusammenfassung und Diskussion	175
5	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	184
5.1	Ableitung von THP-Konzepten für metastabile β -Titanlegierungen	187
5.1.1	THP-Ansätze für hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti–38644	189
5.1.2	THP-Ansätze für hochfeste β -Titanlegierung Ti–1023	194
5.2	Thermohydrogen erzeugte Gefügegradienten in β -Titanlegierungen	203
6	Zusammenfassung	209
	Literaturverzeichnis	214

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen für verwendete physikalische Größen

$Al_{\ddot{A}q}$	Aluminiumäquivalent
a	Risslänge
a_0	Ausgangsrislänge bei Rissausbreitungsversuch
a_ε	Gitterkonstante in tfz ε -Phase
a_γ	Gitterkonstante in tfz γ -Phase
B	Breite einer Vierpunktbiegeprobe nach ASTM E647
B_{H_2}	Virialkoeffizient für Wasserstoff
\mathbf{b}	<i>Burgers</i> -Vektor
b	werkstoffspezifische Konstante nach <i>Basquin</i>
C	normierte Konzentration einer Spezies
C_c	normierte Konzentration an β -Stabilisatoren ($Mo_{\ddot{A}q}$) zur Reduktion von T_{MS} (Martensit-Starttemperatur) auf RT
C_H	normierte Wasserstoffkonzentration
$C_{H,max}$	normierte maximale Wasserstoffkonzentration
$C_{H,min}$	normierte minimale Wasserstoffkonzentration
C_P	Werkstoffkonstante im <i>Paris</i> -Gesetz
C_S	normierte Konzentration an β -Stabilisatoren ($Mo_{\ddot{A}q}$) zur Reduktion von T_β auf RT
\mathbf{c}	Vektorfeld der Konzentration einer Spezies
c	Konzentration (einer Spezies)
\bar{c}	mittlere Konzentration (einer Spezies)
c_{Al}	Aluminiumkonzentration
c_{CM}	werkstoffspezifische Konstante nach <i>Coffin-Manson</i>
c_H	Wasserstoffkonzentration
$c_{H, eut}$	Wasserstoffkonzentration im eutektoiden Punkt
$c_{H, GGW}$	Wasserstofflöslichkeit
$c_{H, GGW}^\alpha$	Wasserstofflöslichkeit im α -Mischkristall (α -MK)

$c_{\text{H, GGW}}^{\beta}$	Wasserstofflöslichkeit im β -Mischkristall (β -MK)
$c_{\text{H, max}}$	maximale Wasserstoffkonzentration
$c_{\text{H, min}}$	minimale Wasserstoffkonzentration
$\dot{c}_{\text{H, ab}}$	Wasserstoffabsorptionsrate
c_i	i -te Konzentration in <i>Matano</i> -Auswertung
$c_{i,j}$	Gitterfunktion $c_{i,j} = c(i \cdot \Delta x, j \cdot \Delta t)$ bei der Finite-Differenzen-Methode
$c_{i,j+1}$	Gitterfunktion $c_{i,j+1} = c(i \cdot \Delta x, (j+1) \cdot \Delta t)$ der Finite-Differenzen-Methode
$c_{i+1,j}$	Gitterfunktion $c_{i+1,j} = c((i+1) \cdot \Delta x, j \cdot \Delta t)$ der Finite-Differenzen-Methode
$c_{i-1,j}$	Gitterfunktion $c_{i-1,j} = c((i-1) \cdot \Delta x, j \cdot \Delta t)$ der Finite-Differenzen-Methode
c_{max}	maximale Konzentration (einer Spezies)
c_{min}	minimale Konzentration (einer Spezies)
c_{S}	<i>Saxena</i> -Konstante
c_{t0}	Zeitkonstante in der <i>Avrami-Johnson-Mehl</i> -Funktion (für $t = c_{t0} \rightarrow \phi_{\text{Rek}} = 0,63$)
c_{THP}	Wasserstoffkonzentrationen im THP
c_{V}	Vanadiumkonzentration
c_{ε}	Gitterkonstante in tfz ε -Phase
c_{γ}	Gitterkonstante in tfz γ -Phase
D	Diffusionskoeffizient (Tensor 2. Stufe)
D	Diffusionskoeffizient (skalare Größe)
\tilde{D}	chemischer oder Interdiffusionskoeffizient
D_{Al}	Aluminiumdiffusionskoeffizient
\tilde{D}_{H}	chemischer oder Interdiffusionskoeffizient für H_2
\bar{D}_{H}	Mittelwert aus den temperaturabhängigen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten
$D_{\text{H, LG}}^{38644}$	Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in einphasigem Ti-38644 (β -lösungsgeglüht)

D_H	Wasserstoffdiffusionskoeffizient
D_H^α	Wasserstoffdiffusionskoeffizient für α -Titan
D_H^β	Wasserstoffdiffusionskoeffizient für β -Titan
$D_{H,eff}$	effektiver Wasserstoffdiffusionskoeffizient
D_K	Volumendiffusionskoeffizient (Diffusion im MK über Leerstellen oder im Zwischengitter)
D_{KG}	Korngrenzendiffusionskoeffizient
D_0	temperaturunabhängiger Frequenzfaktor
da/dn	Rissausbreitungsgeschwindigkeit
d_B	Kugeldurchmesser bei <i>Brinell</i> -Härtemessung
\bar{d}_{EB}	mittlerer Kalotteneindruck (<i>Brinell</i> -Härte)
\bar{d}_K	mittlerer Korndurchmesser (auch $\bar{d}_K(t)$)
$\bar{d}_{K,\beta}$	mittlerer β -Korndurchmesser (auch \bar{d}_β)
\bar{d}_{KR}	mittlere rekristallisierte Korngröße
d_K	Korngröße
d_{K0}	Ausgangskorngröße
d_0	Probendurchmesser (Zugprobe nach DIN 50125)
d_1, d_2	Längen der Eindruckdiagonalen im Härteversuch
d_{1M}	Nennmaß metrisches ISO-Gewinde (Zugprobe)
E	Elastizitätsmodul (E -Modul)
F	Kraft
f	Frequenz
f_B	Korrekturterm
f_{DG}	Korrekturterm für die Diffusionsglühzeit
G	Schubmodul
G_M	Schubmodul der metallischen Matrix (Mischkristall)
G_V	variables Laufgewicht zur Belastungseinstellung
H_j	Summenhäufigkeit (statistische Kenngröße)
h	Längenmaß, z. B. Dicke einer Platte

h_K	Kopfhöhe einer Zugprobe nach DIN 50125
h_{VP}	Dicke einer Probe im Volumetrieversuch
i	(Orts-)Index ($i = 1, 2, 3, \dots$) z. B. bei der FDM
$J_0(x)$	<i>Bessel</i> -Funktion nullter Ordnung
\mathbf{j}	Diffusionsstromdichtevektor
j	Zeit- oder Probenindex ($j = 1, 2, 3, \dots$)
j_K	Kathodenstromdichte (auch angegeben als Betrag $ j_K $)
K	Spannungsintensitätsfaktor
K_I	Spannungsintensitätsfaktor bei <i>Mode I</i> Belastung
K_{IC}	Bruchzähigkeit eines Werkstoffs
K_{ad}	Adsorptionskonstante
K_{KW}	Kornwachstumsrate
K_S	temperaturabhängige <i>Sieverts</i> -Konstante
K_S^0	<i>Sieverts</i> -Konstante unter Standardbedingungen
k_H	Geschwindigkeitskonstante der Gasabsorption
k_{HP}	<i>Hall-Petch</i> -Koeffizient ($12,6 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1,5}$ für Titan)
k_R	Geschwindigkeitskonstante der Gasdesorption
L	charakteristische Weglänge im Diffusionsmodell
L_c	Versuchslänge einer Zugprobe nach DIN 50125
L_G	Verschiebung des Laufgewichts im Umlaufbiegeversuch nach Bild 3.10a
L_t	Gesamtlänge einer Zugprobe nach DIN 50125
\bar{L}_V	mittlere freie Weglänge für Versetzungen
L_0	Anfangslänge einer Zugprobe nach DIN 50125
l	Längenmaß, z. B. einer Probe
l_A	kleiner Hebelarm im Umlaufbiegeversuch (nach Bild 3.10a)
l_B	großer Hebelarm im Umlaufbiegeversuch (nach Bild 3.10a)
l_b	Steigung der <i>Basquin</i> -Geraden (Rechtswert)

l_{CM}	Steigung d. <i>Coffin-Manson</i> -Geraden (Rechtswert)
l_{DP}	Länge einer Diffusionsprobe (Stabprobe)
l_P	Steigung d. <i>Paris-Erdogan</i> -Geraden (Rechtswert)
M_B	Biegemoment
$Mo_{\ddot{A}q}$	Molybdänäquivalent
m	Werkstoffkonstante im <i>Paris</i> -Gesetz
m	Masse
m_{Al}	Masse an Aluminium
m_{Cr}	Masse an Chrom
m_{Fe}	Masse an Eisen
m_{ges}	Gesamtmasse
m_{H2}	Masse an molekularem Wasserstoff
m_{Mo}	Masse an Molybdän
m_{Nb}	Masse an Niob
m_O	Masse an Sauerstoff
m_{Sn}	Masse an Zinn
m_{Ta}	Masse an Tantal
m_V	Masse an Vanadium
m_{VS}	Spindelsteigung der Gasvolumetrie
m_W	Masse an Wolfram
m_{Zr}	Masse an Zirkon
N	Zyklenzahl
N_B	Bruchlastspiel- bzw. Bruchzyklenzahl
N_G	Grenzlastspielzahl
N_K	Häufigkeit z. B. bei Korngrößenverteilung
n	Index ($n = 1, 2, 3 \dots$)
n_{H2}	Stoffmenge an molekularem Wasserstoff
n_{KW}	Kornwachstumsexponent
n_p	Probenumfang z. B. bei Versuchsreihe

n_t	Exponent in der <i>Avrami-Johnson-Mehl</i> -Funktion
n_{VM}	Motorschrittzahl für vollständige Spindeldrehung
p	Druck
p_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck
p^0	Standarddruck ($p^0 = 1,01325 \text{ bar}$)
Q	Aktivierungsenergie für den Teilchensprung
R	normierte Radialkoordinate
R_a	allgemeine Gaskonstante ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
R_e	Elastizitätsgrenze
R_m	Zugfestigkeit
$R_{p0,2}$	0,2 %-plastische Dehngrenze
R_σ	Spannungsverhältnis bei zyklischer Belastung
R_2, R_{20}, R_{25}	Rundungsradien bei Ermüdungsproben
$R_{4,\min}$	Rundungsradius bei Zugprobe nach DIN 50125
r	Orts- bzw. Polarkoordinate in radialer Richtung
r_A	Atomradius einer Spezies A
r_B	Atomradius einer Spezies B
s	Standardabweichung
s_A	Teilchenabstand z. B. von Ausscheidungen
T	(absolute) Temperatur
T_A	Auslagertemperatur
T_{DG}	Diffusionsglühtemperatur bei Luftauslagerung
T_{DH}	Dehydrogenationstemperatur
T_{EA}	Endauslagertemperatur
T_{eut}	eutektoide Temperatur
T_i	Temperatur des i -ten Prozessschrittes ($i = 1, 2, 3, \dots$)
T_{Hyd}	Hydrogenationstemperatur
T_{LG}	Lösungsglühtemperatur
T_{MS}	Martensit-Starttemperatur (M_s in Bild 2.12)

T_N	<i>nose-temperature</i> im ZTU-Diagramm
T_{Rek}	Rekristallisationstemperatur
T_S	Schmelztemperatur
T_{THP}	Temperatur(en) während eines THP
T_{VA}	Vorauslagertemperatur
T_{VK}	Balgtemperatur im Volumetrieversuch
T_{WU}	Warmumformtemperatur
T_β	allotrope Phasenübergangstemperatur (β -Transus)
$T_\beta(\text{H})$	durch Wasserstoff modifizierter β -Transus
T^0	Standardtemperatur ($T^0 = 273,15 \text{ K}$)
T_{IVa}	Lösungsglühtemperatur gemäß Bild 2.14
t	Zeit
t_A	Auslagerdauer
t_{DG}	Diffusionsglühdauer (Dauer der Luftauslagerung)
t_{DUPLEX}	Dauer einer Duplex-Auslagerung
t_{EA}	Endauslagerzeit
$t_{\text{glüh}}$	Glühzeit
t_{Hyd}	Hydrogenationsdauer
t_N	<i>nose-time</i> im ZTU-Diagramm
t_{Rek}	Rekristallisationsdauer
t_{THP}	Dauer eines thermohydrogenen Prozesses
t_{VA}	Vorauslagerzeit
V_{VK}	Kompensationsvolumen des Membranbalks
v_F	Verhältnis von Dauerfestigkeit zu Streckgrenze
v_α	Gleichgewichtsvolumenanteil an α -Phase
v_β	Gleichgewichtsvolumenanteil an β -Phase
v_{WU}	Warmumformgeschwindigkeit beim Strangpressen
W	Weite einer Vierpunktbiegeprobe nach ASTM E647

w	charakteristische Bauteilabmessung
X	stöchiometrischer Faktor
x	Ortskoordinate (Ortsvariable)
Y_I	dimensionslose Geometriefunktion $f(a/w)$
Z	Brucheinschnürung
z	kartesische Ortskoordinate (Ortsvariable)

Griechische Formelzeichen für verwendete physikalische Größen

β_{VN}	Vergrößerungsfaktor bei <i>Van Neumann</i> -Analyse
χ	Sättigungs- bzw. Entgasungsgrad
$\Delta\varepsilon$	Schwingbreite der Dehnung
$\frac{\Delta\varepsilon}{2}$	Gesamtdehnungsamplitude
$\Delta\varepsilon_{pl}$	Schwingbreite der plastischen Dehnung
$\frac{\Delta\varepsilon_{pl}}{2}$	Amplitude der plastischen Dehnung
ΔG_A	Aktivierungsenthalpie für das Korngrenzenüberschreiten eines Atoms beim Kornwachstum
ΔH^0	Lösungsenthalpie der Gas-Metall-Reaktion
ΔK	zyklischer Spannungsintensitätsfaktor
ΔK_I	zyklischer Spannungsintensitätsfaktor unter <i>Mode I</i>
ΔK_{IC}	Bruchzähigkeit eines Werkstoffs (entspricht K_{IC})
ΔK_{th}	Schwellenwert der Ermüdungsrissausbreitung
$\Delta K_{I,th}$	Schwellenwert ΔK_{th} unter <i>Mode I</i>
ΔK_0	Startwert von ΔK im Schwellenwertversuch
ΔM_B	Schwingbreite des Biegemoments
ΔR_e	Änderung (Steigerung) der Streckgrenze z. B. durch Verfestigungsmechanismen (s. Kap. 2.3.3)
$\Delta\sigma$	Schwingbreite der Spannung
$\frac{\Delta\sigma}{2}$	Spannungsamplitude (auch als σ_A bezeichnet)
$\Delta\sigma_j$	Spannungsintervall mit $1 \leq j \leq n_p$

Δt	Zeitinkrement
Δx	Weginkrement in x -Richtung
δ_A	Teilchengröße (z. B. von Ausscheidungen)
ε	Dehnung
ε_B	Bruchdehnung
ε'_B	Bruchdehnung bei der <i>Coffin-Manson</i> -Geraden
ε_{el}	elastische Dehnung
ε_m	mittlere Dehnung
ε_{pl}	plastische Dehnung
ϕ_{Rek}	rekristallisierter Gefügeanteil nach der <i>Avrami-Johnson-Mehl</i> -Funktion ($0 \leq \phi_{Rek} \leq 1$)
γ_0	spezifische Energie zur Erzeugung neuer Grenzflächen beim Schneiden kohärenter Teilchen
γ_{KG}	spezifische Korngrenzenenthalpie
η	Umformgrad
η_{krit}	kritischer oder Mindestumformgrad
μ_H	chemisches Potential von gelöstem Wasserstoff
μ_{H_2}	chemisches Potential von $H_{2(gas)}$
μ_H^0	chemisches Potential von gelöstem Wasserstoff unter Standardbedingungen
$\mu_{H_2}^0$	chemisches Potential von $H_{2(gas)}$ unter Standardbedingungen ($T^0 \approx 298 \text{ K}$, $p^0 \approx 1 \text{ bar}$)
Θ_L	Oberflächenbedeckungsgrad nach <i>Langmuir</i>
$\bar{\rho}_V$	mittlere Dichte gleitfähiger Versetzungen
σ	Spannung
σ_A	Amplitude der zyklischen Spannung (entspricht $0,5 \cdot \Delta\sigma$)
$\sigma_{A,1}$	zyklische Spannungsamplitude bei erster Probe in statistischer Auswertung der Dauerfestigkeit
$\sigma_{A,B}$	zyklische Biegespannungsamplitude
σ_B	gesamte Biegespannung
$\sigma_{B,zus}$	zusätzliche Biegespannung

σ_B'	Bruchspannung bei der <i>Basquin</i> -Geraden
σ_D	Dauerfestigkeit
$\sigma_{0,02\%}$	0,02 %-Proportionalitätsgrenze
$\sigma_{D,16\%}$	statistische Dauerfestigkeit bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von 16 %
$\sigma_{D,50\%}$	Mittelwert der Dauerfestigkeit bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von 50 %
$\sigma_{D,50\%}^{\leftrightarrow}$	statistische Dauerfestigkeit bei 50 % Versagenswahrscheinlichkeit unter Zug- / Druckbelastung
$\hat{\sigma}_{D,50\%}$	statistische Dauerfestigkeit bei 50 % Versagenswahrscheinlichkeit unter Umlaufbiegebelastung
$\sigma_{D,84\%}$	statistische Dauerfestigkeit bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von 84 %
σ_F	Fließspannung
σ_i	Spannungsniveau ($i = 1, 2, 3\dots$)
σ_m	Mittelspannung
$\dot{\sigma}(\varepsilon)$	Verfestigungsrate während des Umformvorgangs
τ	Schubspannung
τ_O	Schubspannung beim <i>Orowan</i> -Mechanismus
τ_S	Schubspannung zum Schneiden von kohärenten Teilchen oder Ausscheidungen
ζ_n	Nullstellen der <i>Bessel</i> -Funktion

Mathematische Symbole und Operatoren

\emptyset	Durchmesser z. B. von Rundprobe oder Halbzeug
\emptyset_{DP}	Durchmesser einer Diffusionsprobe (Stabprobe)
\emptyset_{UBP}	Durchmesser einer Umlaufbiegeprobe
\emptyset_{VP}	Durchmesser einer Probe im Volumetrieversuch
erf	<i>Gauß</i> sches Fehlerintegral (<i>error function</i>)
$f(\)$	Funktion f von einer oder mehreren Variablen
grad	Gradient

Liste der verwendeten Abkürzungen

AB	Anfangsbedingung(en)
AES	<i>Auger-Elektronenspektroskopie</i>
AIDE	<i>Adsorption Induced Dislocation Emission</i>
α -MK	α -Mischkristall
BSE	<i>Backscattered Electrons</i>
BTH	<i>Below $\beta(H)$ transus hydrogenation</i>
β -MK	β -Mischkristall
β Q-HDH	<i>Hydride-De-Hydride of β-quenched Ti-Alloys</i>
CAD	<i>computer-aided design</i>
CST	<i>Constitutional Solution Treatment</i>
CT	<i>Compact-Tension</i>
DBT	<i>Ductile-Brittle-Transition</i>
DIK	Differentieller Interferenzkontrast
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
<i>E</i> -Modul	Elastizitätsmodul
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
HCF	<i>High Cycle Fatigue</i>
HEDE	<i>Hydrogen-Enhanced Decohesion</i>
HELP	<i>Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity</i>
hdp	hexagonal dichte (oder dichteste) Kugelpackung
HTH	<i>High Temperature Hydrogenation</i>
HVC	Abkürzung für modifizierten Hydrovac®-Prozess
IFWT	Institut f. Werkstofftechnik d. Universität Siegen
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
LCF	<i>Low Cycle Fatigue</i>
LEBM	Linear-elastische Bruchmechanik
LG	Lösungsglühung (lösungsgeglüht)
LM	Lichtmikroskopie
LZ	Lieferzustand

MK	Mischkristall
NLE	<i>Non Linear Elasticity</i>
OA	Ofenabkühlung
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OIM	<i>Orientation Imaging Microscopy</i>
OPS	Oxid-Poliersuspension
PDE	<i>Partial Differential Equation</i>
PSN	<i>Particle Stimulated Nucleation</i>
RB	Randbedingung(en)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SENB	<i>Single-Edge-Notched Bend</i>
sTHP	<i>short-term Thermohydrogen Process</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
tfz	tetragonal-flächenzentriert
TGHE	Trägergasheißextraktion (Schmelzextraktion)
THP	<i>Thermo-Hydrogen-Processing</i>
TMB	Thermomechanische Behandlung
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity</i>
$T_{\text{Zyk}}^{\text{HP}_{\beta \leftrightarrow \alpha + \delta}}$	zyklischer Thermohydrogener Prozess
$T_{\text{Zyk}}^{\text{HP}_{\beta \leftrightarrow \alpha'}}$	zyklischer Thermohydrogener Prozess
UBP	Umlaufbiegeprobe
VA	Vakuumabkühlung
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

Kurzfassung

Die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement entlang der thermo-mechanischen Prozessroute gilt als vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere im Fall von Titangusslegierungen.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die thermohydrogene Behandlung (THP) auch im Fall komplexer metastabiler β -Titanlegierungen die quasi-statische und dynamische Festigkeit verbessert, in dem die Reversibilität der Titan-Wasserstoffreaktion zu Nutze gemacht und gezielt auf Phasengleichgewichte, die Phasenumwandlungskinetik und Legierungselementverteilung Einfluss genommen wird. Der Prozessentwicklung liegen zwei β -Titanlegierungen zugrunde, die sich hinsichtlich ihrer β -Stabilisierung deutlich voneinander abgrenzen.

Die thermohydrogene Behandlung der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Ti-38644) führt zu einer Erhöhung der Streckgrenze um mehr als 4 % und der Dauerfestigkeit um 8 % im Vergleich zu einem duplex-ausgelagerten Referenzgefüge. Bei dem 5-stufigen *Hi-Read*-Verfahren (*Hydride-induced Rearrangement of Dislocations*) gelingt eine Optimierung des Ausscheidungsverhaltens der α_s -Phase in einem vollständig rekristallisierten β -Gefüge, ausgehend von einer hydridinduzierten Versetzungsvervielfachung im β -Mischkristall. Die Namensgebung für den THP erfolgt in Anlehnung an den von *Frank Read* beschriebenen Mechanismus der Versetzungsneubildung.

Das auf die hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) angewandte 4-stufige *HiRe β* -Verfahren (*Hydride-induced Recrystallization of β -Phase*) bietet die beste Möglichkeit zur Festigkeitsoptimierung durch Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase. Die hydridinduzierte Rekristallisation der β -Phase bewahrt zeitgleich ein feinkörniges β -Grundgefüge trotz vollständiger Destabilisierung der globularen α_p -Phase. Verglichen mit der technisch wärmebehandelten *near*- β -Titanlegierung steigert der THP die Streckgrenze um über 8 %. Das Versagen der Proben im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve wird auf das Vorhandensein prozessbedingter Randsrisse zurückgeführt.

Die für β -Titanlegierungen entwickelten THP unterscheiden sich grundsätzlich in der Art der Wasserstoffaufnahme, welche beim *Hi-Read*-Verfahren zeitunabhängig durch *Sieverts*-sche Hydrogenation bei höheren Temperaturen erfolgt. Beim *HiRe β* -Prozess setzt die für die Gefügeoptimierung so wichtige Hydridbildung bereits während der Wasserstoffbeaufschlagung bei niedrigen Temperaturen ein, sodass die Hydrogenationsdauer über den Volumenanteil an ausgeschiedenen Hydriden mitentscheidet (zeitabhängiges Verhalten).

Die Festlegung thermohydrogener Prozessstrategien erfolgt für beide β -Titanlegierungen ausgehend von Untersuchungen zum Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Diese belegen einen Abfall von Streckgrenze und Dauerfestigkeit sowie eine Begünstigung der Rissausbreitung durch die Bildung von ausscheidungsfreien Zonen und α_{KG} -Säumen.

Durch Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme und zum Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität können definierte Hydrogenationszustände in den beiden metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 realisiert werden.

Die Auswertung von Wasserstoffkonzentrationsprofilen in nach elektrochemischer Wasserstoffabscheidung diffusionsgeglühten Stabproben dient der Ermittlung von Wasserstoffdiffusionskoeffizienten, die unter Annahme einer idealen Wasserstoffsorption die Bestimmung von (De-)Hydrogenationszeiten auf Basis numerischer Methoden erlauben.

Volumetrische Messungen zeigen, dass eine rein diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme selbst bei Temperaturen oberhalb der Stabilitätsgrenze des Titanoxids nicht zu realisieren ist. Dieser Oberflächeneinfluss wird bei der Abschätzung der Zeiten für die vollständige (De-)Hydrogenation durch Korrekturfaktoren berücksichtigt, welche eine

homogene Wasserstoffverteilung bei definierten Wasserstoffkonzentrationen in den Probenquerschnitten gewährleisten.

Das galvanische Beschichten von Proben beider β -Titanlegierungen mit dem Wasserstoffabsorber Palladium beschleunigt die Kinetik der Wasserstoffaufnahme deutlich, sodass praktikable Prozesszeiten auch bei niedrigen Prozesstemperaturen realisiert werden können.

Für beide β -Titanlegierungen zeigt sich mit steigender Wasserstoffkonzentration eine starke Absenkung der modifizierten Phasenübergangstemperatur (β -Transus). Bei Ti-38644 fällt dieser bis zum Einsetzen der eutektoiden Umwandlung der β -Phase in α - und Hydridphase ab. Bei Ti-1023 sinkt der modifizierte β -Transus kontinuierlich bis zum Erreichen der eutektoiden Temperatur und bleibt dann über einen größeren Bereich der Wasserstoffkonzentration konstant. Da der Hydridbildung bei der thermohydrogenen Gefügeoptimierung zweiphasiger Titanlegierungen eine Schlüsselrolle zukommt, wird die Löslichkeitsgrenze des β -Mischkristalls in den Zustandsdiagrammen der beiden β -Titanlegierungen grob eingegrenzt.

Die Kenntnis der modifizierten Phasenübergangstemperatur und der Löslichkeitsgrenze des β -Mischkristalls für Wasserstoff ist von essentieller Bedeutung, erlaubt sie doch die Festlegung thermohydrogener Prozessrouten in den Zustandsdiagrammen der metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023.

Die thermohydrogen in den beiden metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 hervorgerufenen Gefügestände liegen außerhalb der Möglichkeiten konventioneller Wärmebehandlungsmaßnahmen. Zudem bieten *Hi-Read* und *HiRe* ^{β} -Prozess Möglichkeiten zur graduellen Gefügeanpassung an praxisrelevante Beanspruchungsfälle, sodass die thermohydrogenen Prozesse alle Merkmale eines innovativen Wärmebehandlungsverfahrens aufweisen.

Abstract

The use of hydrogen as a temporary alloying element as a part of the thermomechanical process is considered being a promising approach for improving mechanical properties especially of titanium cast alloys.

The present study shows, that this so-called thermohydrogen processing (THP) improves monotonic and cyclic strength even of complex metastable β titanium alloys by taking advantage of the reversibility of the titanium-hydrogen interaction and by exerting an selective influence on phase equilibria, kinetics of phase transformation and the distribution of alloying elements. Thermohydrogen processing is applied on two β titanium alloys differing considerably with respect to β stability.

Thermohydrogen processing of highly β stabilized titanium alloy Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Ti-38644) increases yield strength by more than 4 % and fatigue limit by 8 % as compared to a duplex aged (reference) microstructure. The 5-step *Hi-Read*-process (*Hydride-induced Rearrangement of Dislocations*) optimizes the precipitation behavior of the α_s phase in a completely recrystallized β microstructure, coming from hydride-induced multiplication of dislocations within β solid solution. Designating the THP contributes to the mechanism of dislocation formation as initially described by *Frank Read*.

The 4-step *HiRe ^{β}* process (*Hydride-induced Recrystallization of β Phase*) applied on high-strength β titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) provides the best way to improve strength by maximizing the driving force for precipitation of the α_s phase. Despite complete destabilization of globular α_p phase, hydride-induced recrystallization of the β phase simultaneously preserves a fine β microstructure. As compared to the conventionally heat-treated material the THP increases yield strength by more than 8 %. Fracture of samples occurred within the elastic region of the stress-strain curve is attributed to the existence of process-related crack formation.

Both THP designed for β titanium alloys fundamentally differ with respect to hydrogen uptake. The *Hi-Read* process utilizes time-independent *Sieverts*-type hydrogenation behavior at high temperature. In contrast, hydride formation already occurs during hydrogenation at low temperature in the *HiRe ^{β}* process. Therefore, the volume fraction of precipitated hydrides is immediately affected by hydrogenation time (time-dependent hydrogenation behavior).

Determination of THP-strategies for both metastable β titanium alloys relies on studies on the relationship between microstructure and mechanical properties, exhibiting the detrimental effect of precipitate-free zones and grain boundary α_{KG} phase, both decreasing yield strength and fatigue limit and additionally promoting the propagation of long cracks.

Studying the kinetics and thermodynamics of hydrogen uptake and the effect of hydrogen on phase stability enables to establish specified hydrogen concentrations in metastable β titanium alloys Ti-38644 and Ti-1023.

Evaluation of hydrogen concentration profiles emerged from diffusion annealing of electrochemically hydrogenated small titanium bars enables the determination of hydrogen diffusion coefficients. Assuming an exclusively diffusion-controlled (ideal) hydrogen uptake, the hydrogen diffusion coefficients are used to calculate necessary hydrogenation times by means of numerical methods.

Volumetric measurements reveal that even at temperatures above the stability limit of the titanium oxide an exclusively diffusion-controlled hydrogen uptake cannot be facilitated. The impact of the surface on the kinetics of hydrogen uptake is therefore considered by means of correction factors, which are used to estimate the times being necessary for complete hydrogen uptake and release. Specified hydrogen concentrations and homogeneous hydrogen distributions are established within the cross-sections of the samples in this way.

Coating samples of both β titanium alloys electrochemically with the hydrogen absorber Palladium considerably accelerates the kinetics of hydrogen uptake, thereby facilitating feasible process times even at lower temperatures.

Both β titanium alloys studied exhibit a distinct reduction of the transition temperature (β transus) with increasing hydrogen concentration. In case of Ti-38644 the modified β transus decreases until the eutectoid transformation of the β phase into α phase and hydride begins. For Ti-1023 the modified β transus decreases continuously and remains constant over a wide range of hydrogen concentration after reaching the eutectoid temperature. Since hydride formation (eutectoid transformation) is considered to play the key role for microstructure optimization via thermohydrogen processing the location of the solubility limit of β solid solution for hydrogen is determined roughly within the phase diagrams of both β titanium alloys.

Knowing the modified β transus and the hydrogen solubility limit of β solid solution is essential since it enables specification of thermohydrogen process routes within the phase diagrams of β titanium alloys Ti-38644 und Ti-1023.

Thermohydrogen processing of metastable β titanium alloys Ti-38644 und Ti-1023 led to microstructures which cannot be facilitated through conventional thermomechanical processes. Additionally, the *Hi-Read* and *HiRe* ^{β} thermohydrogen process provide the opportunity for adjusting the microstructures of both β titanium alloys gradually according to prevailing load situations. Therefore, both THP show all features of an innovative heat treatment.

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Erschließung neuer Technikbereiche gewährleistet die Nachhaltigkeit der zukünftigen Wirtschaft. Hierzu bedarf es neuer Schlüsseltechnologien. An vielen Beispielen zeigt die Geschichte, wie Basisinnovationen (Dampfmaschine, Kunststofftechnik, Petrochemie, usw.) zum gesellschaftlichen und strukturellen Wandel* beigetragen haben. Die Forderung, innovative Technologien unter Einhaltung ökonomischer und ökologischer Vorgaben zu entwickeln, initiiert stetig neue Forschungsanstrengungen mit dem Ziel der Eigenschaftsoptimierung, Kostenersparnis und Effizienzsteigerung. Der Entwicklung neuer Werkstoffe, Werkstoffsysteme und Herstellungsprozesse kommt hierbei eine grundlegende Bedeutung zu, denn Fortschritt und Innovation hängen schlichtweg davon ab, ob aktuell zur Verfügung stehende Materialien die hiermit verbundenen Anforderungen technologischer, wirtschaftlicher und ökologischer Art erfüllen oder nicht. Natürlich müssen die betroffenen industriellen Branchen einen solchen Fortschritt auch willkommen heißen. Eindrucksvoll zeigt das Beispiel der Entwicklung organischer Halbleiter auf Basis natürlicher Kohlenstoffverbindungen die zentrale Bedeutung moderner Werkstoffe in Forschung und Technik. Die Entwicklung einer solchen „Organischen Elektronik“ z. B. für die Herstellung kostengünstiger Solartechnologien wurde im Dezember des Jahres 2011 mit dem Deutschen Zukunftspreis prämiert.¹

Den gestiegenen Leistungsanforderungen an Strukturen und Komponenten müssen moderne Hochleistungsmaterialien gerecht werden. Kann der Stand der Dinge, die aktuellen Werkstoffentwicklungen betreffend, diese Forderung nicht erfüllen, so sind neue Wege einzuschlagen, um die Lücken zu schließen. Innovative Werkstoff- und Verfahrensentwicklung umfasst die Bereiche Chemie, Prozessführung und Mikrostruktur gleichermaßen. Wie die aktuellen Trends bei den generativen Herstellungsverfahren (additiv gefertigte Bauteile) zeigen, hilft sie bei der Realisierung anwendungsspezifischer Materialeigenschaften und bietet Möglichkeiten zum Einsatz neuartiger hybrider Werkstoffsysteme.

Konkurrierend mit vielen weiteren Ansätzen stellt die thermohydrogene Behandlung ein innovatives Verfahren dar, um metallische Werkstoffe mit verbesserten technologischen und / oder mechanischen Eigenschaften entwickeln zu können. Die Grundidee hierbei ist die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement während der thermomechanischen Prozessführung. Wasserstoffinduzierte Gefügemodifikationen sollen zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder zu einer wirtschaftlicheren Herstellung

* Das aktuelle Weltgeschehen führt dem Autor regelmäßig vor Augen, dass Wandel kein Synonym für Fortschritt sein muss. Insofern erfolgt die Begriffswahl absolut bewusst.

metallischer Werkstoffe führen. Derzeit konzentriert sich die Anwendung des Verfahrens mit wenigen Ausnahmen auf Substratwerkstoffe auf Titanbasis.²⁻⁵

Man schreibt das Jahr 1791 als ein englischer Geistlicher und Mineraloge in der deutschen Wissenschaftszeitschrift *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelährtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen*, nach ihrem Herausgeber Prof. Lorenz Florenz Friedrich von Crell (1744 – 1816), kurz *Crell's Annalen* genannt, von der Entdeckung eines magnetischen schwarzen Sandes in der Nähe von Manaccan im englischen Cornwall berichtet. William Gregor (1761 – 1817) ahnte zu diesem Zeitpunkt wohl nicht, dass er mit der Entdeckung des Titaneisens FeTiO_3 (Ilmenit) auf ein Mineral gestoßen war, aus dem später ein metallisches Element mit ganz außergewöhnlichen Eigenschaften hervorgehen sollte. Er nannte seine Entdeckung Menakanit in Anlehnung an seinen Fundort.⁶⁻⁹ Zwei Jahre später gelang dem berühmten deutschen Chemiker Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817) die Abscheidung von Rutil aus Proben des roten Schörls (Turmalin) aus dem ungarischen Boinik. In einer wissenschaftlichen Veröffentlichung aus dem Jahr 1795 weist Klaproth auf die große Ähnlichkeit des von ihm gefundenen Oxids mit dem von Gregor zuvor entdeckten Menakanit hin. Bei der Namensfindung ließ sich Klaproth von der Mythologie leiten. In Anlehnung an das griechische Göttergeschlecht der Titanen und mit einem Fingerzeig auf deren Stärke und Launen gab er dem weiß-metallisch glänzenden Genus seinen Namen. Genau diese Launen des Titans sollten noch Generationen von Metallurgen in der Zeit nach Klaproth zu frustrieren wissen.^{6, 10, 11} Als größtes Problem erwies sich die außerordentliche Reaktionsfreudigkeit des Titans insbesondere mit Sauerstoff. In der Natur kommt es nie in Reinform vor. Vor dem Hintergrund, dass Titan mit jedem anderen Element eine Verbindung einzugehen sucht, wurde es anfänglich das „Straßenmädchen-Metall“ genannt. Da die Stärken des Titans für die Zukunft gedacht zu sein schienen, fand sich schnell auch die Bezeichnung „Mañana-Metall“. Seinen außergewöhnlichen Eigenschaften und den vielen verwunderten Wissenschaftlern verdankt Titan den Namen „Wundermetall“. In Ehrfurcht vor seiner spezifischen Festigkeit bei gleichzeitiger Korrosionsbeständigkeit wird heute oft vom „Mächtigen Metall“ gesprochen.¹²

Vor dem Zweiten Weltkrieg war Titan nur eine vor den Augen der Wissenschaftler funkelnde verlockende Laborkuriosität, welche allen Versuchen, es im industriellen Maßstab herzustellen, trotzte. Reines metallisches Titan (99,9 %) wurde erstmals im Jahr 1910 durch den Neuseeländer Matthew Albert Hunter (1878 – 1961) gewonnen. Im nach ihm benannten Hunter-Prozess erfolgt die Reduktion von Titan-tetrachlorid TiCl_4 mit Natrium in einer eigens hierzu konstruierten Stahlbombe. Hunter und weiteren namhaften Wissenschaftlern wie van

Arkel gelang die Herstellung von Reintitan jedoch nur in sehr geringen Mengen.^{6, 13} Herauszufinden, wie Titan im industriellen Maßstab sicher und effizient herzustellen ist, blieb einem hervorragenden Luxemburger Metallurgen vorbehalten. Kurz vor Ausbruch des Zweiten Weltkrieges gelang *William Justin Kroll* (1889 – 1973) die Entwicklung eines Verfahrens zur großtechnischen Gewinnung von Reintitan. Im nach ihm benannten *Kroll-Prozess* erfolgt die Reduktion von TiCl_4 mit flüssigem Magnesium unter Vakuum. Die entstehende schwammähnliche Titanstruktur wird zerkleinert und im Vakuum zu einem weiterverarbeitbaren Gussblock aufgeschmolzen. **Bild 1.1** vereint bekannte Metallurgen, die bei der Entdeckung und Herstellung des Titans eine bedeutende Rolle gespielt haben.^{6, 13}

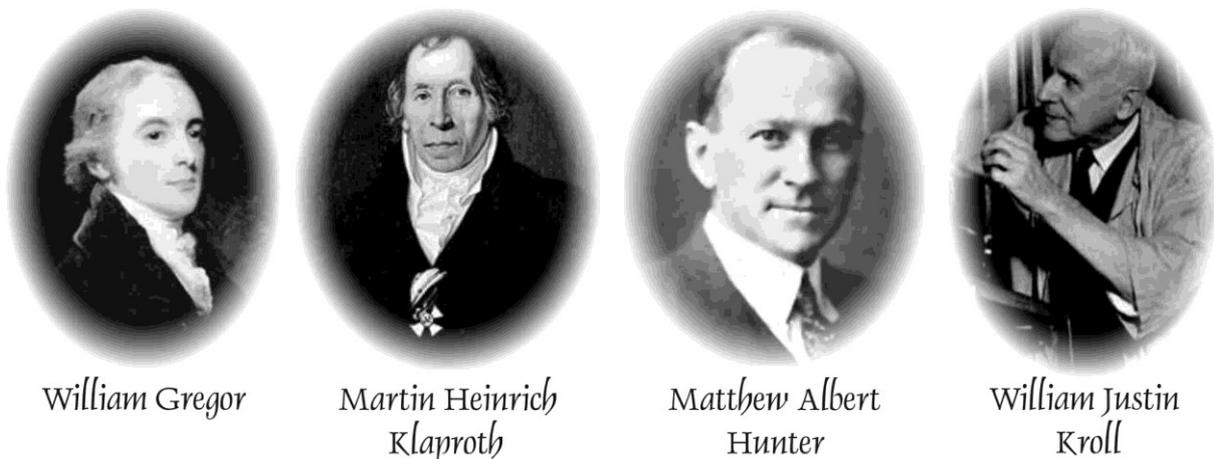


Bild 1.1: Titanen der Metallurgie: (V. l. n. r.) *William Gregor* (1761 – 1817) entdeckt das Ilmenit (FeTiO_3) im englischen Manaccan, *Martin Heinrich Klaproth* (1743 – 1817) findet wenig später das Mineral Rutil (TiO_2) im ungarischen Boinik, dem Metallurgen *Matthew Albert Hunter* (1878 – 1961) gelingt erstmals die Herstellung von Reintitan im Labormaßstab, *Vulcans Sohn William Justin Kroll* (1889 – 1973) gelingt es, ein Verfahren zur großtechnischen Gewinnung von Titanschwamm zu entwickeln

Die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe und die ökologischen Auswirkungen bei deren Nutzung erfordern ein schnelles Umdenken in Richtung alternativer Energien. Eine umweltfreundliche Alternative bietet hier die Verwendung von Wasserstoff. Aktuelle Forschungsanstrengungen auf dem Gebiet der Wasserstofftechnologien betreffen die Herstellung, Speicherung und Nutzung von Wasserstoff z. B. in Brennstoffzellen oder Antrieben. In diesem Zusammenhang erscheinen auch Titanlegierungen interessant, bieten sie aufgrund ihrer hervorragenden spezifischen Festigkeiten doch großes Potential zur Gewichtsersparnis bei vielen Anwendungen.¹⁴ Um die Betriebssicherheit der eingesetzten Technologien gewähr-

leisten zu können, müssen die Einsatzgrenzen der verwendeten Werkstoffe in wasserstoffhaltigen Umgebungen bekannt sein. Aus diesem Grund sind Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Titanlegierungen und anderer metallischer Konstruktionswerkstoffe Gegenstand der aktuellen Forschung.^{15–20}

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag jedoch nicht in der Untersuchung der unter dem Begriff Wasserstoffversprödung zusammengefassten Mechanismen. Vielmehr stand die Erforschung der Möglichkeiten zur Gefügemodifikation, welche der Wasserstoff als temporär hinzulegiertes Element in zwei unterschiedlichen metastabilen β -Titanlegierungen bereithält, im Fokus. Durch Ausarbeitung und Anwendung spezifischer thermohydrogener Behandlungskonzepte und der auf diese Weise in beiden Werkstoffen hervorgerufenen Mikrostrukturveränderungen sollten Verbesserungen bei den für praktische Anwendungen relevanten mechanischen Eigenschaften zu erzielen sein, die außerhalb der Reichweite konventioneller Wärmebehandlungsverfahren liegen. Da der Wasserstoff als temporäres Legierungselement genutzt und durch abschließende Vakuumentgasung aus den Titansubstraten entfernt wird, sind versprödende Effekte bei sorgfältiger Wahl der Prozessparameter nicht zu erwarten.

Der im Zuge der durchgeführten Arbeiten erworbene Wissensstand kann jedoch auch für die Untersuchung der Mechanismen der Wasserstoffversprödung in Titanbasiswerkstoffen von Nutzen sein. In erster Linie zählen hierzu die gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss des Wasserstoffs auf die legierungsspezifischen Gefügemerkmale und die experimentell ermittelten Daten zur Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme sowie zum Einfluss der Oberfläche auf die Wasserstoffsorption. Im Hinblick auf die Etablierung einer thermohydrogenen Behandlung bilden diese Voruntersuchungen die notwendige Voraussetzung für die Realisierung gewünschter Hydrogenationszustände. Dabei darf der Begriff Voruntersuchungen nicht über die äußerst zeit- und arbeitsintensiven Labortätigkeiten im Zuge der Umsetzung derselben hinwegtäuschen. Ebenso erwies sich die Interpretation der hierbei erzielten Ergebnisse unter metallphysikalischen Gesichtspunkten als äußerst komplex.

Zum Zeitpunkt der Schriftfassung der vorliegenden Dissertation ist dem Autor nicht bekannt, dass die thermohydrogene Behandlung metallischer Konstruktionswerkstoffe kommerziellen Status erreicht hätte. Die im Projektverlauf erzielten Erkenntnisse sind jedoch nicht nur von akademischem Wert. Das seitens der Industrie gezeigte Interesse galt unter anderem der Beantwortung der Frage, inwiefern diese zu einer Verbesserung der eigenen internen Prozesse (Stichwort: Zerspanbarkeit von Titanprodukten) beitragen können.

2 Theoretische Grundlagen und Literaturkenntnisstand

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer thermohydrogenen Behandlung THP (engl. *Thermo-Hydrogen-Processing*) zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften metastabiler β -Titanlegierungen. Hierbei macht man sich zu Nutze, dass sich gasförmiger Wasserstoff aufgrund seiner geringen Größe ohne Aufschmelzen des Metalls in das Substrat einbringen bzw. aus diesem austreiben lässt. Lassen sich die Phasengleichgewichte im modifizierten Zustandsdiagramm gezielt beeinflussen und sind die durch das Hinzulegiere von Wasserstoff bedingten Phasenumwandlungen reversibel, so eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften indirekt über die erzielten Gefügemodifikationen. Titan erfüllt diese Voraussetzungen.²⁻⁴ Verfolgt ein THP das Ziel, das Ermüdungsverhalten eines Werkstoffs zu verbessern, so sollte im Vorfeld des Prozessentwurfes klar sein, welches Ermüdungsstadium die Lebensdauer unter Betriebsbedingungen bestimmt, da die thermohydrogen erzielten Gefügemodifikationen nicht gleichzeitig eine Erhöhung des Werkstoffwiderstandes gegen Rissbildung und Rissausbreitung bewirken können. Ein feinkörniges Gefüge steigert bekanntlich die Festigkeit und erhöht den Widerstand gegen die Ermüdungsrissbildung. Die Bruchzähigkeit fällt hingegen ab.

Gradientengefüge eröffnen Möglichkeiten, die Werkstoffeigenschaften an die Versagensmechanismen anzupassen. Die Realisierung eines spezifischen Gefügegradienten thermohydrogen über die gezielte Gradierung der Wasserstoffkonzentration bietet Vorteile gegenüber den etablierten Verfahren zur Werkstoffgradierung.^{21, 22}

2.1 Gefüge und mechanische Eigenschaften metallischer Werkstoffe

Die für Metalle bedeutsamen Kristallstrukturen kubisch-flächenzentriert (kfz), kubisch-raumzentriert (krz) und hexagonal dichter Kugelpackung (hdp) zeigt **Bild 2.1**.²³

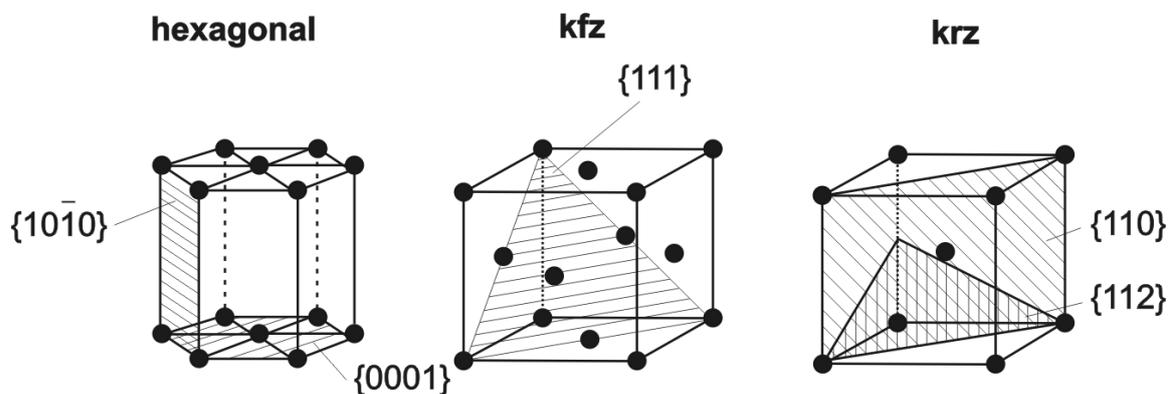


Bild 2.1: Technisch bedeutsame Kristallstrukturen metallischer Konstruktionswerkstoffe²³

Die zugehörigen Gleitsysteme fasst **Tabelle 2.1** zusammen. Werkstoffeigenschaften, die wie der Elastizitätsmodul (E-Modul) unmittelbar von der Kristallstruktur abhängen, können richtungsabhängig (anisotrop) sein. Aufgrund der statistischen Kristallorientierung macht sich, insofern keine Texturen vorliegen, eine Anisotropie in polykristallinen Werkstoffen nicht bemerkbar. Die Fähigkeit einiger Metalle, temperaturabhängig in verschiedenen Gitterstrukturen zu kristallisieren, wird Allotropie oder Polymorphie genannt.²⁴

Tabelle 2.1: Gleitsysteme in technologisch bedeutsamen Kristallstrukturen

Gittertyp	Vertreter	Gleitebene	Gleitrichtung	Gleitsysteme
kfz	Ag, Ni, Cu, γ -Fe	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	12
		{110}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
krz	β -Ti	{112}	$\langle 11\bar{1} \rangle$	12
		{123}	$\langle 11\bar{1} \rangle$	24
hdp	α -Ti	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
		{10 $\bar{1}$ 0}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
		{10 $\bar{1}$ 1}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

Korngröße und -form in einem polykristallinen Werkstoffgefüge sind das unmittelbare Resultat der Legierungserstarrung und der thermomechanischen Vorgeschichte. Gegenüber einem grobkörnigen Gefüge führt das feine Korn allgemein zu höheren Festigkeiten.^{25–27} Während globulare Gefüge das Ergebnis einer Rekristallisation sind, führen anisotrope Wachstumsraten bei diffusionsgesteuertem Kristallwachstum zu lamellaren bzw. nadelförmigen Kristalliten. Bimodale Gefüge bestehen sowohl aus lamellaren als auch globularen Anteilen und vereinen deren charakteristische Eigenschaften.²⁸ Kristall- und Mikrostruktur bestimmen die Festigkeit und Verformbarkeit sowie das Bruchverhalten metallischer Werkstoffe.

In einem Idealkristall sind alle Atome im thermodynamischen Gleichgewicht, charakterisiert durch ein Minimum an Bindungsenergie. Durch Anhebung auf ein höheres Energieniveau werden die Atome in ein metastabiles Gleichgewicht überführt. Infolgedessen verspannt sich das Kristallgitter lokal und die Gitterenthalpie wird erhöht. Die Überwindung dieses Zustandes erfordert eine Aktivierungsenergie.²⁴ Die in einem Realkristall durch Verformung hervorgerufenen Gitterfehler sind für die Eigenschaften der Metalle von großer Bedeutung. Leerstellen, Zwischengitteratome sowie substitutionell gelöste Fremdatome, welche zur Mischkristallbildung führen, haben eine Verspannung des Kristallgitters zur Folge. Die temperaturabhängige Leerstellendichte übt großen Einfluss auf thermisch aktivierte Vorgänge

aus. Entscheidend für das Verformungsverhalten der Metalle sind die als Stufen-, Schrauben- oder gemischte Versetzung auftretenden linienförmigen Gitterfehler. Die Gitterenthalpie steigt mit wachsender Versetzungsdichte z. B. als Folge einer Kaltumformung deutlich an. Hierdurch verspannte Gitterbereiche überlagern sich und beeinflussen sich umso mehr, je mehr Versetzungen entstehen. Versetzungen sind die Träger der plastischen Verformbarkeit der Metalle. Verschiebungen im Kristallgitter lassen sich mit relativ niedrigen Belastungen durch Versetzungsbewegung realisieren. Die Erhöhung der Versetzungsdichte bedingt jedoch eine Verfestigung des Metalls durch Zunahme der Gleitbehinderung.^{24–26} Bei einer thermischen Aktivierung können verformte Bereiche mit hoher Versetzungsdichte (Keime) die Rekristallisation des zuvor umgeformten Gefüges auslösen. Andererseits können sich Versetzungen regelmäßig anordnen (Polygonisation) und durch Bildung flächiger Kleinwinkel- oder Subkorn Grenzen zu einer Erholung des Werkstoffes führen. Bei dem Aufeinandertreffen unterschiedlich orientierter Substrukturen entstehen (Großwinkel-)korn Grenzen. Zwillingsgrenzen bilden sich bei spiegelsymmetrischer Anordnung der Kristalle (Zwillinge).^{24, 25}

2.2 Verformungsarten bei Metallen

Die elastische Verformung tritt bei relativ geringen Belastungen auf und verschwindet nach Entlastung wieder vollständig. Bei genügend hoher Werkstoffbeanspruchung führen irreversible Prozesse zu einer bleibenden plastischen Verformung innerhalb der Mikrostruktur.²⁹ Das elastische Verformungsverhalten der Metalle beruht auf der Wechselwirkung benachbarter Atome. Makroskopisch zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der aufgebrachten Spannung und der resultierenden elastischen Verformung. Als Proportionalitätskonstante dient der E-Modul. Fremdatome beeinflussen die Bindungsverhältnisse im Gitter des Mischkristalls (MK). Interstitiell gelöster Wasserstoff bewirkt z. B. einen Abfall des E-Moduls im α - und eine Zunahme im β -Titan.^{30–32}

Die hohe Plastizität metallischer Werkstoffe beruht auf dem Gleiten von Versetzungen entlang von dichtest gepackten Kristallebenen (Gleitebenen) in bevorzugte Richtungen (Gleitrichtungen). Zur Tetraedergleitung im kfz Gitter stehen 12 Gleitsysteme zur Verfügung. Die Anzahl der Gleitsysteme (s. **Tabelle 2.1**) ist entscheidend für die plastische Verformbarkeit eines Kristalls. Versetzungen, die in einer Gleitebene liegen und einen *Burgers*-Vektor \mathbf{b} in Gleitrichtung besitzen, sind besonders beweglich. Die Versetzungsbewegung führt zur Bildung von Gleitbändern und wird durch Hindernisse wie Korn Grenzen oder Teilchen beeinträchtigt. Die Anhäufung von Leerstellen im Kristallgitter kann dazu führen, dass die Versetzungen ihre Gleitebenen durch Klettern verlassen.

2.3 Möglichkeiten zur Festigkeitssteigerung bei Metallen

Wird ein metallischer Werkstoff oberhalb der Elastizitätsgrenze R_e belastet, so setzt ein Versetzungsgleiten unter Aktivierung derjenigen Gleitsysteme ein, in denen eine kritische Schubspannung überschritten wird. Die Festigkeitssteigerung bei Metallen beruht also auf Maßnahmen, die ein Einschränken der Versetzungsmobilität zur Folge haben.

2.3.1 Verformungsverfestigung oder Gleitbehinderung durch Versetzungen

Plastische Verformung führt zur Versetzungsakkumulation mit zunehmender Gleitbehinderung, indem Versetzungen unterschiedlicher Gleitsysteme miteinander wechselwirken oder Versetzungen gleicher Gleitsysteme sich vor Hindernissen aufstauen. Dies macht man sich bei der Kaltumformung von Metallen (Tiefziehen, Festwalzen, Strahlen) zunutze. Indem ständig neue Versetzungen erzeugt werden (*Frank-Read-Quelle*), kommt es zur Überlagerung der elastischen Spannungsfelder. Dies erschwert das Versetzungsgleiten und das Metall wird kaltverfestigt. Durch Warmumformung hingegen können die Voraussetzungen zur Erholung bzw. zur Gefügerekristallisation geschaffen werden. Hierbei entfestigt der Werkstoff.^{24, 27, 33}

2.3.2 Mischkristallverfestigung oder Gleitbehinderung durch gelöste Fremdatome

Bei der Mischkristallhärtung behindern im Kristallgitter gelöste Fremdatome die Bewegung der Versetzungen. Zwischengitteratome mit verhältnismäßig kleinen Atomradien oder Substitutionsatome der Legierungselemente verspannen das Kristallgitter lokal. Die gelösten Fremdatome treten mit den Wirtsgitteratomen in eine elastische und in eine chemische Wechselwirkung. Die Mischkristallverfestigung ergibt sich bei Kenntnis der Fremdatomkonzentration über den Schubmodul G und die unterschiedlichen Radien der Wirts- und Fremdatome. Da Fremdatome nur begrenzt im Mischkristall gelöst werden können, sind die Möglichkeiten zur Mischkristallhärtung metallischer Werkstoffe limitiert. In krz Metallen führen Zwischengitteratome, die mehr Raum benötigen als die freien Plätze bieten, zu einer Behinderung des Versetzungsgleitens. So bewirkt interstitiell gelöster Wasserstoff eine Festigkeitszunahme im β -Titan.³⁴ Im Zwischengitter gelöster Sauerstoff führt zu einer Verfestigung des α -Titans.²⁸

2.3.3 Feinkornhärtung oder Gleitbehinderung durch Korngrenzen

Die Feinkornhärtung führt zur gleichzeitigen Erhöhung von Festigkeit und Verformbarkeit metallischer Werkstoffe und ist somit von erheblicher technischer Bedeutung.^{24, 27, 33} In den Polykristallen werden die Gleitebenen in erster Linie durch Korngrenzen räumlich begrenzt.

Die auflaufenden Versetzungen bewirken eine Versetzungsanhäufung mit zunehmender Gitterverspannung. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter je feinkörniger das Gefüge ist. **Gleichung (2.1)** beschreibt den von *Hall*³⁵ und *Petch*³⁶ formulierten Zusammenhang zwischen gesteigerter Streckgrenze ΔR_e und dem mittleren Korndurchmesser \bar{d}_K . Die werkstoffspezifische Konstante k_{HP} wird als *Hall-Petch-Koeffizient* bezeichnet.

$$\Delta R_e = \frac{k_{HP}}{\sqrt{\bar{d}_K}} \quad (2.1)$$

Die im Vergleich zu einer grobkörnigen Mikrostruktur höhere Duktilität eines feinkörnigen Gefüges resultiert aus einer größeren Anzahl gleitfähiger Ebenen. Ein feinkörniges Gefüge entsteht z. B. durch Rekristallisation nach vorheriger Kaltumformung oder durch Legieren.

2.3.4 Teilchenhärtung oder Gleitbehinderung durch Ausscheidungen und Dispersion

Die Ausscheidungshärtung beruht auf der Behinderung des Versetzungsgleitens durch Teilchen einer weiteren Phase. Versetzungen überwinden solche Hindernisse durch Schneiden oder Umgehen, wozu jedoch ein erhöhter Spannungsbetrag aufzubringen ist.^{23, 37} Die zum Schneiden kohärenter Teilchen notwendige Spannung τ_S wächst gemäß **Gleichung (2.2)** mit zunehmender Größe δ_A und abnehmender Distanz s_A der Teilchen zueinander. Zur Erzeugung neuer Phasengrenzen während des Schervorganges ist die Energie γ_0 erforderlich.

$$\tau_S \approx \frac{\pi \cdot \gamma_0 \cdot \delta_A}{|\mathbf{b}| \cdot s_A} \quad (2.2)$$

Inkohärente Ausscheidungen werden von Versetzungen unter Bildung von Versetzungsringen nach dem von *Orowan* beschriebenen Mechanismus umgangen.^{23, 37, 38} Bei Kenntnis des Schubmoduls der Matrix G_M ist hierzu eine Schubspannung τ_O gemäß **Gleichung (2.3)** erforderlich. Ein geringer Teilchenabstand begünstigt demnach die Verfestigung. Die gebildeten Versetzungsringe verkleinern den wirksamen Teilchenabstand. Damit steigt die Hinderwirkung auf die in der gleichen Gleitebene nachfolgenden Versetzungen.

$$\tau_O \approx \frac{G_M \cdot |\mathbf{b}|}{s_A \cdot f(\delta_A)} \quad (2.3)$$

Bild 2.2 fasst die soeben beschriebenen Mechanismen zur Festigkeitssteigerung in metallischen Werkstoffen in schematischer Form zusammen.^{23, 37}

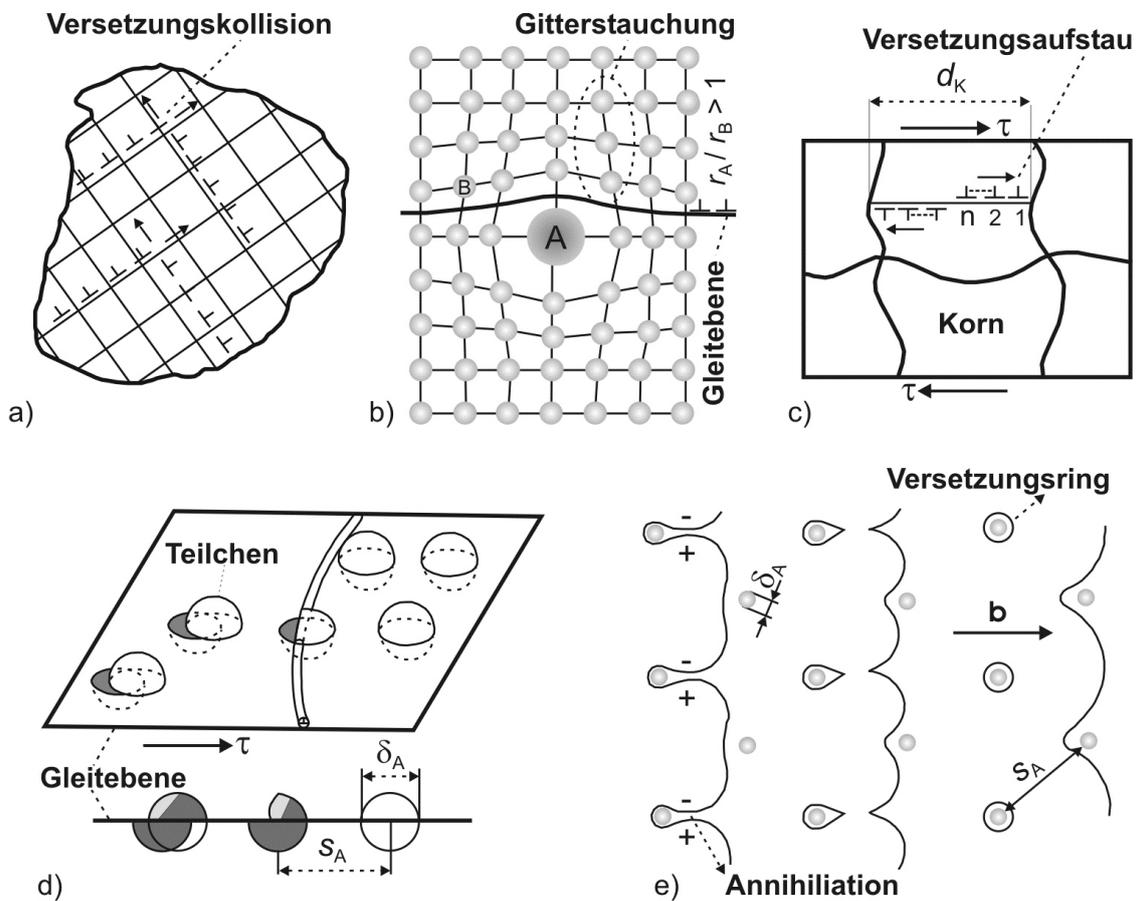


Bild 2.2: Festigkeitssteigerung von Metallen^{23, 37}: a) Kaltverfestigung, b) Mischkristallverfestigung, c) Feinkornhärtung, d) und e) Ausscheidungshärtung

2.4 Diffusion und thermisch aktivierte Vorgänge

Unter Diffusion wird der Transport von Materie in einem Stoffsystem verstanden. Die in einem Polykristall wirksamen Mechanismen lauten Zwischengitter-, Leerstellen- und Korngrenzendiffusion sowie Diffusion entlang von Versetzungen und freien Oberflächen.^{39, 40} Selbstdiffusion findet jederzeit und überall in reinen Metallen und homogenen Legierungen statt. Die Fickschen Gesetze^{41–43} beschreiben Ausgleichs- und Fremddiffusionsvorgänge als Folge räumlicher Konzentrationsgradienten. Diffusion ist der entscheidende physikalische Elementarprozess bei allen im Metallgefüge ablaufenden thermisch aktivierbaren Vorgängen. Gleichmaßen auf Veränderungen von Korngröße und -form, der Versetzungsanordnung und der Ausscheidungsmorphologie basierend, zählen hierzu die Hochtemperaturkorrosionsprozesse ebenso wie Umwandlungen metastabiler Gefügestände.^{44, 45}

2.4.1 Mathematische Beschreibung von Diffusionsvorgängen

Räumliche Unterschiede der Konzentration c werden durch einen proportionalen Materiefluss ausgeglichen, welchen der Diffusionsstromdichtevektor \mathbf{j} beschreibt. Mit dem Diffusionskoeffizienten \mathbf{D} als Proportionalitätsfaktor ergibt sich das verallgemeinerte 1. *Ficksche* Gesetz zu **Gleichung (2.4)**. Der Konzentrationsausgleich erfolgt demnach nur, falls der Diffusionsstrom in Richtung der niedrigeren Konzentration (ab-)fließen kann.

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D} \operatorname{grad} c \quad (2.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D ergibt sich über die absolute Temperatur T , den temperaturunabhängigen Frequenzfaktor D_0 , die Aktivierungsenergie Q und die allgemeine Gaskonstante R_a in Form einer *Arrhenius*-Beziehung zu **Gleichung (2.5)**.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{R_a \cdot T}} \quad (2.5)$$

Für lineare ($D = \text{konst.}$) eindimensionale Diffusionsvorgänge lässt sich unter Miteinbezug der Kontinuitätsgleichung das 2. *Ficksche* Gesetz gemäß **Gleichung (2.6)** herleiten, welches die Konzentrationsveränderung einer Spezies in einer inhomogenen Lösung beschreibt.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.6)$$

Am Beispiel zweier unendlich langer an den Stirnseiten zusammengefügtter Stäbe mit unterschiedlichen Konzentrationen einer bestimmten Spezies wird die analytische Lösung des 2. *Fickschen* Gesetzes mittels Quellenlösung oder *Boltzmann*-Ansatz aufgezeigt.^{46,47} Mit den Anfangsbedingungen (AB) gemäß den **Gleichungen (2.7a)** und **(2.7b)** ergibt **Gleichung (2.8)** die allgemeine Lösung des zugrundeliegenden Diffusionsproblems mit Hilfe des *Gaußschen* Fehlerintegrals (*error function*).^{39,44}

$$\mathbf{AB:} \quad t = 0, x < 0: \quad c = c_{\min} \quad (2.7a)$$

$$x > 0: \quad c = c_{\max} \quad (2.7b)$$

$$\rightarrow c(x, t) = c_{\min} + \frac{c_{\max} - c_{\min}}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right] \right] \quad (2.8)$$

Als weiteres Beispiel dient die Diffusion in einer Platte der Stärke $2 \cdot h$ mit den Anfangs- und Randbedingungen (RB) gemäß den **Gleichungen (2.9a)** und **(2.9b)**. Unter Verwendung der mittleren Konzentration $\bar{c}(t)$ und des Sättigungs- bzw. Entgasungsgrades χ ergibt sich die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes als unendliche Reihe ($0 \leq n \leq \infty$) zu **Gleichung (2.10)**.

$$\mathbf{AB:} \quad t = 0, -h < x < h: \quad c = c_{\min} \quad (2.9a)$$

$$\mathbf{RB:} \quad t \geq 0, x = \pm h: \quad c = c_{\max} \quad (2.9b)$$

$$\rightarrow \chi = \frac{\bar{c}(t) - c_{\min}}{c_{\max} - c_{\min}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{4h^2}} \quad (2.10)$$

Gleichung (2.6) wird unter Verwendung von Polarkoordinaten und bei Annahme eines linearen radialsymmetrischen und in z -Richtung unendlichen Systems zu **Gleichung (2.11)**.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \cdot \left[\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + r^{-1} \cdot \frac{\delta c}{\delta r} \right] \quad (2.11)$$

Mit Anfangs- bzw. Randbedingungen nach den **Gleichungen (2.12a)** und **(2.12b)** ergibt sich die Lösung $\bar{c}(t)$ zu **Gleichung (2.13)** mit der charakteristischen Weglänge L (z. B. Radius).

Der Sättigungsgrad enthält n Nullstellen ζ_n der *Bessel-Funktion* $J_0(x)$ nullter Ordnung.^{46, 47}

$$\mathbf{AB:} \quad t = 0, 0 < r < L: \quad c = c_{\min} \quad (2.12a)$$

$$\mathbf{RB:} \quad t > 0, r = L: \quad c = c_{\max} \quad (2.12b)$$

$$\rightarrow \chi = \frac{\bar{c}(t) - c_{\min}}{c_{\max} - c_{\min}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\zeta_n^2} \cdot e^{\left(\frac{-\zeta_n^2 \cdot D \cdot t}{L^2} \right)} \quad (2.13)$$

Bei konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten erfolgt die Bestimmung von $D(c)$ durch das *Boltzmann-Matano-Verfahren*. Hierzu muss vorab der Verlauf $c(x)$ experimentell ermittelt werden.^{47, 48} **Gleichung (2.14)** beschreibt eindimensionale Diffusionsvorgänge mit dem von der Konzentration abhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} .

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta c}{\delta x} \left[\tilde{D} \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \right] \quad (2.14)$$

Der *Boltzmann*-Ansatz überführt die partielle Differentialgleichung in die gewöhnliche Form. Bei Anfangs- und Randbedingungen nach den **Gleichungen (2.15a) bis (2.15c)** erhält man die Lösung des stationären Diffusionsproblems in den **Gleichungen (2.16a) und (2.16b)**.

$$\mathbf{AB:} \quad t = 0, x < 0: \quad c = 0 \quad (2.15a)$$

$$x > 0: \quad c = 1 \quad (2.15b)$$

$$\mathbf{RB:} \quad x \rightarrow \pm \infty: \quad dc/dx = 0 \quad (2.15c)$$

$$\rightarrow \tilde{D} = -\frac{1}{2 \cdot t} \cdot \frac{dx}{dc} \int_0^c x dc \quad (2.16a)$$

$$\text{Lage der Matano-Ebene:} \quad \int_0^1 x dc = 0 \quad (2.16b)$$

Die Festlegung der *Matano*-Ebene ist umständlich und mathematisch nicht exakt. Die Ermittlung der Ableitungen in den Integrationsgrenzen ist zudem schwierig. Bei dem von *Nyilas et al.*⁴⁷ vorgestellten Tangentenverfahren wird das stationäre Konzentrationsprofil in einem normalisierten Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt und durch Anschmiegen einer Tangentenschar analytisch erfasst. Die **Bilder 2.3a bis c** stellen dem *Matano*-Verfahren das Tangentenverfahren am Beispiel der gegenseitigen Diffusion in den semi-infiniten Raum gegenüber.⁴⁷

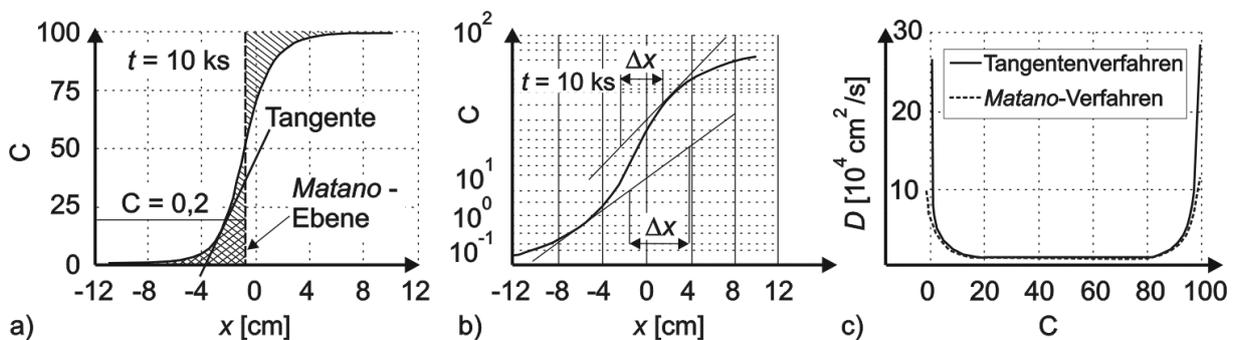


Bild 2.3: Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten⁴⁷: a) Graphische *Matano*-Methode, b) Wahrscheinlichkeitsnetz im Tangentenverfahren, c) Vergleich beider Verfahren

Komplexe Randbedingungen erfordern die Lösung praktischer Diffusionsprobleme auf numerischem Wege. Bei der Finite-Differenzen-Methode (FDM) wird die Lösung $c(x, t)$ nach der Diskretisierung des Ortes und der Zeit durch eine Gitterfunktion $c_{i,j}$ angenähert. Das in **Gleichung (2.17)** für $D = \text{konst.}$ formulierte *Euler*-Verfahren ergibt ein System von Differenzgleichungen, von denen jede explizit nach der Konzentration $c_{i,j+1}$ aufzulösen ist. Die Stabili-

tätsanalyse nach *Van Neumann* fordert einen Vergrößerungsfaktor $|\beta_{VN}| < 1$, soll sich der pro Rechenschritt erzeugte Approximationsfehler nicht exponentiell aufschaukeln.^{49, 50}

$$c_{i,j+1} = \frac{D}{2 \cdot \Delta t} \cdot [c_{i+1,j} - 2 \cdot c_{i,j} + c_{i-1,j}] \quad (2.17)$$

Radialsymmetrische Diffusionsvorgänge werden unter Nutzung der normierten Radialkoordinate R durch einen expliziten Differenzenausdruck nach **Gleichung (2.18)** approximiert.

$$c_{i,j+1} = \frac{[(2i+1) \cdot c_{i+1,j} - 4i \cdot c_{i,j} + (2i-1) \cdot c_{i-1,j}]}{2i \cdot \Delta R^2} \quad (2.18)$$

2.4.2 Mechanismen der Festkörperdiffusion

Atome haben grundsätzlich zwei Möglichkeiten, sich in einem kristallinen Festkörper zu bewegen. Gase mit verhältnismäßig kleinen Atomradien bewegen sich sehr schnell über den Zwischengittermechanismus. Die auf die Schmelztemperatur T_S bezogene Aktivierungsenergie der Diffusion $Q/(R_a \cdot T_S)$ ist niedrig. Legierungselementatome mit vergleichbaren Radien verlassen ihre Gitterplätze über die im Mischkristall vorhandenen Leerstellen. Die Leerstellendichte ist bei niedrigen Temperaturen ebenfalls gering. Sie steigt jedoch gemäß einer *Arrhenius*-Funktion stark mit der Temperatur an. In dichtest gepackten Kristallen verläuft die Diffusion über den Leerstellenmechanismus viel träger als in offeneren Gittern. Nach *Ashby*³⁷ verläuft die Diffusion entlang von Korngrenzen D_{KG} erheblich schneller als die Festkörperdiffusion D_K mit $D_{KG} \approx (10^5 - 10^6) \cdot D_K$. Gleiches gilt für die Diffusion entlang von Versetzungen. Somit kann die Diffusion einer Spezies in einem Metall durch die Korngröße und die Versetzungsdichte beeinflusst werden.

2.4.3 Thermisch aktivierte Vorgänge

Plastische Verformung führt zu einer Versetzungsvervielfachung in einem metallischen Werkstoff. Das Gefüge entfernt sich hierbei zunehmend vom thermodynamischen Gleichgewicht. Eine Wärmebehandlung kann die Versetzungsstruktur nachträglich beeinflussen. Zudem führen diffusionskontrollierte Umwandlungen zur Bildung neuer Phasen. Die **Bilder 2.4a bis c** verdeutlichen den Einfluss von plastischer Verformung und Glühtemperatur auf das resultierende Gefüge und die mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe.⁵¹

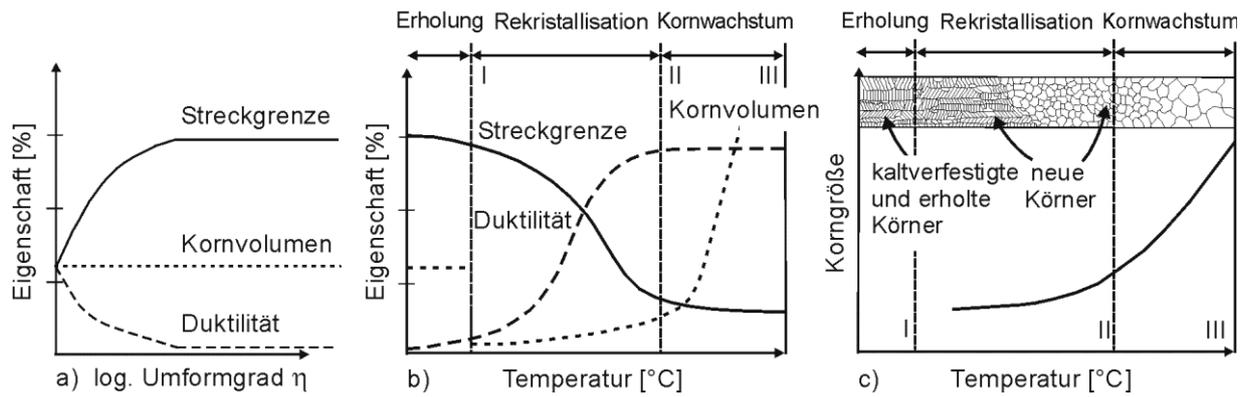


Bild 2.4a bis c: Schematische Darstellung des Festigkeits- und Duktilitätsverhaltens bei der Kristallerholung, Rekristallisation und während der Kornvergrößerung⁵¹

Die Kristallerholung ist ein kontinuierlicher Vorgang durch Ausheilen von punkt- und linienförmigen Gitterdefekten bei Temperaturen $T > 0,5 \cdot T_S$ ($\eta < \eta_{\text{krit}}$). Die Versetzungsdichte nimmt hierbei nur wenig ab. Die Kristallerholung beinhaltet weder Keimbildung noch eine Inkubationsphase und beginnt bereits nach kurzer Glühdauer. Beeinflussen sich die Spannungsfelder mehrerer auf parallelen Gleitebenen liegender Versetzungen gegenseitig, so ordnen sich diese energetisch günstig übereinander als Subkorn Grenzen an. Zur Minimierung der Energie bilden sich Versetzungsnetzwerke (Polygonisation) oder Großwinkelkorn Grenzen. Die Tendenz zur Bildung von Subkorn Grenzen steigt je mehr Versetzungen im Kristall erzeugt werden. Die Kristallerholung beginnt in Bereichen maximaler Gitterverformung, da hier die zur Versetzungsbewegung benötigte Aktivierungsenergie am geringsten ist.²⁷

Bei der Rekristallisation kommt es zur Neubildung des Gefüges durch Bildung und Wachstum von Keimen. Treibende Kraft ist die im Kristall gespeicherte Versetzungsenergie oder die Korn Grenzenenergie. Dementsprechend wird zwischen primärer und sekundärer Rekristallisation unterschieden. Die Rekristallisation erfordert neben der thermischen Aktivierung T_{Rek} einen Mindestumformgrad η_{krit} . Kristallerholung und Rekristallisation werden durch den Abbau der elastischen Gitterverzerrungsenthalpie angetrieben. Ein schnelles Aufheizen auf T_{Rek} verhindert einen starken Energieverlust infolge einsetzender Erholung. Die Rekristallisation dient zur Einstellung der Matrixkorngröße in einem Metall und kann nach jedem Umformprozess erneut erfolgen. Bei dynamischer Rekristallisation erfolgt die Keimbildung bereits während der Umformung bei $T > 0,7 \cdot T_S$. Nach Bürgel et al.²⁷ beginnt der Rekristallisationsvorgang mit einer Inkubationsphase. In diesem Stadium entsteht durch Keimbildung das neue Gefüge. Die gebildeten Körner wachsen bis zur vollständigen Umwandlung der verformten

Gefügeanteile. Oft folgt der zeitliche Rekristallisationsverlauf einer typischen Inkubations- / Sättigungsform, beschrieben durch die *Avrami-Johnson-Mehl*-Funktion in **Gleichung (2.19)**.

$$\phi_{\text{Rek}}(t) = 1 - e^{-(t/c_{t0})^{n_t}} \quad (2.19)$$

Hierin entsprechen $\phi_{\text{Rek}}(t)$ dem rekristallisierten Gefügeanteil, c_{t0} einer Zeitkonstanten und n_t dem Zeitexponenten. **Bild 2.5** veranschaulicht die Gefügeentwicklung während der Rekristallisation und stellt den Einfluss von Temperatur, Zeitkonstanten, Verformungsgrad und Ausgangskorngröße d_{K0} auf den Rekristallisationsverlauf schematisch dar.²⁷ Dieser wird zudem durch die Fremdelementkonzentration sowie zusätzliche Phasen beeinflusst.

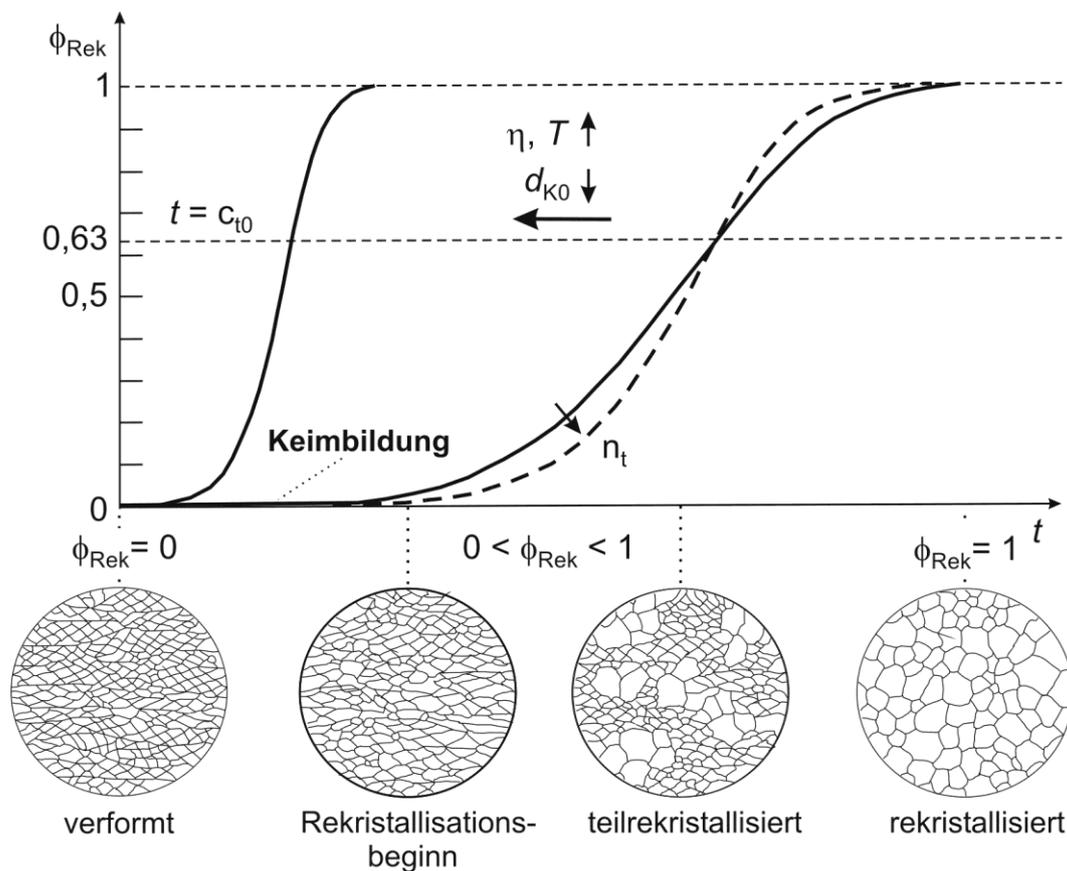


Bild 2.5: Einfluss verschiedener Parameter auf den Verlauf der Gefügerekristallisation²⁷

Während der Rekristallisation unterliegt der Keimbildungsprozess folgenden Mechanismen: Unterschiedlich stark elastisch verzerrte Kristallgitter in angrenzenden Körnern, z. B. durch abweichende Versetzungsdichten bedingt, bewirken das seitliche Ausstülpfen einzelner Korngrenzenabschnitte. Die Korngrenze breitet sich in das stärker deformierte Korn aus und löscht

dort vorhandene Versetzungen aus. Treffen zwei Korngrenzen aufeinander, so bildet sich ein neues versetzungsarmes und im Vergleich zum Ausgangsgefüge gröberes Korn.

Ordnen sich Versetzungen in stark verformten Gitterbereichen als Kleinwinkelkorngrenzen an, so kann es abhängig von den hierbei erzeugten kristallographischen Missorientierungen örtlich zur Entstehung von Großwinkelkorngrenzen durch selektives Subkornwachstum kommen. Hierbei bilden sich wachstumsfähige versetzungsarme Keime mit einem im Vergleich zum nicht rekristallisierten Ausgangsgefüge feineren Korn. Aufgrund der an den Korngrenzen aufgestauten Versetzungen findet die Keimbildung verstärkt in Korngrenznähe statt. Ebenso begünstigen alle Kristallbereiche mit erhöhter Versetzungsdichte die Bildung von Rekristallisationskeimen. Dies trifft für die Umgebung grober Ausscheidungen zu.

Die Keimbildung setzt eine kritische Verformung des Ausgangsgefüges voraus und die rekristallisierte Korngröße hängt empfindlich vom Mindestumformgrad ab. Knapp oberhalb von η_{krit} kann das rekristallisierte Gefüge aufgrund einer nur vereinzelt Keimbildung im Vergleich zum Ausgangsgefüge vergrößern. Die Keimbildungsrate, welche mit der Versetzungsdichte und dem Verformungsgrad ansteigt, bestimmt maßgeblich die Größe der rekristallisierten Körner. Die Rekristallisationsdauer t_{Rek} sinkt mit steigender Keimbildungsrate.

Keimbildung und -wachstum sind thermisch aktivierte Vorgänge. Das zur Keimbildung notwendige Klettern von Stufenversetzungen erfolgt diffusionskontrolliert. Die Steigerung der Versetzungsdichte oder des Umformgrades bedeutet eine Abnahme der Aktivierungsenergie für die Rekristallisation und führt zu einer erhöhten Keimbildungsrate. Deshalb hängen Rekristallisationsdauer und -temperatur bei gleichem Umformgrad von der Ausgangskorngröße ab. Die Größe der rekristallisierten Körner hängt weniger von der Rekristallisationstemperatur und mehr von der Ausgangskorngröße, der Ausscheidungsdichte und der Glühdauer ab. Nach der *Tammanschen* Regel beträgt die Rekristallisationstemperatur reiner Metalle etwa $0,4 \cdot T_S$ [K]. Die Rekristallisation technischer Legierungen erfolgt hingegen bei $T_{\text{Rek}} > 0,6 \cdot T_S$ [K]. Die Rekristallisationsdauer beträgt typischerweise ca. 1 h.²⁷ **Gleichung (2.20)** zeigt einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen der mittleren Dichte gleitfähiger Versetzungen $\bar{\rho}_V$ und der Ausgangskorngröße in einem plastisch verformten Gefüge. \bar{L}_V entspricht hierbei der mittleren freien Wegstrecke für Versetzungen. Nach dem Verfestigungsmodell muss ein feines Korn im Vergleich zum groben Korn deutlich mehr Versetzungen enthalten.

$$\bar{\rho}_V \approx \frac{\eta}{\bar{L}_V} \approx \frac{\eta}{d_{K0}} \quad (2.20)$$

Gelöste Fremdatome und Fremdphasen können die Mobilität von Korngrenzen herabsetzen und so die Rekristallisation beeinflussen. Während feine Ausscheidungen mit relativ kurzem mittlerem Abstand zueinander die Mobilität der Korngrenzen beschränken, kann eine grobe Teilchendisposition durch den PSN-Effekt²⁷ (engl. *particle stimulated nucleation*) die Rekristallisation begünstigen, falls die Ausscheidungs- der Matrixverformbarkeit unterlegen ist. Nur dann kann es in direkter Umgebung der Teilchen zur Bildung ausreichend vieler für die Keimbildung notwendiger Versetzungen kommen. Umgekehrt führt eine Trennung an der Matrix / Teilchengrenzfläche zur Mikrorissbildung. Im Vergleich zu feinen Ausscheidungen findet man in der Umgebung grober Teilchen gewöhnlich eine höhere Versetzungsdichte vor. Liegt zudem noch ein ausreichend großer Teilchenabstand vor wird das Wandern der Korngrenzen nicht gehemmt, womit die Voraussetzungen zur Rekristallisation erfüllt wären. **Bild 2.6** schematisiert die Gefügerekristallisation in der Umgebung grober Ausscheidungen.²⁷

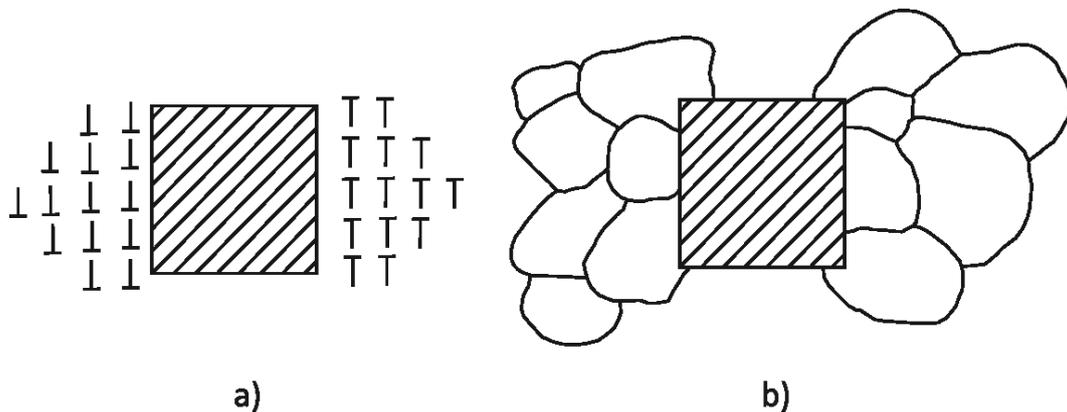


Bild 2.6: Rekristallisation durch den PSN-Effekt²⁷: a) Anhäufung der zur Rekristallisation geometrisch erforderlichen Versetzungen nahe einer nicht deformierbaren Ausscheidung, b) Einleitung der Rekristallisation in den versetzungsreichen Regionen

Mit zunehmender Ausscheidungsgröße steigt die Keimbildungszahl, sodass sich geringere Korngrößen bzw. niedrigere Glühtemperaturen und -zeiten ergeben. Inkohärente Ausscheidungen behindern die Bewegung von Korngrenzen weniger stark als kohärente Teilchen. Die Rekristallisation kommt zum Erliegen, wenn ein zu hoher Volumenanteil an groben Partikeln zur Verankerung wandernder Korngrenzen führt. Dem kann durch partielles Auflösen der Teilchen bei erhöhter Glüh Temperatur begegnet werden. Transkristallin angeordnete Ausscheidungsketten deuten auf eine Glüh Temperatur zwar oberhalb von T_{Rek} jedoch unterhalb der für die Teilchen maßgeblichen Lösungsglüh Temperatur hin. Die Unterbindung des Korngrenzengleitens durch die Verankerungswirkung der Teilchen ist hier nicht gegeben, sodass

solche Gefüge zu vermeiden sind. Durchläuft eine Korngrenze bei der Rekristallisation oder während des Kornwachstums eine sich aus dem übersättigten MK ausscheidende Phase, so bildet diese hinter der Korngrenze eine diskontinuierliche Ausscheidung.²⁷

Die Rekristallisation reduziert den Wert für die Gitterverzerrungsenthalpie deutlich. Jedoch verbleibt in den entstehenden Korngrenzen ein chemischer Energieanteil, dessen Minimierung die treibende Kraft für die Kornvergrößerung liefert. Bei ausreichend hohen Temperaturen und genügend langen Glühzeiten folgt der primären Rekristallisation die Kornvergrößerung oder sekundäre Rekristallisation, die gemäß der *Hall-Petch* Beziehung^{35,36} eine Einbuße an Festigkeit und Duktilität bedeutet. Auf Kosten kleinerer Körner kommt es zum Wachstum benachbarter größerer Körner. **Bild 2.7** zeigt, dass zur Einstellung einer Winkelgleichgewichtslage die konkav gekrümmten Korngrenzen großer Körner in Richtung ihres Krümmungsmittelpunktes wandern, bis die umliegenden kleinen Körner mit konvex gekrümmten Korngrenzen vollständig aufgezehrt sind.²⁷

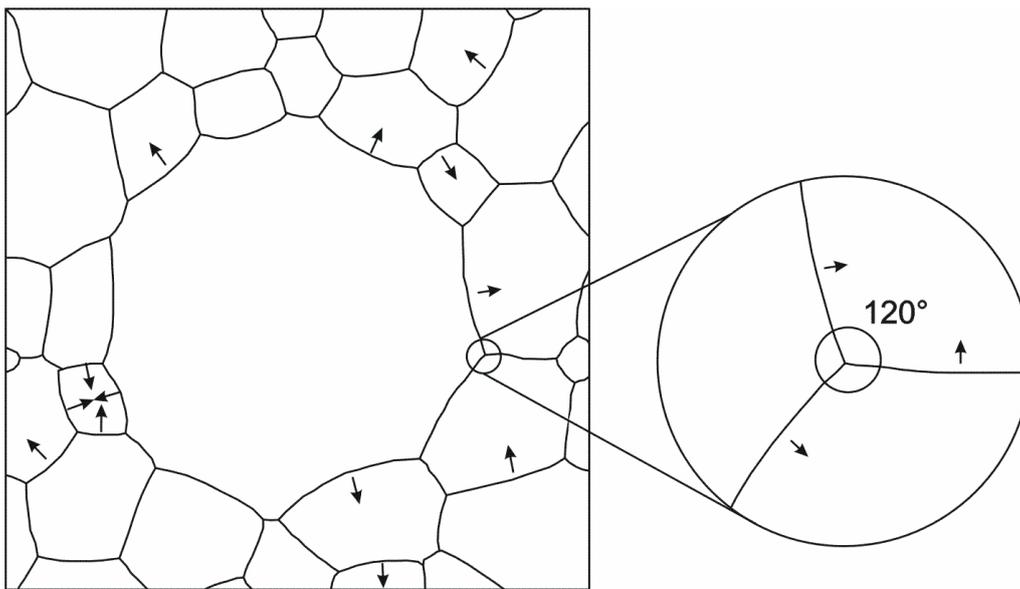


Bild 2.7: Schematische Darstellung der thermisch aktivierten Kornvergrößerung²⁷

Mit dem Abbau der Gitterverzerrungsenthalpie vergrößern die Körner zunehmend langsamer. Nach **Gleichung (2.21)** ergibt sich das Kornwachstumsgesetz zur Beschreibung der mittleren Korngröße. Hierin stellt K_{KW} die von der Temperatur T , der spezifischen Korngrenzenenthalpie γ_{KG} und der für die Korngrenzenüberschreitung eines Atoms notwendigen freien Aktivierungsenergie ΔG_A abhängige Kornwachstumsrate dar.

$$\bar{d}_K^2 = d_{K0}^2 + K_{KW} \cdot t \quad (2.21)$$

Die Fremdatomkonzentration beeinflusst die Kornvergrößerung wesentlich und liefert einen von der Theorie abweichenden Kornwachstumsexponenten $n_{KW} > 2$, der physikalisch eine langsamere als die theoretisch hergeleitete Kornvergrößerung beschreibt. Monomodale Gefüge sind das Ergebnis einer kontinuierlichen Kornvergrößerung. Bimodale Gefüge entstehen, wenn sich nur vereinzelte Körner stark vergrößern und die sekundäre Rekristallisation zu einer diskontinuierlich verteilten Korngröße führt. Die Vorgänge beim (un-)stetigen Kornwachstum zeigt **Bild 2.8** ausgehend von einem primär rekristallisierten Gefüge.²⁷ Die sekundäre Rekristallisation tritt primär in Legierungen auf, in denen Ausscheidungen ein stetiges Kornwachstum unterdrücken. Hohe Glühtemperaturen, verbundenen mit einer Koagulation oder Auflösung der ausgeschiedenen Phase, können lokal zu einem frühzeitigen Losreißen einzelner Korngrenzen und somit zu unstetigem Kornwachstum führen. Mit Ausnahme der kriechbeständigen Legierungen ist die Kornvergrößerung aufgrund der Einbußen an Festigkeit, Duktilität und Zähigkeit unerwünscht, sodass der Optimierung der Lösungsglühparameter besondere Beachtung zu schenken ist. Feinkörnige (geschmiedete) Gefüge bieten beste Voraussetzungen zur Rekristallisation. Nur geringe Temperaturabweichungen können bei der Wärmebehandlung zu raschem Kornwachstum führen. Durch sekundäre Rekristallisation gebildete bimodale Gefüge führen fast immer zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften.

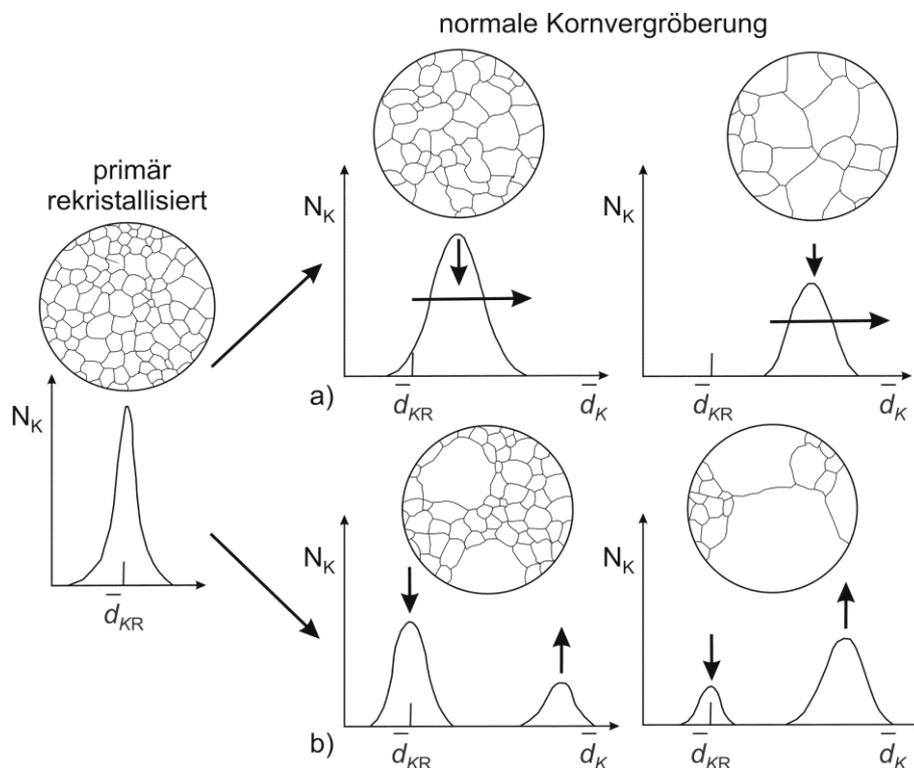


Bild 2.8: Primär rekristallisiertes Gefüge nach Bürgel et al.²⁷ mit a) kontinuierlicher Vergrößerung der Körner und b) un stetiges Kornwachstum mit heterogen verteilter Korngröße

2.5 Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe

Unter Materialermüdung versteht man mikrostrukturelle Veränderungen aufgrund einer periodisch auftretenden mechanischen Beanspruchung unterhalb der technischen Streckgrenze eines Werkstoffs, die fortschreitend zum Versagen eines Bauteils führt.⁵²

Bei der klassischen Auslegung von Bauteilen gegen Materialermüdung umfasst die Bruchlastspielzahl N_B die Rissbildungs- und Rissausbreitungsphase, wobei eine eindeutige Abgrenzung beider Stadien voneinander nahezu unmöglich ist. Bei gegebener Beanspruchungsamplitude $\Delta\sigma/2$ wird N_B unter Verwendung glatter kerbfreier Proben experimentell ermittelt.

Dem bruchmechanischen Auslegungskonzept liegt hingegen die Annahme zugrunde, dass jedes Bauteil a priori rissbehaftet ist.^{52–54} Für die Lebensdauerbestimmung wird nur das Stadium des Risswachstums betrachtet. Die Bruchmechanik formuliert empirische Gesetze, die den Rissfortschritt unter Ermüdungsbelastung beschreiben. Häufig interessiert hierbei die Bestimmung des Schwellenwertes der Ermüdungsrissausbreitung ΔK_{th} .

Das nach *August Wöhler* (1819 – 1914) benannte *Wöhler*-Diagramm ist die bis heute wichtigste Darstellungsart zur Abschätzung der Lebensdauer zyklisch beanspruchter Werkstoffe.⁵² In der klassischen Form erfolgt die Auftragung der Spannungsamplitude über der logarithmierten Bruchlastspielzahl, wobei die Bereiche Kurzzeitfestigkeit (LCF für $N_B < 5 \cdot 10^4$), Zeitfestigkeit (HCF für $5 \cdot 10^4 < N_B < 2 \cdot 10^6$) und Dauerfestigkeit σ_D für $N_B > 2 \cdot 10^6$ unterschieden werden. Die Ermüdungslebensdauer metallischer Werkstoffe wird durch Art und Höhe der Beanspruchung und weitere Faktoren wie Oberflächenrauheit oder Gefügehomoogenität bestimmt. Die hiermit verbundene Streuung der Ergebnisse erfordert eine statistische Absicherung basierend auf einer Schar von *Wöhler*-Kurven, von denen jede auf eine konkrete Überlebenswahrscheinlichkeit bezogen ist, die mittels statistischer Methoden abgeleitet wird. Die *Gaußsche*-Normalverteilung mittels Wahrscheinlichkeitsnetz bietet sich für Auswertungen im HCF-Bereich an. Ergibt sich im Wahrscheinlichkeitsnetz keine Gerade, so kann die *Weibull*-Verteilung oder die $\arcsin \sqrt{p}$ -Transformation angewendet werden. Für Auswertungen im Dauerfestigkeitsbereich werden Treppenstufen-, PROBIT-, Abgrenzungs- oder das $\arcsin \sqrt{p}$ -Verfahren angewandt. Die *Wöhler*-Kurven erhält man durch Verbinden der Punkte mit gleicher Bruchwahrscheinlichkeit, die zu diesem Zweck für die vorab festgelegten Spannungshorizonte rechnerisch ermittelt wird.⁵²

In dem in **Gleichung (2.22)** von *O. H. Basquin*⁵⁵ formulierten empirischen Zusammenhang

zwischen Spannungsamplitude und Bruchlastspielzahl bestimmt die elastische Dehnung ε_{el} die Ermüdungslebensdauer metallischer Werkstoffe, wobei b einer werkstoffspezifischen Konstanten entspricht.

$$\frac{\Delta\sigma}{2} = \text{konst.} \cdot N_B^b \quad (2.22)$$

*L. F. Coffin*⁵⁶ und *S. S. Manson*⁵⁷ erkannten die plastische Dehnung ε_{pl} als maßgeblichen Schädigungsparameter bei der Wechselbeanspruchung metallischer Werkstoffe und formulierten den empirischen Zusammenhang zwischen plastischer Dehnungsamplitude $\Delta\varepsilon_{pl}/2$ und Ermüdungslebensdauer gemäß **Gleichung (2.23)**. In der *Coffin-Manson* Darstellung entspricht der Werkstoffparameter c_{CM} der Geradensteigung.

$$\frac{\Delta\varepsilon_{pl}}{2} = \text{konst.} \cdot N_B^{c_{CM}} \quad (2.23)$$

Eine Lebensdauervorhersage über $\Delta\varepsilon_{pl}/2$ ist bei hoher Bruchlastspielzahl schwierig. *Landgraf*⁵⁸ schlug vor, die experimentell besser zugängliche Gesamtdehnungsamplitude $\Delta\varepsilon/2$ über N_B aufzutragen. **Bild 2.9** zeigt den Zusammenhang von elastischer, plastischer und Gesamtdehnungsamplitude mit der zyklischen Lebensdauer eines metallischen Werkstoffs.

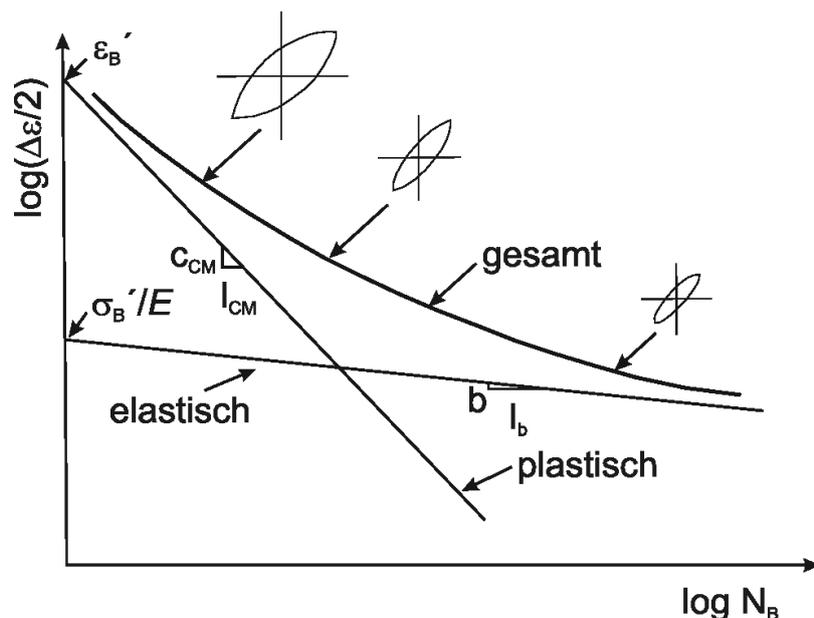


Bild 2.9: Beschreibung der Ermüdungslebensdauer nach *Coffin-Manson* im LCF-Bereich und nach *Basquin* im HCF-Bereich⁵²

Die Spannungs-Dehnungs-Hysterese (σ - ε -Hysterese) ergibt sich durch Auftragung des zeitlichen Spannungsverlaufs über der (plastischen) Dehnung und dient der integralen Darstellung der im Werkstoff während der Wechselbeanspruchung auftretenden mikrostrukturellen Verformungsprozesse. Explizit wird die Spannungsschwingbreite $\Delta\sigma$ als Differenz der Beanspruchungswerte in den Lastumkehrpunkten und die Dehnungsschwingbreite $\Delta\varepsilon$ unter Verwendung der entsprechenden Dehnungsspitzenwerte ermittelt. Die Differenz der Dehnungswerte in den Spannungsnulldurchgängen ergibt die plastische Dehnungsschwingbreite $\Delta\varepsilon_{pl}$. Die Mittelspannung σ_m und die Mitteldehnung ε_m ergeben sich als arithmetisches Mittel aus den Festigkeits- bzw. Verformungsspitzenwerten.

Wechselverformungskurven gestatten Aussagen zum Verfestigungs- oder Entfestigungsverhalten eines Werkstoffs im transienten Bereich der zyklischen Verformung. Viele Metalle zeigen einen Zustand zyklischer Sättigung. In diesem ist die Werkstoffantwort unabhängig von der Lastspielzahl. Eine Wechselverformungskurve findet Abschluss durch die Bereiche Ermüdungsrissinitiierung und Rissfortschritt. Am Ende der Kurve steht der Ermüdungsbruch.

Zur Abschätzung der Ermüdungslebensdauer auf Basis bruchmechanischer Methoden dienen Rissausbreitungsversuche an kerbbehafteten Proben.^{29, 52} Hierbei sind die Versuchsbedingungen durch diverse Richtlinien standardisiert.^{59–61} Das nach *Alan Arnold Griffith* (1893–1963) benannte Rissmodell geht von einer mit einem Innenriss der Länge $2a$ quer zur Zugachse versehenen unendlich großen Scheibe aus.^{52, 62–64} Bei linear-elastischem Materialverhalten kommt es in Rissspitzennähe zu Singularitäten aller Spannungswerte, die sich auf eine vom *Griffith*-Modell (1921) abweichende Rissgeometrie und auf andere Belastungsfälle verallgemeinern lassen. *George Rankin Irwin* (1907–1998) führte den Spannungsintensitätsfaktor K ein, der die Intensität des elastischen Spannungsfeldes nahe der Rissspitze beschreibt. Für den *Griffith*-Riss ergibt sich unter bruchmechanischem *Mode I* der Spannungsintensitätsfaktor K_I gemäß **Gleichung (2.24)**. Aus dem K -Konzept folgt eine theoretisch unendlich hohe Beanspruchung im unmittelbaren Bereich vor der Rissspitze.

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (2.24)$$

Naturgemäß muss jeder Werkstoff mit plastischer Verformung auf solche Spannungsspitzen reagieren. Eine unendlich hohe Spannung führt nach dem verallgemeinerten *Hookschen* Gesetz zu unendlich großen Verzerrungen. Jedoch ist die Beschreibung des Spannungsfeldes in Rissspitzennähe mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) nur dann sinnvoll, wenn die plastische Zone vor der Rissspitze wesentlich kleiner ist als der durch K festgelegte

elastische Bereich. Dies muss bei der Durchführung von Rissausbreitungsversuchen berücksichtigt werden. Für einen vom *Griffith*-Riss abweichenden Belastungsfall ergibt sich der Spannungsintensitätsfaktor gemäß **Gleichung (2.25)** über eine dimensionslose Geometriefunktion $Y_I(a/w)$, welche die charakteristische Bauteilabmessung w berücksichtigt.

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y_I(a/w) \quad (2.25)$$

Bei kerb- oder defektbehafteten Bauteilen ohne glatte Oberfläche bestimmt die Phase des Makrorisswachstums die Lebensdauer. Bei Ermüdungsbeanspruchung kann ein vorhandener Riss bereits bei sehr niedrigen Spannungen stabil bis zum Bruch anwachsen.⁵² Die Bruchmechanik untersucht, unter welchen Bedingungen ein Makroriss ausbreitungsfähig ist oder wie hoch die Restlebensdauer eines zyklisch belasteten Bauteils ist. Die LEBM beschreibt die Ausbreitung langer Risse mit einer gegenüber der Risslänge vernachlässigbaren Ausdehnung der plastischen Zone. Bei konstanter Schwingbeanspruchung ergibt sich der zyklische Spannungsintensitätsfaktor ΔK_I über die Spannungsschwingbreite $\Delta\sigma$ gemäß **Gleichung (2.26)**.

$$\Delta K_I = \Delta\sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y_I(a/w) \quad (2.26)$$

Das Spannungsverhältnis R_σ erlaubt die Berechnung der Extremwerte von K_I über den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor. Die Intensität der Werkstoffbeanspruchung vor der Risspitze wächst bei konstanter Spannungsamplitude mit zunehmender Risslänge und führt zu einem Anstieg der Risswachstumsrate. Da ΔK die treibende Kraft für die Makrorissausbildung darstellt, werden Rissausbreitungskurven oft bei konstanter äußerer Lastamplitude bis zum Bruch der Probe ermittelt. Dem Vorschlag von *Paris*⁶⁵ folgend, wird die Rissfortschrittsrate da/dN doppeltlogarithmisch über ΔK aufgetragen. Wie **Bild 2.10** zeigt, besteht eine für Metalle typische Risswachstumskurve aus drei charakteristischen Bereichen.⁶² Für kleine ΔK -Werte (Bereich I) läuft die Kurve asymptotisch gegen einen als Schwellenwert der Ermüdungsrissausbildung bezeichneten unteren Grenzwert ΔK_{th} , dessen Wert u. a. vom Gefüge beeinflusst wird. Bei höheren Spannungsintensitäten (Bereich II) lässt sich die Rissausbreitungskurve gut mit dem *Paris-Erdogan*-Gesetz gemäß **Gleichung (2.27)** beschreiben.^{62, 66, 67}

$$\frac{da}{dN} = C_P \cdot (\Delta K)^m \quad (2.27)$$

Die Konstanten C_p und m sind vom Werkstoff und von der Beanspruchung abhängig. Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit steigt bei genügend großen ΔK -Werten bis zum Bruch hin stark an (Bereich III). Die Kurve nähert sich dabei asymptotisch der Bruchzähigkeit K_{IC} . Für Rissausbreitungsmessungen werden standardisierte Kompaktzugproben (engl. *Compact-Tension* oder CT-Proben) bzw. Biegeproben mit definierter Anrisslänge a_0 verwendet.^{52, 60}

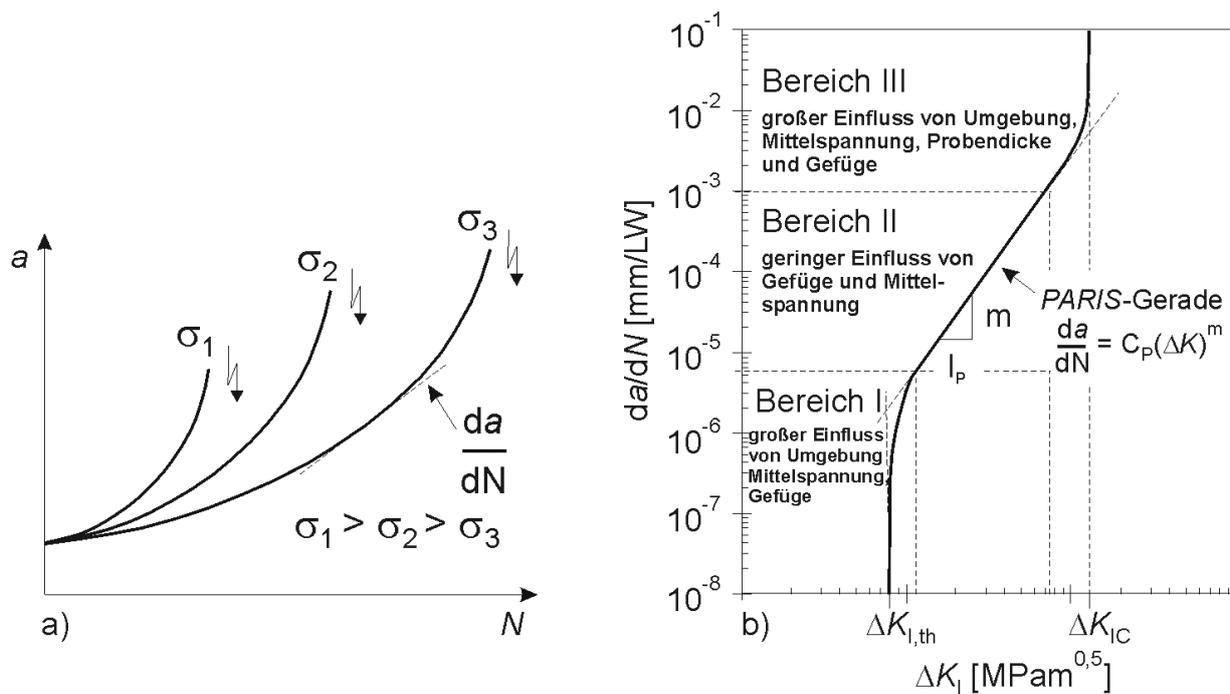


Bild 2.10: a) Rissausbreitungsgeschwindigkeit als Tangente an einer Risslängen-Zyklenzahl-Kurve für verschiedene Spannungsniveaus⁶², b) für Metalle typische Rissausbreitungskurve⁶²

2.6 Mikrostruktur und Eigenschaften von Titanlegierungen

Titan ist hinter Eisen, Aluminium und Magnesium der für technische Anwendungen vierwichtigste metallische Werkstoff. Insbesondere mit Blick auf die spezifischen Eigenschaften bleiben Titanlegierungen bis heute unerreicht. So erzielen diese trotz ihrer geringen Dichte vergleichbare Festigkeiten wie Stähle und die doppelte Festigkeit von Aluminium. Die chemische Beständigkeit des Titans zeigt sich in natürlich vorkommenden korrosiven Umgebungen. Zudem verhält sich Reintitan und eine Vielzahl seiner Legierungen biologisch inert.^{28, 68 – 70}

Die Allotropie des Titans bildet die Grundlage für seine Legierungsvielfalt mit den verschiedensten Eigenschaften. Die Legierungselemente Aluminium, Molybdän und Vanadium ergeben die Basis für die zahlreichen kommerziell nutzbaren Titanlegierungen. Reintitan sowie bestimmte Titanlegierungen kristallisieren bei niedrigen Temperaturen in der hdp

α -Modifikation. Oberhalb des β -Transus T_β liegt krz β -Titan vor. Für Reintitan ist T_β mit 882 ± 2 °C angegeben. Dank ihrer einzigartigen Eigenschaftskombination aus Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität hielten Titanbasiswerkstoffe Einzug u. a. in die Luft- und Raumfahrt, die Medizintechnik und in die Freizeitindustrie.^{28, 70, 71}

Die spezifischen Festigkeiten kommerzieller Titanlegierungen werden bei Temperaturen unterhalb von 300 °C nur von den faserverstärkten Kunststoffen übertroffen. *Peters* und *Leyens*²⁸ betonen die Festigkeiten von Titanlegierungen bei höheren Temperaturen. Eine verstärkte Oxidation begrenzt die maximale Einsatztemperatur auf etwas mehr als 500 °C. Zu höheren Temperaturen finden intermetallische Verbindungen des Typs TiAl Anwendung.^{72, 73}

2.6.1 Legierungsklassen des Titans

Legierungselemente des Titans zählen zu den α -Stabilisatoren, wenn sie den Stabilitätsbereich der α -Phase zu höheren Temperaturen hin ausweiten. Hingegen senken die isomorphen und eutektoiden β -Stabilisatoren den β -Transus ab. Mit dem Hinzulegieren von α - oder β -Stabilisatoren wird zudem ein Zweiphasengebiet im Zustandsdiagramm etabliert. Neutrale Elemente beeinflussen T_β kaum. Sie bewirken aber eine Mischkristallhärtung und verbessern das Korrosionsverhalten. Die α -Titanlegierungen sind ausnahmslos mit α -stabilisierenden bzw. neutralen Elementen legiert. Ein maßvolles Hinzulegieren von β -Stabilisatoren führt zu den *near- α* -Titanlegierungen. Bei den ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen liegt der Gleichgewichtsvolumenanteil der β -Phase v_β bei Raumtemperatur (RT) im Bereich $5\% \leq v_\beta \leq 40\%$. Metastabile β -Titanlegierungen liegen thermodynamisch ebenfalls im Zweiphasengebiet. Die β -Phase ist jedoch derart stabilisiert, dass die Martensit-Starttemperatur T_{MS} auf Raumtemperatur abfällt. Der metastabile β -Phasenanteil β' lässt sich durch Auslagern in einen Gleichgewichtsvolumenanteil der α -Phase v_α von über 50 Vol.-% überführen. **Gleichung (2.28)** fasst die in metastabilen β -Titanlegierungen beim Lösungsglühen im β -Gebiet bzw. während des Abkühlens auf RT und beim anschließenden Auslagern unterhalb von T_β sukzessive ablaufenden Phasenumwandlungsreaktionen zusammen.



Bei den einphasigen β -Titanlegierungen führt ein ausreichend hoher β -Stabilisierungsgrad zu einer bei RT thermodynamisch vollständig stabilen Hochtemperaturphase. Eine Sonderstellung bei den Titanlegierungen nehmen derzeit die Titanaluminide (TiAl), intermetallische

Verbindungen aus Titan und Aluminium, ein. Sie dienen aufgrund ihrer hervorragenden Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften als Substitutionswerkstoff für Nickelbasislegierungen z. B. in Gasturbinen. Als Werkstoff für Pleuel und Ventile in modernen Kraftfahrzeugmotoren wird das γ -TiAl eingesetzt. Derzeit limitiert das schlechte Hochtemperaturoxidationsverhalten eine weitläufigere Verbreitung des Intermetalls. Die technologisch bedeutsamen Phasen im Ti–Al Zustandsdiagramm lauten Ti_3Al (α_2) sowie γ -TiAl.^{28, 69, 74}

Der Gesamtanteil aller α -Stabilisatoren wird durch das Aluminiumäquivalent ($Al_{\ddot{A}q}$) nach **Gleichung (2.29)** ausgedrückt. Die spröde α_2 -Phase bildet sich ab $Al_{\ddot{A}q} \geq 9$ Gew.-%.

$$Al_{\ddot{A}q} = 1,0 \cdot \frac{m_{Al}}{m_{ges}} + 0,33 \cdot \frac{m_{Sn}}{m_{ges}} + 0,17 \cdot \frac{m_{Zr}}{m_{ges}} + 10,0 \cdot \frac{m_{O}}{m_{ges}} \quad (2.29)$$

Das Molybdänäquivalent ($Mo_{\ddot{A}q}$) fasst den Gesamtbeitrag aller β -Stabilisatoren gemäß **Gleichung (2.30)** zusammen. Es gibt Aufschluss über den Stabilisierungsgrad der β -Phase und lässt eine gewisse Absenkung der Phasenübergangstemperatur T_β erwarten.

$$Mo_{\ddot{A}q} = 1,0 \cdot \frac{m_{Mo}}{m_{ges}} + 0,67 \cdot \frac{m_{V}}{m_{ges}} + 0,44 \cdot \frac{m_{W}}{m_{ges}} + 0,28 \cdot \frac{m_{Nb}}{m_{ges}} + \dots + 0,22 \cdot \frac{m_{Ta}}{m_{ges}} + \dots \quad (2.30)$$

$$\dots + 2,9 \cdot \frac{m_{Fe}}{m_{ges}} + 1,6 \cdot \frac{m_{Cr}}{m_{ges}} - 1,0 \cdot \frac{m_{Al}}{m_{ges}}$$

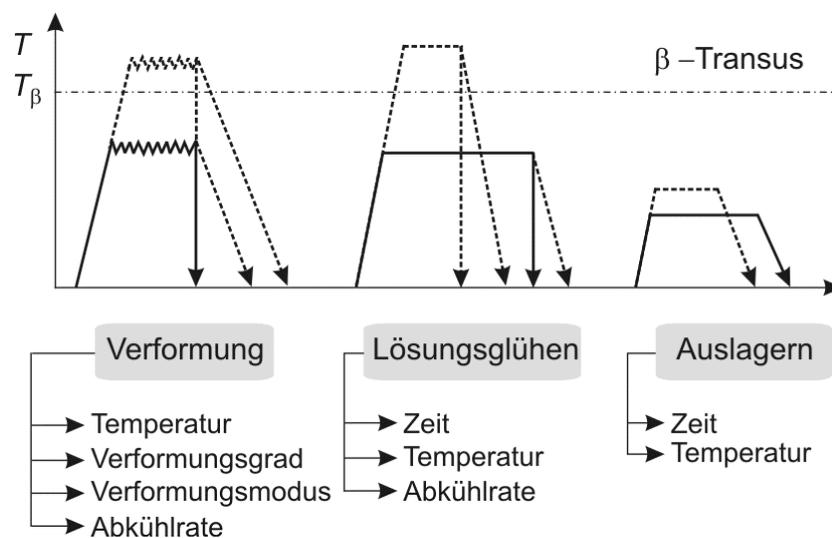
*Banja*⁷⁵ nennt eine Molybdänkonzentration von mindestens 10 Gew.-%, um die martensitische Umwandlung in Titan vollends zu unterdrücken. Für alle anderen β -isomorphen Legierungselemente des Titans ist dieser Wert größer. Auffällig erscheint, dass die Absenkung von T_β bei Hinzulegen von einem Masseprozent eines eutektoiden β -Stabilisators im Vergleich zu den β -isomorphen Legierungselementen deutlich stärker ausfällt. Ebenso sind zur vollständigen Unterdrückung einer martensitischen Umwandlung geringere Mindestkonzentrationen an den β -eutektoiden Legierungselementen erforderlich.

Die Eigenschaften von Titanlegierungen werden maßgeblich durch das Gefüge bestimmt. So führt die Eigenschaftsanisotropie im α -Titan zu einer erschwerten plastischen Verformbarkeit, niedrigeren Duktilität, geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten gegenüber dem β -Titan und bewirkt einen erhöhten Kriechwiderstand.²⁸ **Tabelle 2.2** fasst die physikalischen und technologischen Eigenschaften der verschiedenen Titanlegierungsklassen zusammen.

Tabelle 2.2: Eigenschaften von α -, $(\alpha+\beta)$ -, β -Titanlegierungen nach *Peters* und *Leyens*²⁸

	α	$\alpha+\beta$	β
Dichte	+	+	-
Festigkeit	-	+	++
Duktilität	-/+	+	+/-
Bruchzähigkeit	+	-/+	+/-
Zeitstandfestigkeit	+	+/-	-
Korrosionsverhalten	++	+	+/-
Oxidationsverhalten	++	+/-	-
Schweißbarkeit	+	+/-	-
Kaltverformbarkeit	---	-	-/+

Die Realisierung spezifischer Mikrostrukturzustände durch thermomechanische Behandlung beinhaltet allgemein eine komplexe Abfolge von Lösungsglüh-, Verformungs-, Rekristallisations- und Aushärteschritten. Hierbei ist gemäß **Bild 2.11** die Lage von T_β entscheidend.²⁸

**Bild 2.11:** Thermomechanische Behandlung von Titanlegierungen nach *Peters* und *Leyens*²⁸

Ein lamellares Gefüge entsteht durch langsames Unterschreiten von T_β . Gleichzeitig bildet sich α -Phase entlang der β -Korngrenzen (α_{KG} -Phase) und führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Ein Rekristallisationsprozess führt zu globularen Körnern. Beide Gefügearten treten in feiner und grober Form auf. Ein feines Korn erhöht Festigkeit, Duktilität und den Widerstand gegen die Initiierung von Ermüdungsrissen. Ein grobes Korn

führt zu einem verbesserten Kriech- und Rissausbreitungsverhalten. Das lamellare Gefüge schneidet im Hinblick auf Kriechbeständigkeit, Bruchzähigkeit und Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung besser ab, während ein globulares Gefüge zu höheren Dauerfestigkeiten und Bruchdehnungen führt. Bimodale Gefüge vereinen die positiven Charakteristika lamellarer und globularer Gefüge und bestechen durch ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil.^{28, 69}

2.6.2 β -Titanlegierungen

Die Wärmebehandlung von β -Titanlegierungen erzeugt ein breites Mikrostrukturvariété mit herausragenden Kombinationen von Festigkeit, Zähigkeit und Ermüdungsfestigkeit. Demgegenüber markieren ein höheres spezifisches Gewicht, höhere Herstellungskosten, Seigerungsprobleme und nur mäßige Hochtemperatureigenschaften die Nachteile von β -Titanlegierungen. Durch Überführung der nach rascher Abkühlung aus dem β -Gebiet gebildeten β' -Phase in eine fein verteilte nadelförmige sekundäre α -Phase (α_s) lassen sich metastabile β -Titanlegierungen ($C_c \leq C \leq C_s$) zu sehr hohen Festigkeiten aushärten. **Bild 2.12** belegt, dass die stabilen β -Titanlegierungen ($C > C_s$) mit guten Hochtemperatureigenschaften und hoher Resistenz gegenüber Titanfeuer derart hochlegiert sind, dass die β -Phase unabhängig von der Abkühlrate bei RT vollständig erhalten bleibt.^{28, 69, 75}

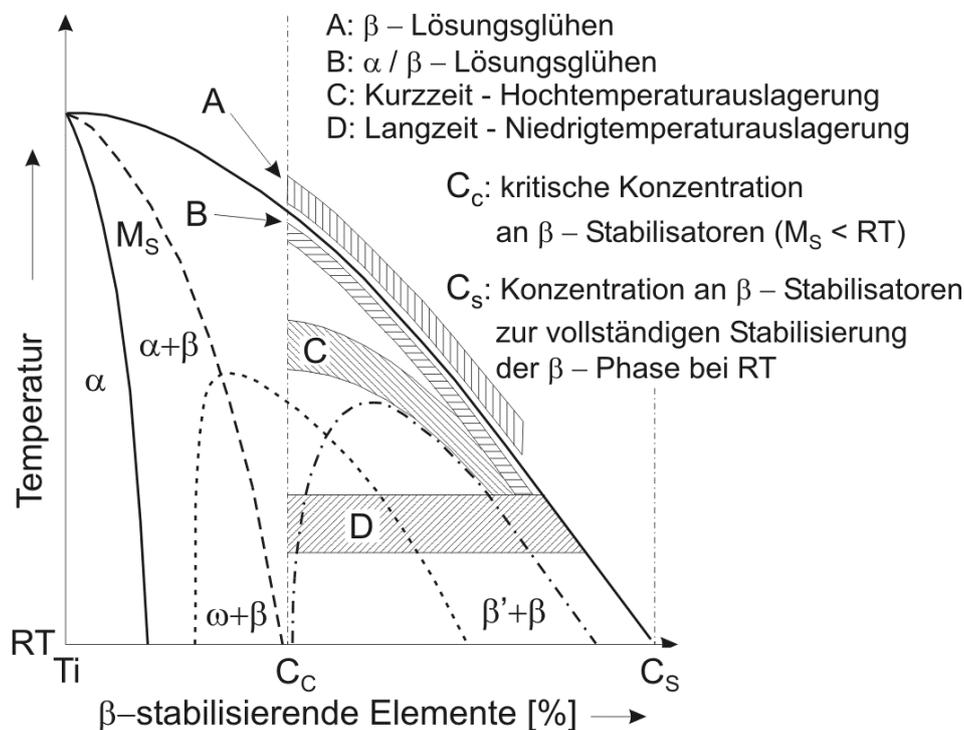


Bild 2.12: Schematisches Phasendiagramm einer metastabilen β -Titanlegierung²⁸

2.6.3 Thermomechanische Behandlung von β -Titanlegierungen

Die thermomechanische Behandlung (TMB) metastabiler β -Titanlegierungen vom Typ *solute-lean* besteht gewöhnlich aus einer Umformung im Zweiphasengebiet während diese bei den hochstabilisierten β -Titanlegierungen des Typs *solute-rich* meist im β -Gebiet stattfindet. Ein grobkörniges β -Gefüge entsteht nach anschließendem Lösungsglühen oberhalb von T_β . Ein Lösungsglühen im Zweiphasengebiet führt zur Ausscheidung der primären α -Phase (α_p). Der Volumenanteil und die Morphologie der α_p -Phase werden über die Lösungsglüh-temperatur T_{LG} und über die Vorverformung bestimmt. Die Parameter des ersten Prozessschritts bestimmen die Größe und den Verformungsgrad des resultierenden β -Gefüges. Während der thermomechanischen Behandlung gebildete α_{KG} -Phase muss durch weitere Maßnahmen reduziert werden. Bei Auslagertemperaturen von $400^\circ\text{C} \leq T_A \leq 600^\circ\text{C}$ erfolgt die Aushärtung metastabiler β -Titanlegierungen. Lösungsglüh- und Auslagerparameter bestimmen dabei die Größe und den Volumenanteil der ausgeschiedenen α_s -Phase. Hochstabilisierte β -Titanlegierungen neigen hier zu einer inhomogenen Ausscheidung. Der Bildung ausscheidungsfreier Zonen wirkt eine Mehrstufenauslagerung entgegen, um die hiermit verbundene Einbuße an Duktilität, Bruchzähigkeit und Dauerfestigkeit zu vermeiden.^{22, 76–78} Hierbei führt eine Vorauslagerung zur isothermen Bildung der β' -Phase, die als Nuklei für die homogene Ausscheidung der α_s -Phase während der anschließenden Endauslagerung fungiert. Aufgrund des höheren Anteils an α -Stabilisatoren ist die Bildung von α_{KG} -Phase bei den β -Titanlegierungen des Typs *solute-lean* (hochfeste β -Titanlegierungen) ein noch größeres Problem, welchem ebenfalls durch entsprechende Wärmebehandlungsmaßnahmen zu begegnen ist. Eine Tieftemperaturlagerung führt bei manchen *near*- β -Titanlegierungen zur isothermen Ausscheidung der kohärenten ω -Phase. Diese trägt jedoch zur Versprödung bei, sodass ihre festigkeitssteigernde Wirkung technologisch bedeutungslos ist.^{28, 69}

Zusammengefasst bestimmen die β -Korngröße und die Anordnung der α -Phase die mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen. Die mit der Bildung von α_{KG} -Phase und ausscheidungsfreien Bereichen einhergehende Einbuße an Festigkeit und Duktilität resultiert aus den Festigkeitsunterschieden zwischen diesen weichen Zonen und der sie umgebenden ausgehärteten β -Matrix. Eine Zunahme der über die β -Korngröße definierten Versetzungsgleitlängen innerhalb der ausscheidungsfreien Bereiche bzw. entlang der α_{KG} -Säume verschlechtert die mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen zusehends. Aushär-

tungsgrad und β -Korngröße werden primär durch die Chemie und die Wärmebehandlung bestimmt. Der Einfluss des thermomechanischen Prozesses auf das Gefüge metastabiler β -Titanlegierungen vom Typ *solute-rich* und *solute-lean* wird nachfolgend beschrieben.

Bild 2.13 zeigt die für hochstabilisierte β -Titanlegierungen mit einem vergleichsweise niedrigen β -Transus standardmäßig angewandte thermomechanische Prozessroute.⁶⁹ Zur Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die festigkeitssteigernde α_s -Phase erfolgt das Lösungsglühen gewöhnlich oberhalb von T_β , wobei eine Vergrößerung der Matrix und die Bildung von α_{KG} -Phase bzw. ausscheidungsfreien Bereichen in Kauf genommen werden.

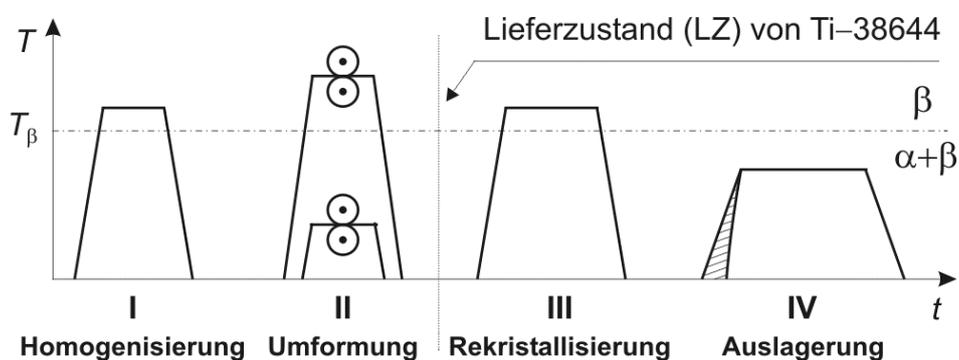


Bild 2.13: Thermomechanische Behandlung hochstabilisierter β -Titanlegierungen⁶⁹

Die genannten Gefügephänomene führen zu einer Lokalisierung der plastischen Verformung aufgrund ausgedehnter Versetzungsgleitwege, insbesondere im Fall grober β -Körner. Hiermit ist eine frühzeitige Rissinitiierung und die Herabsetzung der Ermüdungslebensdauer verbunden.⁶⁹ *Wagner* und *Gregory*⁷⁸ zeigen anhand der hochstabilisierten β -Titanlegierung Beta-CTM, dass die 0,02 %-Proportionalitätsgrenze $\sigma_{0,02}$ eng mit dem Volumenanteil ausscheidungsfreier Bereiche korreliert und sich gut als Indikator für die einsetzende monotone bzw. zyklische plastische Verformung eignet. **Tabelle 2.3** fasst die Auswirkungen der TMB-Parameter auf das Gefüge in hochstabilisierten β -Titanlegierungen zusammen.

Tabelle 2.3: Einfluss der TMB auf das Gefüge hochstabilisierter β -Titanlegierungen

Prozessschritt	Prozessparameter	Gefügemerkmale
III (s. Bild 2.13)	Rekristallisationstemperatur	β -Korngröße
IV (s. Bild 2.13)	Aufheizrate	Verteilung der α -Phase
	Auslagertemperatur	Größe, Volumenanteil und Verteilung von α -Phase und α_{KG} -Phase

Bei den hochfesten β -Titanlegierungen werden mit der β -Umformung, der Mehrfachumformung mit Unterschreiten des β -Transus (*necklace*-Strukturen) und der Erzeugung bimodaler Gefüge nach **Bild 2.14** drei thermomechanische Behandlungskonzepte angewandt.⁶⁹

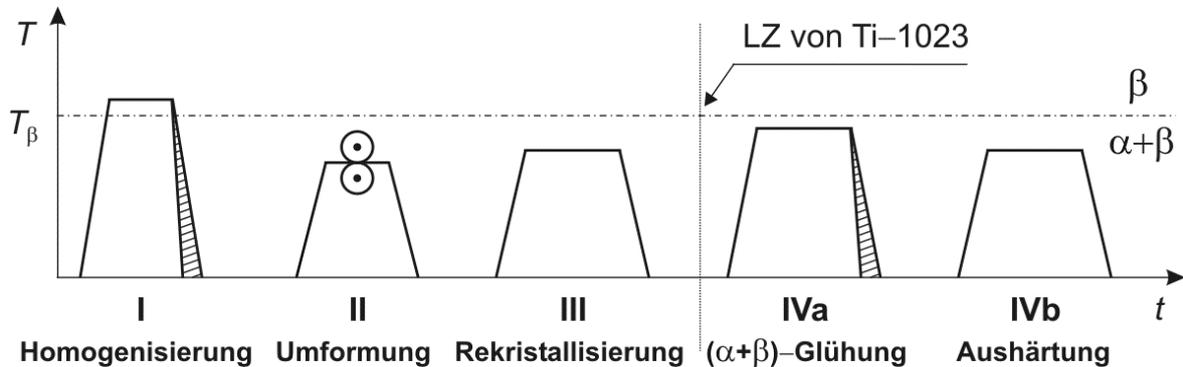


Bild 2.14: Erzeugung bimodaler Gefüge in hochfesten β -Titanlegierungen⁶⁹

Bimodale Gefüge können derart kleine β -Körner aufweisen, dass die Bildung von α_{KG} -Phase nur unwesentlich zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt. Ein feines β -Korn und die Reduktion der α_{KG} -Phase werden hierbei oft durch mehrere Umformungs- und Rekristallisationsschritte realisiert.^{28, 69} Durch Umformung (II) und $(\alpha+\beta)$ -Rekristallisation (III) bildet sich auch die globulare α_p -Phase aus. Ihr mittlerer Abstand bestimmt die β -Korngröße innerhalb der rekristallisierten Matrix. Die Abkühlrate von der Rekristallisationstemperatur T_{Rek} ist weniger kritisch als die Abkühlrate nach der Homogenisierung (I). Die Höhe von T_{Rek} legt jedoch auch den Volumenanteil an α_p -Phase fest. Die $(\alpha+\beta)$ -Lösungsglühung (IVa) dient zur Ausscheidung der α_s -Phase in Form grober Platten. Ihr Volumenanteil wird unmittelbar über die Temperaturdifferenz zwischen T_{Rek} und $T_{LG} = T_{IVa}$ festgelegt. Bei $T_{LG} > T_{Rek}$ und schneller Abkühlung bilden sich keine weiteren α_s -Platten und die α_p -Phase wird reduziert. Im letzten Prozessschritt (IVb) erfolgt die Aushärtung des Werkstoffs im Zweiphasengebiet durch Ausscheidung fein verteilter α_s -Nadeln, deren Größe und Volumenanteil das Festigkeits- / Duktilitätsverhältnis des Werkstoffs bestimmen. Der Ausscheidungsdruck ist hierbei umso größer, je höher T_{LG} im vierten Prozessschritt gewählt wird. Jedoch steigt während der Lösungsglühung auch die Gefahr für die Bildung von α_{KG} -Phase mit zunehmender Annäherung an die Phasenübergangstemperatur T_β . **Tabelle 2.4** fasst die Auswirkungen verschiedener Parameter zur Erzeugung bimodaler Gefüge in hochfesten β -Titanlegierungen für die einzelnen Prozessschritte zusammen.

Tabelle 2.4: Effekt der thermomechanischen Prozessparameter auf ein bimodales Gefüge in hochfesten β -Titanlegierungen

Prozessschritt	Prozessparameter	Gefügemerkmale
I (s. Bild 2.14)	Abkühlrate	α_{KG} -Phase
II (s. Bild 2.14)	Umformgrad	Größe und Form der α - und β -Körner, Versetzungsdichte
III (s. Bild 2.14)	Rekristallisationstemperatur	Vol.-% an α_{p} -Phase → β -Korngröße (IVa) → Vol.-% an α_{s} -Phase (IVb)
IVa (s. Bild 2.14)	Lösungsglühtemperatur und Abkühlrate	Vol.-% an α_{p} -Phase → Größe u. Vol.-% an α_{s} -Phase (IVb)
IVb (s. Bild 2.14)	Auslagertemperatur	Größe und Vol.-% an α_{s} -Phase

Zur Erzeugung eines nicht rekristallisierten β -Gefüges werden die hochfesten β -Titanlegierungen ohne anschließende Rekristallisation oberhalb von T_{β} umgeformt. Solche Mikrostrukturen weisen auf stark deformierten Korngrenzen einen enormen jedoch heterogenen Ausscheidungsdruck für die α -Phase auf, weshalb die Bildung von α_{KG} -Phase quasi nicht verhindert werden kann. Die β -Kornform bedingt eine ausgeprägte Eigenschaftsanisotropie.

Die Mehrfachumformung hochfester β -Titanlegierungen führt zur Umwandlung einer kontinuierlich ausgeschiedenen α_{KG} -Phase in eine diskret ausgeschiedene globulare Form. Die Zeit für die $(\alpha+\beta)$ -Umformung muss die vollständige Rekristallisation der an den heterogen verformten β -Korngrenzen gebildeten α_{KG} -Säume sicherstellen. Andererseits muss die Umformung abgeschlossen sein, bevor sich α -Phase in den β -Körnern ausscheidet. Wird diese mit umgeformt, so ergibt sich anstelle der gewünschten plattenförmigen α_{p} -Phase eine globulare Morphologie mit negativen Auswirkungen auf die Festigkeit des Werkstoffs.⁶⁹

2.6.4 Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen

Die Ausscheidungshärtung metastabiler β -Titanlegierungen führt grundsätzlich zu einer Duktilitätsabnahme, da die Dispersion der α_{s} -Phase ein zunehmend inhomogenes Gleitverhalten innerhalb der β -Matrix bedingt.^{28, 69, 79} Zusätzliche Festigkeitsunterschiede ergeben sich zwischen ausgehärteter β -Matrix und der weichen α_{p} -Phase, deren Volumenanteil und Form die

Duktilität ebenfalls beeinflussen. Alle genannten Gefügephänomene begünstigen die vorzeitige Rissbildung in β -Titanlegierungen. Die Bildung von α_{KG} -Phase und ausscheidungsfreien Bereichen führt insbesondere bei großen β -Körnern zu vorzeitiger Rissinitiierung durch die Lokalisierung der monotonen und zyklischen plastischen Verformung. Makroskopisch resultiert ein interkristallines Bruchverhalten. Ein feines β -Korn hingegen verbessert aufgrund der eingeschränkten Versetzungsgleitlängen die Duktilität und Festigkeit.^{28, 69, 80}

Bruchzähigkeit und Duktilität vieler β -Titanlegierungen verhalten sich abhängig vom Aushärtungsgrad ähnlich. Ebenso sind die Versagensmechanismen vergleichbar. Bedingt die Morphologie der α -Phase eine deutliche Rissablenkung, so resultiert ein raues Rissfrontprofil mit hohem Risswachstumswiderstand. Im Fall der ausgehärteten *near*- β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) erhöhen z. B. langgestreckte α_p -Körner die Bruchzähigkeit.^{28, 69, 79}

Über alle Titanlegierungsklassen hinweg besitzen die metastabilen β -Titanlegierungen die höchsten Dauerfestigkeitswerte.^{28, 81} Durch Aushärten lässt sich σ_D bis zu einer Obergrenze anheben, die durch das Vorhandensein von α_p - oder α_{KG} -Phase bzw. ausscheidungsfreien Bereichen markiert wird. Diese Rissinitiierungsorte bestimmen die Ermüdungslebensdauer von β -Titanlegierungen mit zunehmender Aushärtung der β -Matrix maßgeblich.^{28, 69, 82} **Bild 2.15** zeigt die Dauerfestigkeiten verschiedener ausgehärteter β -Titanlegierungen.²⁸ Ähnliches Verhalten wurde auch unter symmetrischer Zug- / Druckbelastung ($R_\sigma = -1$) festgestellt.

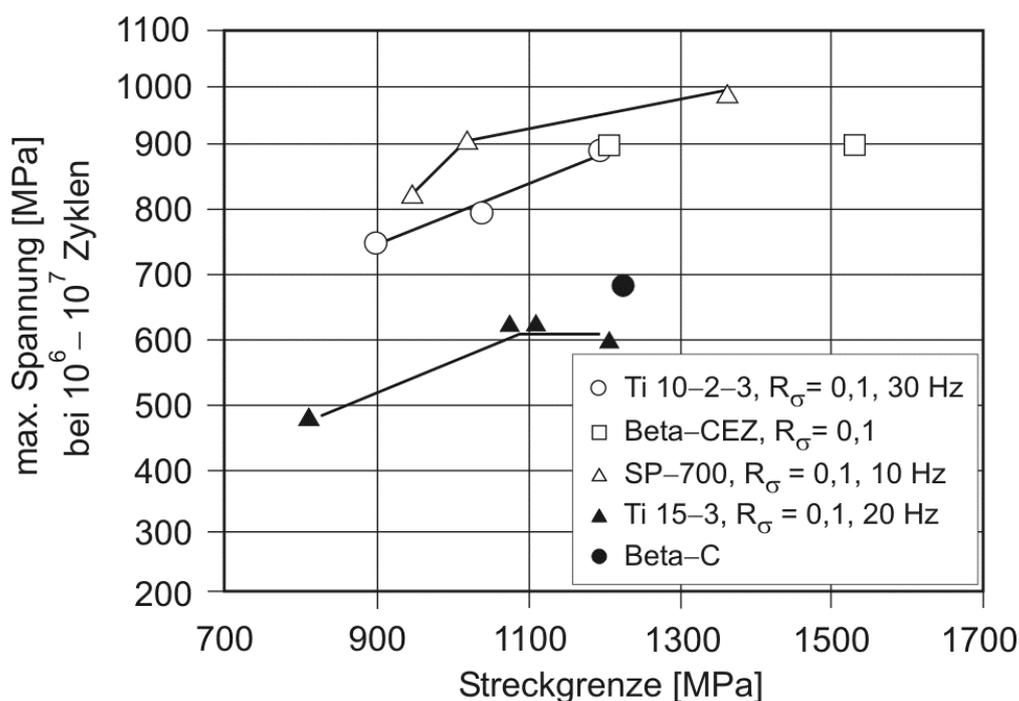


Bild 2.15: Dauerfestigkeiten metastabiler β -Titanlegierungen bei gegebener Dehngrenze²⁸

Bei vergleichbarer Dehngrenze $R_{p0,2}$ führt die Reduktion der β -Korngröße aufgrund einer verzögerten interkristallinen Rissbildung zu einem Anstieg der Dauerfestigkeit im Fall der β -Titanlegierungen Ti-1023 und Beta-CTM.^{83, 84} Zusammengefasst bildet ein optimierter Aushärtungsgrad bei einem gleichzeitig feinkörnigen β -Gefüge die Grundlage für den größtmöglichen Widerstand gegen die Ermüdungsrissinitiierung. **Bild 2.16a** zeigt, dass im Fall der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 der Volumenanteil der α_p -Phase die Dauerfestigkeit mitbeeinflusst.²⁸ Die vollständige Umwandlung in α_s -Phase resultiert aufgrund der einsetzenden β -Kornvergrößerung bei gleichzeitiger Bildung von α_{KG} -Phase nicht in einer stetigen Anhebung der Dauerfestigkeit. **Bild 2.16b** zeigt, dass die Reduktion von α_{KG} -Phase und ausscheidungsfreien Bereichen mittels Mehrfachauslagerung das Dauerschwingverhalten der hochstabilisierten β -Titanlegierung Beta-CTM ebenfalls deutlich verbessert.²⁸

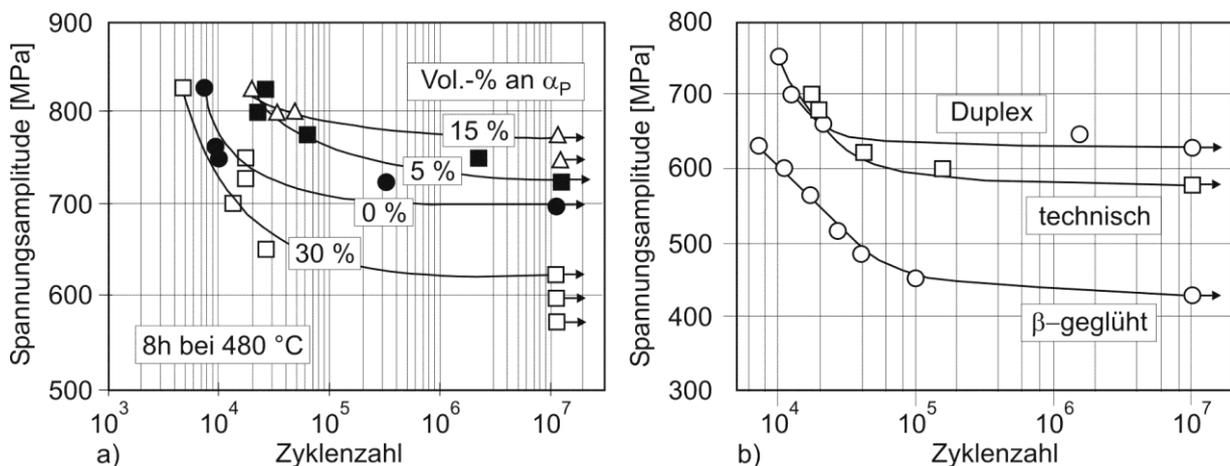


Bild 2.16: a) Abhängigkeit der Dauerfestigkeit in Ti-1023 von der globularen α_p -Phase²⁸, b) Dauerschwingverhalten von Beta-CTM nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen²⁸

Bild 2.17a zeigt, dass weder Chemie noch thermomechanische Behandlung das Langrisswachstum in β -Titanlegierungen entscheidend beeinflussen.²⁸ Im *Paris*-Gebiet und nahe ΔK_{th} liegen die Kurven in einem engen Streuband. Nach **Bild 2.17b** beeinflusst die Auslagerungstemperatur das Langrisswachstum in der ausgehärteten β -Titanlegierung Ti-1023 kaum, da die α_s -Phase als maßgeblicher Gefügeparameter nur begrenzt zu variieren ist.²⁸ Im Gegensatz zur lamellaren Morphologie senkt die globulare α_p -Phase die Risswachstumsrate ab. Eine Auslagerung im Bereich der ω -Phase führt bei Ti-1023 zu höheren ΔK_{th} -Werten durch ein verändertes Gleitverhalten infolge der schneidbaren kohärenten Ausscheidungen.^{28, 85–87}

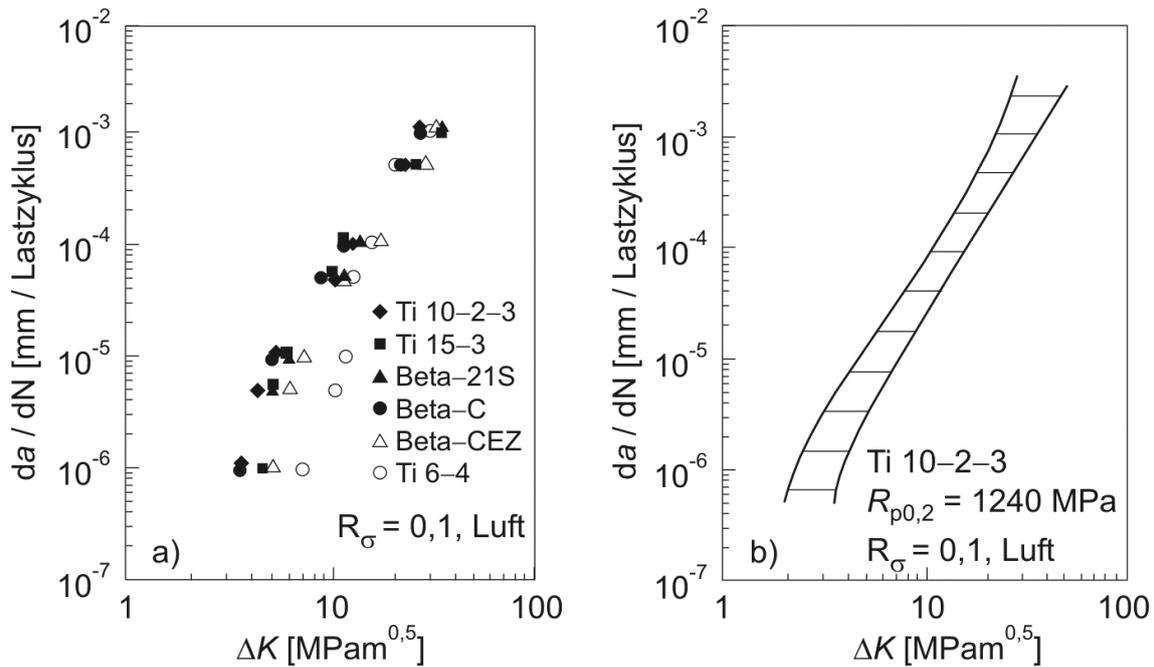


Bild 2.17: Risswachstumskurven von β -Titanlegierungen²⁸: a) Vergleich zu Ti-6Al-4V, b) Gefügeeinfluss auf das Risswachstum in der *near*- β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al

2.7 Die Metall-Wasserstoff-Reaktion

Bei Metall-Gas-Reaktionen laufen komplexe chemische und physikalische Teilreaktionen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Gasatmosphäre ab.^{46,88} Bei der Adsorption eines Gasmoleküls an der Metalloberfläche entscheiden die Art der Wechselwirkungskräfte und der Betrag an freiwerdender Adsorptionswärme, ob das Adsorbat physis- oder chemisorbiert wird. Die freiwerdende Enthalpie ΔH^0 reicht bei der Physisorption eines H_2 -Moleküls nicht zum Aufspalten der kovalenten Bindung aus. Schwache *van-der-Waals*-Kräfte binden das Molekül nur geringfügig an der Substratoberfläche, sodass der physisorbierte Wasserstoff mobil bleibt und an auf der Oberfläche liegende aktive Zentren (Stufen, Korngrenzen oder ungesättigte freie Oberflächenvalenzen) gelangt, wo er in den chemisorbierten Zustand wechseln kann. Die bei der Chemisorption freiwerdende Adsorptionswärme reicht zur Spaltung des H_2 -Moleküls ebenfalls nicht aus. Eine Temperaturerhöhung kann den für die Dissoziation fehlenden Enthalpiebetrag jedoch bereitstellen, sodass diejenigen H_2 -Moleküle, welche die aktiven Zentren belegen, spontan in den atomaren Zustand übergehen und unter Abgabe ihrer Valenzelektronen über Gitterfehler oder Zwischengitterplätze ins Kristallgitter gelangen können. Dieser Vorgang wird Durchtrittsreaktion bzw. Absorption genannt. Diffusion beschreibt die thermisch aktivierten Platzwechsel des Wasserstoffs innerhalb des Kristallgitters. **Bild 2.18a** zeigt die Gesamtreaktion der realen Wasserstoffaufnahme in Metallen.⁴⁶ Die Einlagerung des

H^+ -Ions auf den Tetraeder- bzw. Oktaederlücken des β - bzw. α -Titans beschreiben die **Bilder 2.18b** und **c**.⁸⁹ Nicht alle zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze werden besetzt.

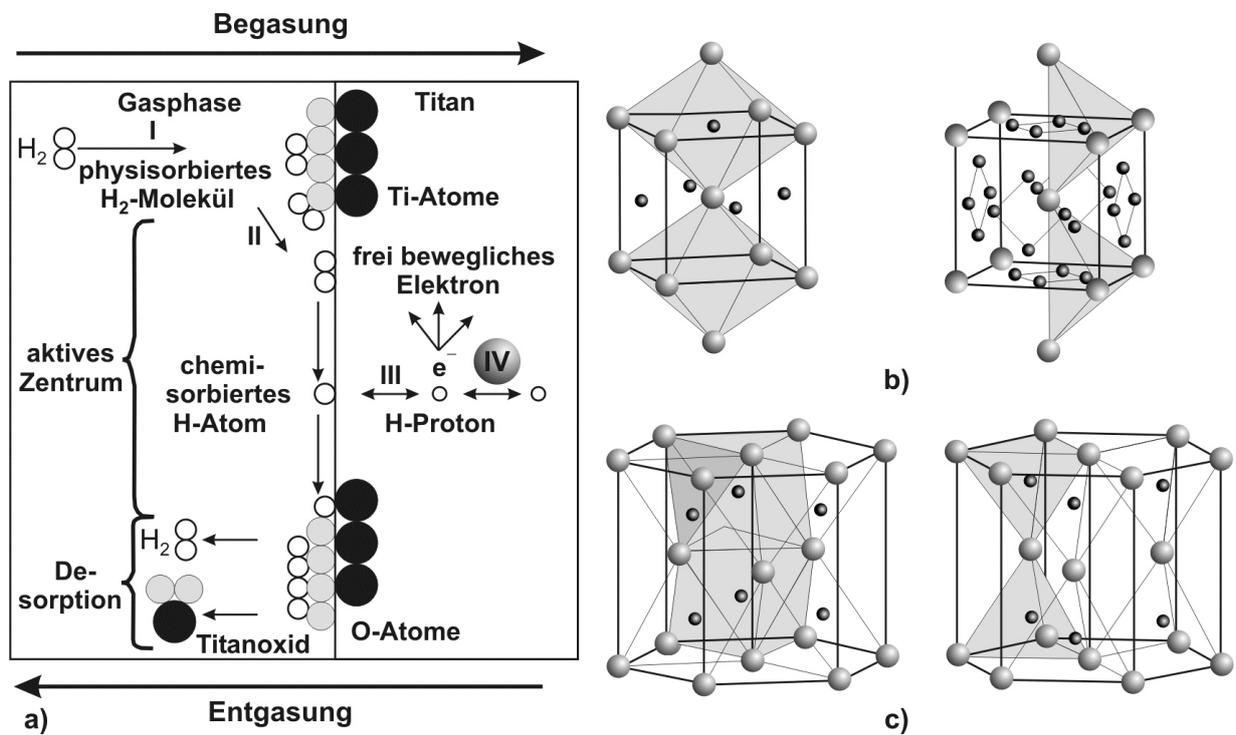
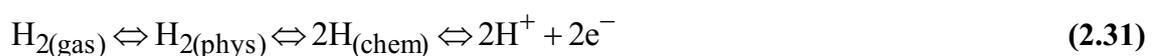


Bild 2.18: a) Oberflächenkontrollierte Aufnahme eines H_2 -Moleküls an passivierten Titan-grenzflächen⁴⁶, b) und c) interstitielle Lösung des H^+ -Ions im β - und α -Titangitter⁸⁹

In der Elementarzelle des α -Titans werden aufgrund der Einzelbelegung der Tetraederlücken bis zu drei Wasserstoffprotonen gelöst. Das β -Titan bietet die doppelte Anzahl an Einlage-rungsplätzen und folglich eine höhere Wasserstofflöslichkeit $c_{H,GGW}^{\beta} \gg c_{H,GGW}^{\alpha}$ sowie einen höheren Wasserstoffdiffusionskoeffizienten $D_H^{\beta} \gg D_H^{\alpha}$.⁸⁹⁻⁹¹ **Gleichung 2.31** beinhaltet die bei der Wasserstoffaufnahme und -abgabe ablaufenden Teilreaktionen a) Physisorption der an die Titanoberfläche gelangten H_2 -Moleküle, b) Chemisorption und Dissoziation derselben sowie c) Durchtrittsreaktion der ionisierten und chemisorbierten H -Atome. Diese suchen ihren Weg durch Diffusion über interstitielle Zwischengitterplätze in das Metallgitter.



Langmuir (1881 – 1957) beschreibt das dynamische Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an metallischen Oberflächen mit Hilfe des Oberflächen-

bedeckungsgrades Θ_L . Die vollständige Belegung der Oberfläche durch eine monomolekulare Schicht ergibt den Zustand der Oberflächensättigung mit $\Theta_L = 1$.⁹²

Die Teilreaktionen des Absorptions- / Desorptionsgleichgewichtes gemäß **Gleichung 2.31** gelten für die ideale Wasserstoffaufnahme / -abgabe, bei der die meiste Aktivierungsenergie für die Durchtrittsreaktion der H^+ -Ionen an der Metalloberfläche aufzubringen ist. Hiervon unterscheidet sich die reale Wasserstoffaufnahme / -abgabe durch die bei Titan vorhandene Oberflächenpassivierung. In diesem Fall bestimmen die Teilreaktionen Chemisorption und Dissoziation der H_2 -Moleküle die Gesamtkinetik der Wasserstoffsorption. Zwischen der Wasserstoffabsorptionsrate $\dot{c}_{H,ab}$ und dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} tritt die im Geschwindigkeitsgesetz nach *Hofmann* und *Auer* gemäß **Gleichung (2.32)** formulierte direkte Proportionalität auf. Es sind k_H und k_R die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. K_{ad} entspricht der Adsorptionskonstanten und c_H der Wasserstoffkonzentration.⁹³

$$\dot{c}_{H,ab} = k_H \cdot \frac{1}{1 + k_H} \cdot p_{H_2} - k_R \cdot \frac{K_{ad} \cdot c_H^2}{1 + K_{ad} \cdot c_H} \quad (2.32)$$

2.7.1 Das System Titan-Wasserstoff (Ti-H)

Bild 2.19a zeigt das von *McQuillan* auf Basis der von *Kirschfeld* und *Sieverts* zum Lösungsverhalten von Wasserstoff in Titan durchgeführten Untersuchungen entwickelte Phasendiagramm Ti-H.² **Bild 2.19b** stellt ausgewählte (*p-c*)-Isotherme im System Ti-H dar.^{46, 94 – 97}

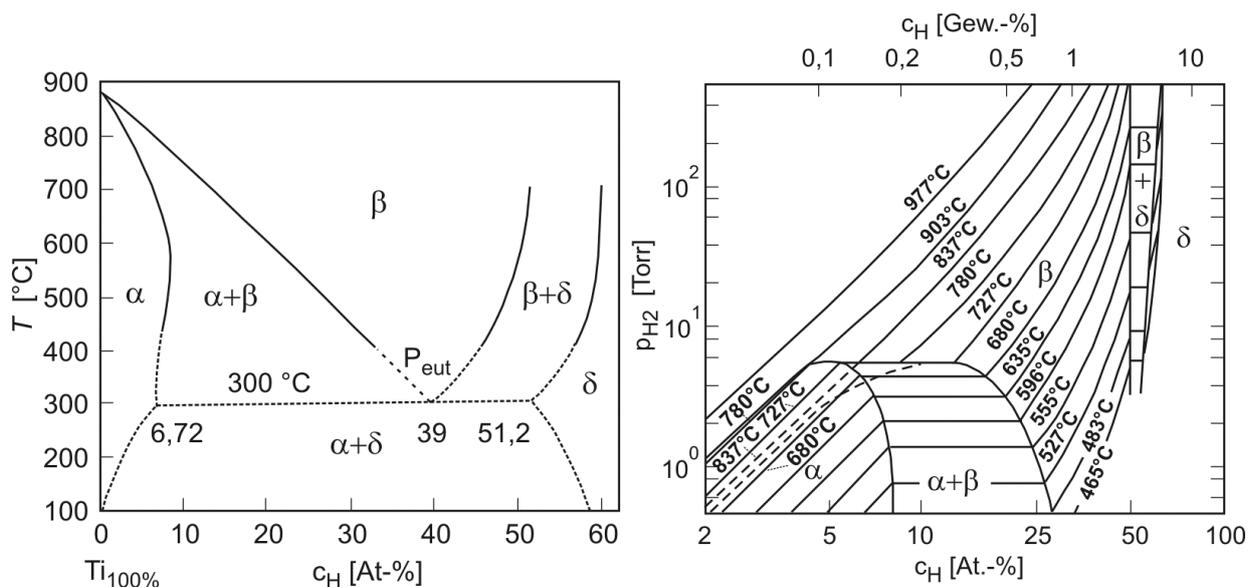


Bild 2.19: a) Binäres Ti-H Zustandsdiagramm², b) (*p-c*)-Isotherme im Ti-H System⁴⁶

Die thermodynamisch stabilen Phasen lauten:

- hdp α -Phase: Die Wasserstofflöslichkeit im α -MK beträgt bei der eutektoiden Temperatur $T_{\text{eut}} \approx 300 \text{ °C}$ etwa 7 At.-% und bei RT weniger als 1 At.-%.
- krz β -Phase: Im β -MK liegt die maximale Wasserstofflöslichkeit über 50 At.-%. Im eutektoiden Punkt P_{eut} beträgt sie noch 39 At.-% aufgrund der hohen Anzahl an Zwischengitterplätzen. Das Hinzulegieren von Wasserstoff führt zur Etablierung eines Zweiphasengebiets durch Abfall von T_{β} um durchschnittlich 15 °C je Atomprozent Wasserstoff. Bei Unterschreiten der eutektoiden Temperatur T_{eut} wandelt die modifizierte β -Phase (β_{H}) spontan in modifizierte α -Phase (α_{H}) sowie δ -Phase ($\beta_{\text{H}} \Rightarrow \alpha_{\text{H}} + \delta$) um.
- kfz δ -Phase: Die Stöchiometrie des δ -Hydrids mit Elementarzelle vom Typ CaF_2 lautet $\text{TiH}_{1,5} < X < 1,99$ ($60 \text{ At.-%} < c_{\text{H}} < 66 \text{ At.-%}$). Während die Metallatome sich auf den Wirtsgitterplätzen befinden, löst sich der Wasserstoff auf den Tetraederlücken.^{98–100} Der mit der Bildung des δ -Hydrids in Reintitan verbundene Volumenzuwachs von 17,2 % ruft hohe innere Spannungen im Mischkristall hervor.²
- tfz ε -Phase mit Verhältnis $c_{\varepsilon} / a_{\varepsilon} < 1$: Das ε -Hydrid bildet sich unterhalb von 37 °C bei höheren c_{H} -Werten durch nahezu diffusionslose Umwandlung des δ -Hydrids.^{100, 101}

Als metastabile Phasen treten in Erscheinung:

- tfz γ -Phase mit Verhältnis $c_{\gamma} / a_{\gamma} > 1$: Das γ -Hydrid bildet sich bei geringen Wasserstoffkonzentrationen (1 – 3 At.-%) aus dem im Mischkristall gelösten Wasserstoff.^{98, 100}

Gemäß Ti–H Zustandsdiagramm kommt es ab $c_{\text{H}} > 39 \text{ At.-%}$ zur Umwandlungsreaktion $\beta_{\text{H}} \Rightarrow \delta$. Die Legierungselemente des Titans beeinflussen die Hydridbildung zusätzlich. So reduzieren β -stabilisierende Legierungselemente die Wasserstofflöslichkeit im β -MK und in diesem gelöste Hydridbildner (z. B. Zr) begünstigen die frühzeitige Hydridbildung.^{102–104} Diese erfolgt in $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen bevorzugt an Korn- und Phasengrenzen. In stabilen β -Titanlegierungen wurde Hydridbildung auch in den β -Körnern beobachtet.¹⁰⁵ *Boyd*¹⁰¹ berichtet von dehnungsinduzierter Hydridbildung bei der Titanlegierung Ti–8Al–1Mo–1V.

2.7.2 Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe in Titan

Die Wasserstoffaufnahme in Titan ist ein reversibler exothermer Prozess. Bei niedrigem p_{H_2} beschreibt **Gleichung 2.33** das chemische Potential μ_{H_2} des molekularen Wasserstoffs in der Gasphase bei bekanntem Standardpotential $\mu_{\text{H}_2}^0$ ($T^0 = 273,15 \text{ K}$, $p^0 = 1,01325 \text{ bar}$).

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 + R_a \cdot T \cdot \ln p_{\text{H}_2} \quad (2.33)$$

Bei idealem Lösungsverhalten wird die Wasserstoffaktivität durch die Konzentration gelösten Wasserstoffs ersetzt und dessen Potential μ_{H} analog nach **Gleichung (2.34)** berechnet.

$$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}^0 + R_a \cdot T \cdot \ln c_{\text{H}} \quad (2.34)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen sich μ_{H_2} und μ_{H} unter Berücksichtigung des Zusammenhangs $\mu_{\text{H}} = 0,5 \cdot \mu_{\text{H}_2}$ entsprechen. Hieraus lässt sich das *Sievertssche* Gesetz zur Beschreibung des Lösungsverhaltens zweiatomiger Gase in Metallen gemäß **Gleichung (2.35)** ableiten.^{106–108} Hierin entspricht K_S der temperaturabhängigen *Sieverts*-Konstanten.

$$c_{\text{H}} = K_S \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (2.35)$$

Nach Substitution von K_S und Logarithmieren beider Seiten in **Gleichung (2.35)** ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des im Gleichgewicht absorbierten Wasserstoffs von der Temperatur nach **Gleichung (2.36)**. Eine negative Lösungsenthalpie ΔH^0 der Metall-Wasserstoffreaktion bedingt eine Abnahme der Wasserstofflöslichkeit mit Zunahme der Temperatur.

$$\ln c_{\text{H}} = \ln K_S^0 + \frac{1}{2} \cdot \ln p_{\text{H}_2} - \frac{\Delta H^0}{R_a \cdot T} \quad (2.36)$$

2.8 Oberflächentechnologie des Titans

Die gute Korrosionsbeständigkeit des Titans gegenüber korrosiven Medien resultiert aus seiner natürlichen spontanen Oberflächenpassivierung. Die hohe Reaktivität des Titans wird durch ein Standardelektrodenpotential von $-1,75 \text{ V}$ ($\text{Ti} \Rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2e^-$) verdeutlicht.^{109, 110} Passivierte Titanoberflächen erschweren gleichzeitig jedoch die Abscheidung gut haftender Schichten. *Thoma*¹¹¹ beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung festhaftender Ni-, Cr-, oder Cu-Schichten auf $(\alpha+\beta)$ -Titansubstraten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten festhaftende Schichten aus Palladium (Pd) auf β -Titansubstraten abgeschieden werden. Palladium weist unter allen chemischen Elementen das höchste Absorptionsvermögen für Wasserstoff auf. Ebenso sind die Wasserstoffdiffusionskoeffizienten für Palladium und Titan vergleichbar.^{91, 112–114} *Senemmar*¹⁷ beschreibt ein elektrochemisches Verfahren zur

Abscheidung festhaftender Palladiumschichten auf β -Titansubstraten. Bei diesem werden die Proben für zwei Minuten chemisch mit Chrom- (CrO_3) und Flusssäure (HF) aktiviert. Die kathodische Abscheidung erfolgt in einer Palladium P-Salz Lösung $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$.¹¹⁵ Im Thermogravimetrieversuch zeigen die beschichteten β -Titansubstrate Ti-1023 und Beta-CTM eine stark verbesserte Wasserstoffabsorptionskinetik bei niedrigen Temperaturen.^{116, 117}

Für die elektrochemischen Vorgänge an Titanoberflächen ist von Bedeutung, dass der α -MK durch die Lösung unedler und der β -MK durch die Lösung edler Legierungselemente stabilisiert wird. Die inhomogene Elementverteilung in zweiphasigen Titanlegierungen lässt eine unterschiedliche Reaktivität der α - und β -Phase gegenüber chemischen Lösungen erwarten.¹¹¹ Das unterschiedliche Korrosions-Passivierungs-Verhalten von α - und β -Phase wird zum gezielten Topografieren der Titanoberfläche genutzt. Fluoridhaltige Säuren lösen Titan am effektivsten. Oxidationsmittel wie Chromsäure wirken als Inhibitoren der Substratauflösung entgegen, sodass sich mit HF- und CrO_3 -haltigen Aktivierungslösungen bestimmte Potentialeinstellungen realisieren lassen. Ein Redoxpotential der sauren Lösung, das das Passivierungspotential des Titans übersteigt, führt zu einer Passivierung an der Oberfläche.

Nach *Fromm* und *Gebhardt*⁴⁶ beinhaltet das galvanische Beschichten von Titansubstraten die nachfolgend aufgeführten Punkte. **Tabelle 2.5** fasst den Verfahrensablauf beim galvanischen Abscheiden auf Titansubstraten unter Angabe der Prozessparameter zusammen.¹¹¹

- Zerstören der Titanpassivierung und Schutz der Oberfläche vor erneuter Oxidation
- Aufbringen haftungsfördernder Zwischenschichten (*strike*-Schichten) z. B. auf Ni-Basis
- Mechanisches oder chemisches Aufrauen der Oberfläche und Erzeugung aktiver Zentren

Tabelle 2.5: Ablauf des galvanischen Beschichtens von Titansubstraten nach *Thoma*¹¹¹

Prozessschritt	t [min]	T [°C]	Verfahrensbeschreibung
Dampfentfetten	5	87	$\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$ (stab.)
Strahlen	---	---	Al_2O_3 / mit 270er Körnung bei 4 bar Druck
Ätzen	15	25	HNO_3 / HF
Aktivieren	30	40 – 50	CrO_3 / HF
Beschichten	divers	40 – 50	Co / Cr / Cu / Ni / Ni-P

Chemie, Phasenverteilung und Korngröße beeinflussen das Aktivierungs- und Ätzverhalten eines Werkstoffs. Für $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen gelten die folgenden Selektivitätsregeln:¹¹¹

- Die Wirkung einer Aktivierungslösung auf das Titansubstrat wird durch einen erhöhten Aluminium- / Kupferanteil in Phasen, Körnern und Ausscheidungen gefördert.
- Die Wirkung einer Aktivierungslösung auf das Titansubstrat wird durch einen erhöhten Vanadium- / Molybdänanteil gehemmt oder gar verhindert.

Eine zunehmende β -Stabilisierung erschwert somit die Abscheidung festhaftender Schichten auf Titanoberflächen. Der Anteil der unedleren α -Phase lässt sich bei zweiphasigen Titanlegierungen jedoch durch geeignete Wärmebehandlungsmaßnahmen erhöhen. Der infolge einer Aktivierung gebildete dünne Titanoxidfilm sollte dann nicht wachsen können, falls das anschließend applizierte Beschichtungssystem in der Lage ist, die zur Titanoxidbildung erforderlichen Reaktionspartner dauerhaft voneinander räumlich zu trennen. *Prüßner et al.*¹¹⁸ wiesen mittels *Auger*-Elektronenspektroskopie (AES) nach, dass auf Titanlegierungen gebildete natürliche Oxidlagen von der chemischen Zusammensetzung des Substrats abhängen.

2.9 Wasserstoffversprödung und thermohydrogene Behandlung

Die Fachliteratur listet zahlreiche Studien zum Einfluss von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe, wobei im Wesentlichen die verschiedenen Mechanismen der Wasserstoffversprödung beleuchtet werden.^{119–121} Bereits im Jahr 1875 berichtete *W. H. Johnson* von einem durch Wasserstoff hervorgerufenen Abfall der Duktilität und Festigkeit bei Stählen.¹²² Zur Vermeidung versprödender Effekte wurde auch der Wasserstoffgehalt in Titanprodukten zu Beginn der Titanindustrie auf einen Höchstwert von 0,02 Masse-ppm begrenzt.^{2, 123} Seitdem bekannt ist, dass Wasserstoff als temporäres Legierungselement Gefügemodifikationen in Titanlegierungen hervorruft, welche die mechanischen Eigenschaften verbessern können, wird zunehmend von der positiven Wirkung des Wasserstoffs gesprochen.^{2–4, 123, 124} *Costa et al.*¹²⁵ beschreiben die durch den im MK gelösten Wasserstoff unmittelbar hervorgerufenen Effekte als intrinsisch. Bei extrinsischen Effekten werden die Eigenschaften hingegen indirekt über Modifikationen des Gefüges beeinflusst.¹⁷

2.9.1 Intrinsischer Wasserstoffeinfluss und Wasserstoffversprödung

Die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen durch intrinsische Wasserstoffeffekte wurde bereits umfangreich untersucht.^{17, 126, 127} So wird die Wasserstoffversprödung im Fall der stabilen β -Titanlegierung Ti-35V-15Cr-5H* (Alloy CTM) auf

* Bei Angaben zu Legierungszusammensetzungen erscheint die Wasserstoffkonzentration in At.-% kursiv.

eine Wechselwirkung des interstitiell gelösten Wasserstoffs mit Versetzungen zurückgeführt. Bei der metastabilen β -Titanlegierung Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si-16,6H (Timetal® 21S) führt die Dekohäsion zu einer Entfestigung im lösungsgeglühten β -Gefüge.¹²⁸ Alvarez et al.^{18, 126} wiesen anhand der ausscheidungsgehärteten β -Titanlegierung Beta-CTM nach, dass sich die Wasserstoffversprödung nicht durch einen einzelnen Effekt manifestieren muss. Vielmehr tragen die einzelnen Versprödungsmechanismen a) spannungsinduzierte Hydridbildung, b) durch Wasserstoff induzierte Erhöhung der Versetzungsmobilität (HELP) sowie c) wasserstoffinduzierte Abnahme der Kohäsionsfestigkeit im Kristallgitter (HEDE) in Abhängigkeit des Schädigungsstadiums zur Schädigungsentwicklung bei. So führt der wiederholte Sprödbruch von in der α -Phase spannungsinduziert gebildeten Hydriden makroskopisch zu einem Abfall der Bruchdehnung. Mit Zunahme der Spannungsintensität vor der Risspitze erfolgt der Rissfortschritt mehr und mehr über den HELP-Mechanismus und die Schädigung schreitet in Form von Scherbruch innerhalb der α - und β -Phase fort. Ein weiterer Anstieg von ΔK führt letztlich zu interkristallinem Bruch durch Dekohäsion (HEDE) entlang der β -Korngrenzen. Der interstitiell gelöste Wasserstoff schwächt die Kohäsionsfestigkeit an den β -Korngrenzen soweit, dass bei ausreichend hoher Spannungsintensität Versagen ohne merkliche plastische Verformung eintritt.¹²⁹ Für den lösungsgeglühten Zustand dokumentieren Gaudett und Skully¹³⁰ den Spröd-Duktil-Übergang (DBT) im Fall von Beta-CTM bei $c_H = 12,7 \text{ At. - \%}$. Für Timetal® 21S liegt dieser bei $c_H = 21 \text{ At. - \%}$.¹²⁸ Neben der Wärmebehandlung beeinflusst somit die chemische Zusammensetzung der β -Titanlegierung Art und Ausmaß der aktivierten Wasserstoffversprödungsmechanismen.

Costa et al.¹³¹ untersuchten den Wasserstoffeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften der lösungsgeglühten *near*- β -Titanlegierung Ti-1023. Intrinsische Wasserstoffeffekte wurden im β -MK ab $c_H > 20 \text{ At. - \%}$ festgestellt. Durch den gelösten Wasserstoff wird die Bildung von athermischer ω -Phase und dehnungsinduziertem Martensit vollends unterdrückt. Makroskopisch führt die Zunahme der Wasserstoffkonzentration zu einem fortschreitenden Duktilitätsverlust in der *near*- β -Titanlegierung durch den im β -MK wirkenden HEDE-Mechanismus. Robertson et al.¹³² machen das gleichzeitige Wirken mehrerer Versprödungsmechanismen für die makroskopisch beobachtete Vielzahl an Wasserstoffeffekten verantwortlich, von denen einer die Versprödung hervorruft. Mit Veränderung der Bedingungen kann dieser jedoch in einen anderen Mechanismus wechseln. So wird bei α -Titan von einem Wechsel zwischen spannungsinduzierter Hydridbildung und dem HELP-Mechanismus wäh-

rend des Rissfortschritts berichtet.^{132, 133} Die für β -Titanlegierungen vorgeschlagenen Mechanismen der Wasserstoffversprödung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Wasserstoffinduzierte Erhöhung der Versetzungsmobilität^{20, 132, 134 – 136}

Der HELP-Mechanismus (engl.: *Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity*) beschreibt die bevorzugte Anreicherung von gelöstem Wasserstoff in Bereichen lokalisierter Spannungen. Hierzu zählen die Rissspitzenumgebung oder Zonen mit erhöhter Versetzungsdichte. Dies führt zu einer Steigerung der Versetzungsmobilität und zu einem veränderten Gleitverhalten. Früh einsetzendes lokales Fließen begünstigt den Rissfortschritt.

- Wasserstoffinduzierte Abnahme der Kohäsionsfestigkeit im Kristallgitter^{20, 132, 137 – 139}

Beim HEDE-Mechanismus (engl. *Hydrogen-Enhanced Decohesion*) bewirkt der interstitiell gelöste Wasserstoff eine Abnahme der atomaren Bindungskräfte im Mischkristall.

- Wasserstoffinduzierte Bildung spröder Phasen (Hydridbildung)^{99, 100, 132, 133}

In Metallen der 4. und 5. Nebengruppe im Periodensystem der Elemente und in deren Legierungen kommt es zur Bildung spröder Hydride. Spannungsinduzierte Hydridbildung kann mit der Auflösung der Hydride bei Entlastung einhergehen, sodass der Wasserstoff bei der fortschreitenden Schädigung erneut im Zwischengitter gelöst vorliegt.

*Robertson et al.*¹³² zählen weitere Mechanismen der Wasserstoffversprödung von Metallen auf. Diese beschreiben die Rissbildung ausgehend von Hohlräumen im Werkstoffinneren, die wasserstoffinduzierte Herabsetzung der Oberflächenenergie, die Versetzungsneubildung und Rissbildung infolge der Wasserstoffanreicherung an Ausscheidungen und Phasengrenzen, die Begünstigung des planaren Gleitverhaltens durch Herabsetzung der Stapelfehlerenergie, ein durch Wasserstoff bedingter Anstieg der Dichte dehnungsinduzierter Leerstellen mit der Folge sich bildender Mikroporen / -risse, eine die Wasserstoffadsorption begleitende Injektion von Versetzungen an der Metalloberfläche (engl.: *Adsorption Induced Dislocation Emission (AIDE)*), ein durch die Kinetik der Wasserstoffabsorption kontrolliertes Stage-II-Risswachstum (engl.: *film-induced cleavage*).^{139 – 141}

Wasserstoff kann das Bruchverhalten metallischer Werkstoffe von duktil-transkristallin zu transkristallinem Spröbruch oder zu interkristallinem Bruch hin verändern. In der Regel wird die Wasserstoffversprödung von Titanlegierungen am Beispiel von α -, *near*- α sowie ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen beschrieben, wohingegen β -Titanlegierungen als vergleichsweise beständig gegenüber versprödenden Wasserstoffeffekten gelten.^{98 – 101, 142, 143}

2.9.2 Extrinsischer Wasserstoffeinfluss und thermohydrogene Behandlung

Wasserstoffinduzierte Gefügemodifikationen, welche eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften bewirken, betreffen die stabilen und metastabilen Phasen, die Legierungselementverteilung und die Kinetik der in metallischen Werkstoffen ablaufenden Phasenumwandlungsreaktionen. Die während der Hydrogenation von α -, $(\alpha+\beta)$ - und β -Titanlegierungen hervorgerufenen Phasenumwandlungen werden nachfolgend beschrieben.

- α -Titanlegierungen: $v_\alpha \gg v_\beta$, $c_{H,GGW}^\alpha \ll c_{H,GGW}^\beta$

Die geringe Wasserstofflöslichkeit im α -MK führt bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze zur Bildung der modifizierten β -Phase (β_H) durch Umwandlung der modifizierten α -Phase (α_H) im Temperaturbereich $319^\circ\text{C} < T < 882^\circ\text{C}$. Bis zur vollständigen Destabilisierung der α_H -Phase erfolgt die weitere Wasserstoffaufnahme ausschließlich im β -MK (β_H). Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen kommt es in diesem zur Ausscheidung des δ -Hydrids. **Gleichung (2.37)** beschreibt die in α -Titanlegierungen für $p_{H_2} = \text{konst.}$ und $T > T_{eut}$ mit steigender Wasserstoffkonzentration hervorgerufenen Phasenumwandlungsreaktionen.



Bei Abkühlung aus dem modifizierten β -Gebiet auf RT wandeln sich die Phasen gemäß **Gleichung (2.38)** um. Aufgrund der sehr geringen Wasserstofflöslichkeit des α -MK bei RT bleibt der Wasserstoff nahezu ausschließlich als Hydrid erhalten.



- β -Titanlegierungen: $v_\alpha < v_\beta$, $c_{H,GGW}^\alpha \ll c_{H,GGW}^\beta$

Metastabile β -Titanlegierungen können im thermodynamischen Gleichgewicht einen nicht unerheblichen Anteil an α -Phase durch Umwandlung der metastabilen β -Phase aufweisen. Die β' -Phase besitzt jedoch im Vergleich zur β -Phase eine deutlich geringere Wasserstofflöslichkeit. Bei Übersättigung des β -MK scheidet sich δ -Hydrid aus. Je nach β -Titanlegierung werden beide Phasen bis auf RT stabilisiert oder es kommt zur Ausscheidung der α - bzw. α_2 -Phase durch die wasserstoffbedingte Umverteilung der Legierungselemente. Das Phasenumwandlungsverhalten hängt auch davon ab, inwieweit der Wasserstoff die Bildung metastabiler Phasen zu beeinflussen vermag. *Christ et al.*^{116, 117} und *Prißner et al.*¹¹⁸ dokumentie-

ren einen Abfall der Wasserstofflöslichkeit mit Zunahme der β -Stabilisierung der Titanlegierung und führen dies auf die Wechselwirkung der Legierungselementatome mit dem interstitiell gelösten Wasserstoff zurück. Somit sollte die Hydridbildung mit Zunahme der β -Stabilisierung im Vergleich zum β -MK des Reintitans, insbesondere bei Vorhandensein Hydride bildender Legierungselemente (Zr, V), frühzeitiger erfolgen.^{142, 144 – 146}

- $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen: $v_\alpha > v_\beta$, $c_{H,GGW}^\alpha \ll c_{H,GGW}^\beta$

Kommerzielle $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen wie z. B. Ti-64 weisen bei RT einen β -Gleichgewichtsphasenanteil von 5 bis 40 Vol.-% auf. Die durch Wasserstoff hervorgerufenen Phasenumwandlungen können als Summe der in der α - bzw. β -Phase auftretenden Teilreaktionen aufgefasst werden.^{147 – 149} Bei Hydrogenationstemperaturen von $T_{Hyd} > 500$ °C wandelt die α -Phase mit steigender Wasserstoffkonzentration gemäß **Gleichung (2.37)** um, wobei das Aluminium die vollständige Destabilisierung der α -Phase verhindert und durch Umverteilung zur Bildung der α_2 -Phase führen kann. Während sich δ -Hydrid nur bei hohen Wasserstoffkonzentrationen aus der β -Phase (β_H) ausscheidet, setzt die Hydridbildung deutlich früher an den α -/ β -Phasengrenzen ein. Fortan verändert sich der Wasserstoffgehalt stetig mit dem veränderlichen Volumenanteil der Hydride (zeitabhängiges Verhalten), die nach Abkühlung auf RT vollständig erhalten bleiben. Die Umwandlung der β -Phase (β_H) nach **Gleichung (2.38)** wird häufig als eutektoide Umwandlung bezeichnet, auch wenn Residuen der Hochtemperaturphase bis auf RT stabilisiert bleiben. Sie ist die zentrale Teilreaktion bei der Gefügeoptimierung zweiphasiger Titanlegierungen durch thermohydrogene Behandlung.^{2, 123, 147 – 149} Die **Gleichungen (2.39a)** und **(2.39b)** beschreiben die in $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen (Ti-64) a) während der Hydrogenation und b) während der Abkühlung auf RT ablaufenden Umwandlungsreaktionen. Danach liegt der Wasserstoff nahezu ausschließlich als Hydrid gebunden vor.



- Die geordnete α_2 -Phase (Ti_3Al)

Titanlegierungen mit einem hohen Aluminiumäquivalent oder aluminiumreiche Phasen mit $c_{Al} > 8$ Gew.-% erfüllen die Voraussetzungen zur Bildung der α_2 -Phase.^{2, 147 – 149} Im Fall von Ti-64 erfolgt die Bildung der α_2 -Phase während des Abkühlens auf RT dadurch, dass der

in der α -Phase (α_H) gelöste Wasserstoff ins Hydrid übergeht, während das Al in der α -Phase (α_H) angereichert wird. Dies kann die Umwandlungsreaktion $\alpha \Rightarrow \alpha_2$ ermöglichen.

- Metastabile Phasen

Die durch das Hinzulegen von Wasserstoff bedingte Absenkung der zur Martensitbildung erforderlichen Temperaturen und Abkühlraten ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl an metastabilen Phasen (α' - und α'' -Martensit) in hydrogenierten Titanlegierungen. *Senkov* und *Froes* et al.^{2, 123} zeigen anhand des in **Bild 2.20** dargestellten metastabilen Zustandsdiagramms des Systems Ti–V–H, dass eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration zu der Phasentransformation $\alpha' \Rightarrow \alpha'' \Rightarrow \beta'$ führt. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs erzeugt im Kristallgitter Spannungen, die als treibende Kraft die Phasenumwandlungsreaktionen beim Abkühlen begünstigen. *Zhang*¹⁴⁷ vergleicht diesen Mechanismus mit der bei *near- β* -Titanlegierungen beschriebenen spannungsinduzierten α'' -Martensitbildung.^{150–152}

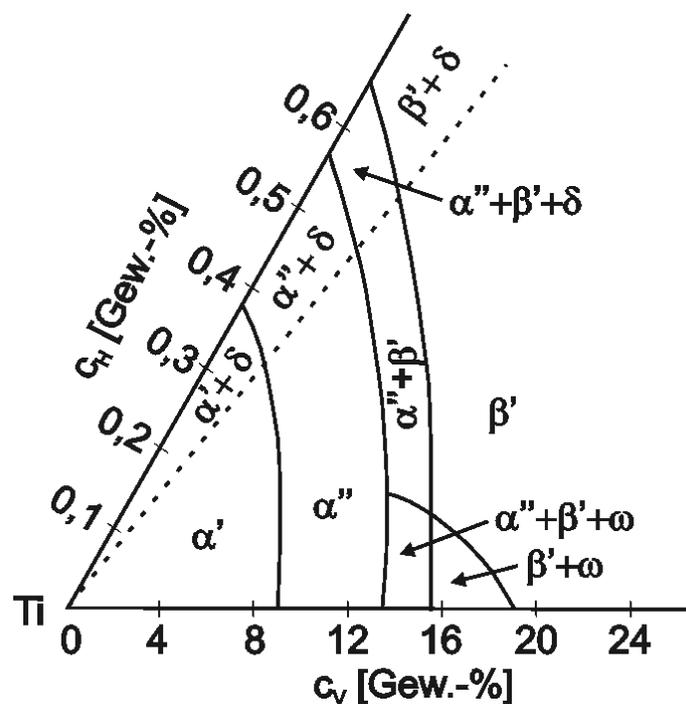


Bild 2.20: Metastabiles Zustandsdiagramm Ti–V–H (oberhalb von T_β abgeschreckt)^{2, 123}

- Die ternären Systeme Ti–V–H und Ti–Al–H

Das β -isomorphe Legierungselement Vanadium stabilisiert gemeinsam mit dem β -eutektoiden Wasserstoff die Hochtemperaturphase im ternären System Ti–V–H. Die hierdurch hervorgerufene Umverteilung des Vanadiums und die wasserstoffbedingte Gitterexpansion im β -MK verändern die spezifischen Volumina von α - und β -Phase und beeinflussen die bei

der Phasenumwandlung $\beta \Leftrightarrow \alpha$ auftretenden Volumeneffekte.^{2, 123} Phasenumwandlungen ohne merkliche Volumenänderung führen nach *Christian*¹⁵³ zu globularen Ausscheidungen. Hingegen lassen große Volumenänderungen gerichtete Ausscheidungen erwarten. Somit beeinflusst der Wasserstoffgehalt Volumenanteil und Morphologie der nach dem β -Glühen gebildeten α -Phase. *Zhang*¹⁴⁷ beziffert die bei der Hydridbildung im β -MK auftretenden Volumenänderungen auf 17 %. Im α -MK betragen diese ca. 25 %. Im System Ti-V-H begünstigt eine Zunahme von c_H die Bildung von Martensit und initiiert bei Abschreckung aus dem β -Gebiet (β_H) sukzessive die Phasenumwandlungsreaktionen $\alpha' \Rightarrow \alpha'' \Rightarrow \beta'$. Auch die Bildung der ω -Phase kann in Ti-V Legierungen durch Hinzulegieren von Wasserstoff unterdrückt werden. **Bild 2.20** zeigt auch, dass ein Hinzulegieren des β -isomorphen Legierungselementes Vanadium die δ -Hydridbildung zunehmend unterdrückt.^{2, 123}

Das Hinzulegieren von Al hebt in starkem Maße den β -Transus an und fördert die Bildung intermetallischer Phasen. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs kann eine Umverteilung des Al erzwingen, die lokal zur Bildung von α_2 -Phase führt. Durch Stabilisierung des α -MK mit etwa 5 Gew.-% Al lassen sich bei 200 °C bis zu 8 At.-% Wasserstoff lösen. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich mit steigender Wasserstoffkonzentration die β -Phase, wohingegen Hydridbildung unterhalb von 200 °C einsetzt. Ein ternärer Übergangsbereich ($\alpha + \beta + \delta$) trennt die Zweiphasengebiete über ein schmales Temperaturintervall hinweg. Die genannten Umwandlungsreaktionen bewirken eine Abnahme des α -Phasenanteils. Die Al-Konzentration in den α -Residuen steigt aufgrund der geringen Al-Löslichkeit in den Phasen β und δ und führt erneut zur Transformation $\alpha \Rightarrow \alpha_2$ im wasserstofflegierten Zustand.

- Quaternäre und Mehrkomponentensysteme

Im quaternären System Ti-Al-V-H ist Ti-64 der technologisch bedeutsamste Vertreter, der für eine Vielzahl industrieller Anwendungen eingesetzt wird. Auch der Einfluss von Wasserstoff wurde im Fall der ($\alpha + \beta$)-Titanlegierung bereits umfassend untersucht.^{154 – 158} Im Phasendiagramm Ti-64-xH führt eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration zu einem Abfall von T_β . **Bild 2.21a** zeigt, dass sich der Verlauf von $T_\beta(H)$ ab $c_H \approx 20$ At.-% bei etwa 800 °C einem unteren Grenzwert (Plateau) nähert.¹²³ *Qazi et al.*¹⁵⁵ dokumentieren die eutektoide Umwandlung der β -Phase bei $T_{eut} = 815$ °C und $c_{H, eut} = 15$ At.-%. Bei höheren c_H -Werten erfolgt die Hydridbildung sowohl unter- als auch oberhalb der eutektoiden Temperatur. In der Nähe des Plateaus wurde eine mit steigender β -Stabilisierung zunehmend träge Umwandlungskinetik $\beta_H \Rightarrow \alpha_H$ festgestellt und mit der verzögernden Wirkung des im

β -MK gelösten Wasserstoffs auf die Legierungselementdiffusion erklärt. **Bild 2.21b** zeigt für $c_H = 10$ At.-% und $c_H = 30$ At.-% das Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Verhalten (ZTU-Verhalten) der β -Phase (β_H).¹²³ Mit Zunahme von c_H ergibt sich eine Abnahme der Umwandlungstemperatur T_N . Die Verschiebung der β -Umwandlungsnase zu höheren Zeiten t_N hin bedeutet auch eine Reduktion der zur Martensitbildung notwendigen Abkühlraten.^{123, 155 – 158}

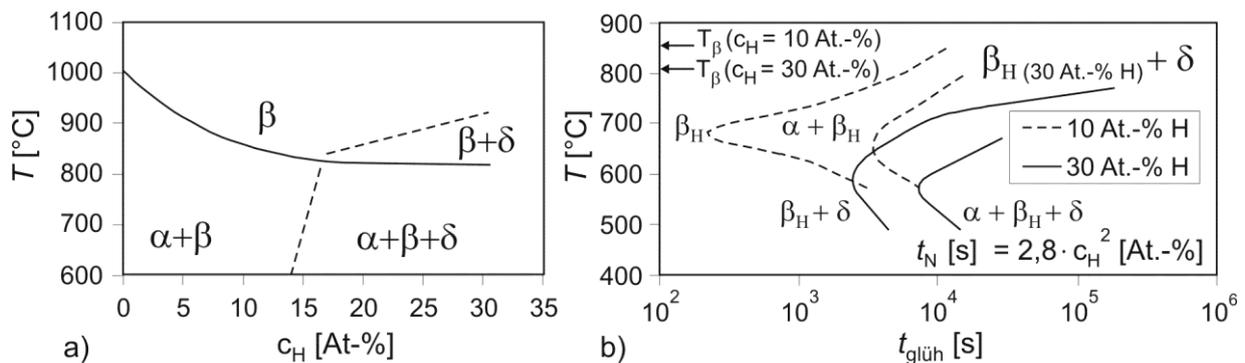


Bild 2.21: a) Phasengrenzlinien im System Ti-64- xH ¹²³, b) Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme für die Umwandlung $\beta_H \Rightarrow \alpha_H$ im System Ti-64- xH ¹²³

Qazi et al.¹⁵⁸ untersuchten ebenfalls die Kinetik der Martensitauflösung während des Auslagerns in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes. Ausgehend vom wasserstofffreien Zustand wurde ein Anstieg der Umwandlungsdauer mit Zunahme von c_H auf 10 At.-% beobachtet und folgende Sequenz für die Martensitauflösung formuliert: Eine Auslagerung unterhalb von T_{MS} führt zur direkten Umwandlung des Martensits in α - und β -Phase. Ein Tempern oberhalb der Martensit-Starttemperatur bewirkt hingegen eine indirekte Umwandlung über die β' -Phase. Der nach erneutem Abschrecken auf RT konservierbare Anteil an β -Phase (β_H) steigt mit c_H und sinkender Auslagertemperatur. Die in Ti-64-30H nach Auslagerung und rascher Abkühlung auf RT dokumentierten Teilreaktionen werden in **Gleichung 2.40** zusammengefasst. Gong et al.¹⁵⁹, sowie Zhang et al.¹⁶⁰ weisen auf einen bei Zunahme von c_H steigenden α_2 -Phasenanteil in Ti-64- xH als Folge der diffusionsgesteuerten Umverteilung des Aluminiums während der innerhalb der α -Phase stattfindenden Bildung von Hydriden hin.



Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss auf das Gefüge erfolgten auch im Fall der komplexen Hochtemperaturlegierung Ti-9Al-1Mo-4Sn-3Zr (Ti-9143).¹²³ Der hohe Aluminium-

anteil führt hier bereits im wasserstofffreien Zustand zur Bildung der α_2 -Phase. **Bild 2.22** verdeutlicht die Stabilisierung der β -Phase auf Kosten der α - und α_2 -Phase mit einer Zunahme der Wasserstoffkonzentration im System Ti-9Al-1Mo-4Sn-3Zr- xH .¹²³ Ab $c_H > 24$ At.-% bilden sich gleichzeitig die Phasen α , α_2 , β und δ . Mit Zunahme der Temperatur löst sich das Hydrid auf. Die Grenzlinie zwischen dem ternären und dem quaternären Phasengebiet verschiebt sich mit Zunahme von c_H zu höheren Temperaturen hin.

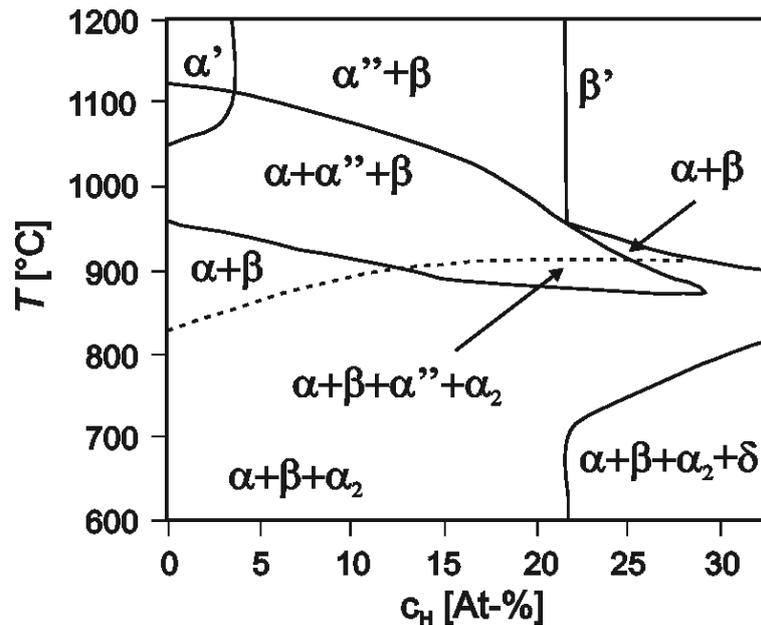


Bild 2.22: Phasengrenzen im Mehrkomponentensystem Ti-9Al-1Mo-4Sn-3Zr- xH ¹²³

2.10 Thermohydrogene Behandlung von Titanlegierungen

Die thermohydrogene Behandlung (THP) ist ein innovativer Ansatz zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement. THP eröffnet darüber hinaus neue Fertigungswege für ganze Bauteile durch Realisierung einer effizienten und handhabbaren Bearbeitung. Im Fall von Titan macht man sich die Reversibilität der Wasserstoff-Metall-Reaktion zunutze, wodurch der Wasserstoff dem Metall ohne Aufschmelzen zugeführt und durch Vakuumglühen wieder entzogen werden kann. Die hohe Wasserstoffaffinität des Titans, die enorme Wasserstofflöslichkeit im β -MK und die außerordentliche Mobilität des H^+ -Ions ermöglichen die gezielte Wasserstoffbeaufschlagung von Titanlegierungen sowie den kontrollierten Entzug durch Vakuumgasung während eines THP. Innerhalb des modifizierten Zustandsdiagramms haben legierungsspezifische thermomechanische Prozessschritte zu erfolgen.

Senkov et al.^{2,4} sowie Froes et al.^{3,123} geben einen umfassenden Überblick zu bestehenden THP-Konzepten für verschiedene Titanlegierungen. Von klassischen Konzepten^{156, 157, 161} bis hin zu modernen Ansätzen^{162–172} beinhalten alle vorgestellten thermohydrogenen Behandlungen die Prozessabschnitte a) Hydrogenation, b) thermomechanische Behandlung und c) Dehydrogenation zur Wiederherstellung der Duktilität. Hierbei setzt die thermohydrogene Behandlung die Kenntnis des Wasserstoffsorptionsverhaltens des Werkstoffs voraus. Dieses wird durch den Wasserstoffpartialdruck, die Hydrogenationstemperatur und die Probenoberfläche beeinflusst. Das in **Bild 2.23a** dargestellte Wasserstoffabsorptionsverhalten diverser Titanlegierungen zeigt, dass bei niedriger Temperatur mit steigender α -Stabilisierung eine größere Wasserstoffmenge vom Werkstoff zunehmend in Hydridform aufgenommen wird.¹⁴⁷ In Richtung T_β schreitet die Phasenumwandlung $\alpha \Rightarrow \beta$ fort und bereits gebildete Hydride werden wieder aufgelöst, sodass mit zunehmender β -Stabilisierung das Wasserstoffabsorptionsvermögen unter Annäherung der c_H -Verläufe abfällt. Mit Zunahme der Temperatur bestimmen die Verhältnisse im β -MK die Wasserstoffabsorption in Titanlegierungen, weshalb viele THP auf die Hydrogenation bei hohen Temperaturen zurückgreifen. **Bild 2.23b** zeigt ein mit steigender Temperatur fallendes Sättigungsgleichgewicht für den interstitiell gelösten Wasserstoff.¹⁴⁷ Durch Reduktion der Inkubationsphase wird die Sättigung schneller erreicht. Ab $T_{Hyd} > 600$ °C erfolgt die Wasserstoffaufnahme nahezu spontan.

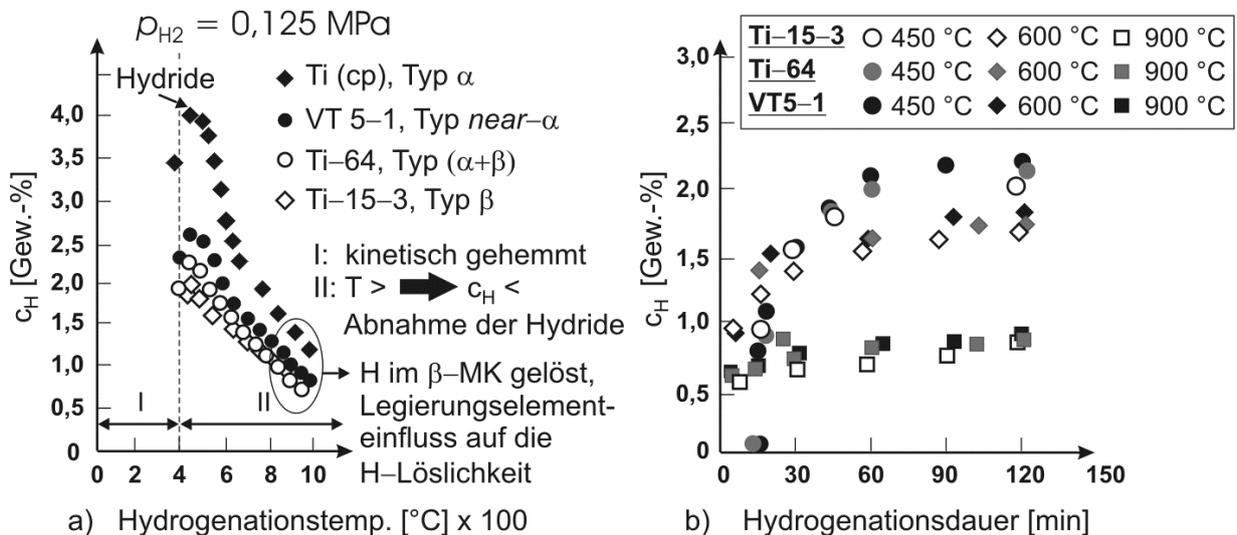


Bild 2.23: a) Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffaufnahme für verschiedenartige Titanlegierungen¹⁴⁷, b) Kinetik der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme bei einem Wasserstoffpartialdruck von $p_{H_2} = 0,125$ MPa und verschiedenen Hydrogenationstemperaturen¹⁴⁷

Da Wasserstoff in Titanlegierungen die Phasenneubildung und -auflösung beeinflusst, erfordert ein thermohydrogener Prozess neben der Kenntnis der Zustandsdiagramme auch Informationen zum ZTU-Verhalten des Legierungssystems. Um ein Lösungsglühen bei abgesenkter Temperatur im β -Gebiet zu ermöglichen, muss der Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der β -Phase bekannt sein. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs führt zu einer Umverteilung der Legierungselemente. Sie verbessert das Warmumformverhalten von Titanlegierungen durch Reduktion von Umformtemperaturen, auch wenn der gelöste Wasserstoff im α -MK eine Entfestigung und im β -MK eine Festigkeitszunahme bewirkt.^{4,32} Erstere wird auf die Besetzung von Zwischengitterplätzen in der Nähe von Versetzungen durch die sehr mobilen H^+ -Ionen zurückgeführt, die weitere Atome an der Segregation in Versetzungsnähe hindern. Letztere wird auf die wasserstoffbedingte Hemmung der Diffusion von Substitutionsatomen im Kristallgitter zurückgeführt. Die durch Wasserstoff hervorgerufene Absenkung der zur Martensitbildung erforderlichen Abkühlraten verbessert die Durchhärbarkeit von Titanlegierungen und ermöglicht höhere Vergütungstiefen. Die Stabilisierung der β -Phase kann durch die dehnungsinduzierte Martensitbildung eine umwandlungsinduzierte Plastizität (TRIP) und eine nichtlineare Elastizität (NLE) durch die reversible spannungsinduzierte Martensitbildung in zweiphasigen Titanlegierungen auslösen.^{2,173,174} THP verbessert zudem das superplastische Umformverhalten von Titanlegierungen durch Erhöhung des β -Phasenanteils sowie durch die Realisierung feiner länglich gestreckter Körner.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

*Froes et al.*¹²³ dokumentieren die Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit von Titangusslegierungen nach THP durch Umwandlung eines grob-lamellaren in ein gleichachsiges feinkörniges Gefüge bei gleichzeitiger Reduktion der Mikroporosität. Die Vielzahl der zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Titangusslegierungen entwickelten THP umfasst die Prozessabschnitte a) Lösungsglühen im Stabilitätsbereich der β -Phase vor, während oder nach der Hydrogenation, b) Hydrogenation in der Gasphase, c) Auslagerung unterhalb von $T_{\beta}(H)$ mit Dekomposition der β -Phase und / oder Warmumformung im modifizierten Zweiphasengebiet sowie d) Wasserstofffreisetzung durch Vakuumglühen. Bei Warmumformung knapp oberhalb von $T_{\beta}(H)$ kann ein feines Matrixgefüge durch dynamische β -Rekristallisation entstehen. Durch Warmumformung im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet sind feinkörnige α -Gefüge realisierbar. Die **Bilder 2.24a bis c** zeigen die Erzeugung eines feinen gleichachsigen α -Gefüges und feiner α -Lamellen durch die Umwandlung der α'' -Phase nach THP einer Ti-64-30H Gusslegierung.^{123,158} Wasserstoffgehalt und Auslagertemperatur beeinflussen den Volumenanteil an gebildeten Hydriden und den Verformungsgrad im umgebenden

Kristallgitter. Die begleitenden Volumeneffekte führen zur massiven Versetzungsneubildung, wodurch die Voraussetzungen zur Gefügerekristallisation geschaffen werden.^{123, 147–149, 155, 158}

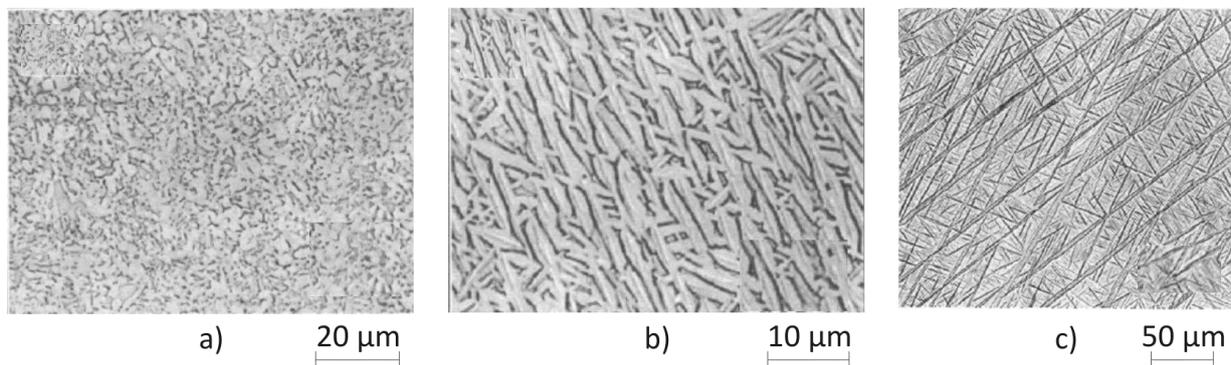


Bild 2.24: Ti–64 Gusslegierung nach THP^{123, 158}: a) feines globulares α -Korn und b) fein lamellare Morphologie der α -Phase, c) α'' -Phase nach Abschrecken von $T_{\beta}(H) > T_{MS}$

*Niinomi et al.*¹⁷⁷ steigerten mittels THP Festigkeit und Duktilität einer Ti–64 Knetlegierung durch Umwandlung eines grob globularen in ein fein globulares α -Korn. Die Hydrogenation ($T_{Hyd} < T_{\beta}(H)$) der $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierung Ti–5Al–2,5Fe führt auf gleichem Weg zu einem Festigkeits- und Duktilitätsgewinn. *Senkov und Froes et al.*^{2, 123} berichten von einer Steigerung der Dauerfestigkeit in Ti–64 mit einem bimodalen Gefüge nach der thermohydrogenen Behandlung durch Reduktion der α -Korngröße um 73 %.

2.10.1 Klassische thermohydrogene Behandlungskonzepte

Kerr et al.^{156, 157} verbesserten mit Hilfe des Hydrovac®-Prozesses das Warmumformverhalten in Ti–64–17H. Durch Steigerung des β -Phasenanteils und die verbesserte Selbstdiffusion des Titans wird die Fließspannung um 30 % abgesenkt. Bei höheren c_H -Werten bewirkt die Hydridbildung gegenteiliges Verhalten. Metallographisch wurde die eutektoide Umwandlung $\beta_H \Rightarrow \alpha + \delta$ bei $T_{eut} \approx 800 \text{ °C}$ ($c_H \approx 18 \text{ At.-%}$) festgestellt. Die Proben wurden nach der Hydrogenation zwischen $650 \text{ °C} \leq T_{WU} \leq 870 \text{ °C}$ warmumgeformt. Mit dem Hydrovac®-Prozess werden nach Dehydrogenation deutliche Festigkeitsgewinne in Ti–64 Guss- und Knetlegierungen erzielt. **Bild 2.25** zeigt die Umwandlung einer für $(\alpha+\beta)$ -Titangusslegierungen typischen grob-lamellaren *Widmannstätten*-Mikrostruktur in ein fein globulares $(\alpha+\beta)$ -Gefüge durch Anwendung des Hydrovac®-Prozesses¹⁴⁷. Während der Hydrogenation (1 h bei 650 °C) werden α -Lamellen und α_{KG} -Säume sowie die β -Matrixkorn Grenzen infolge einsetzender Hydridbildung aufgebrochen (α -Fragmentierung). Im Anschluss führt ein β -

Glühen (0,5 h bei 850 °C) zur vollständigen Rekristallisation der β -Phase. Durch langsames Abkühlen auf Auslagertemperatur unterbleibt die Randrissbildung. Eine vollständige eutektoidische Umwandlung wird nach 4 h bei $T_A = 590 \text{ °C} \leq T_{\beta(H)}$ erzielt, wobei die β -Stabilisatoren einen geringen Anteil an Hochtemperaturphase bei RT konservieren. Durch erneute Hydridbildung während des Auslagerns schreitet die α -Fragmentierung fort. Zur Realisierung eines feinen α -Gefüges werden eine niedrige Auslagertemperatur und eine hohe Wasserstoffkonzentration gewählt, die durch sorgfältige Prozessführung zu keinerlei Mikrorissbildung führen. Die abschließende Dehydrogenation für 6 h bei 650 °C ergibt ein feines globulares α -Gefüge durch Rekristallisation bei gleichzeitiger Hydridauflösung ($\delta \Rightarrow \alpha$). Die gleichzeitige Reduktion der α_{KG} -Phase verbessert sowohl die Festigkeits- und Verformungskennwerte als auch die Ermüdungslebensdauer im LCF- und HCF-Bereich.

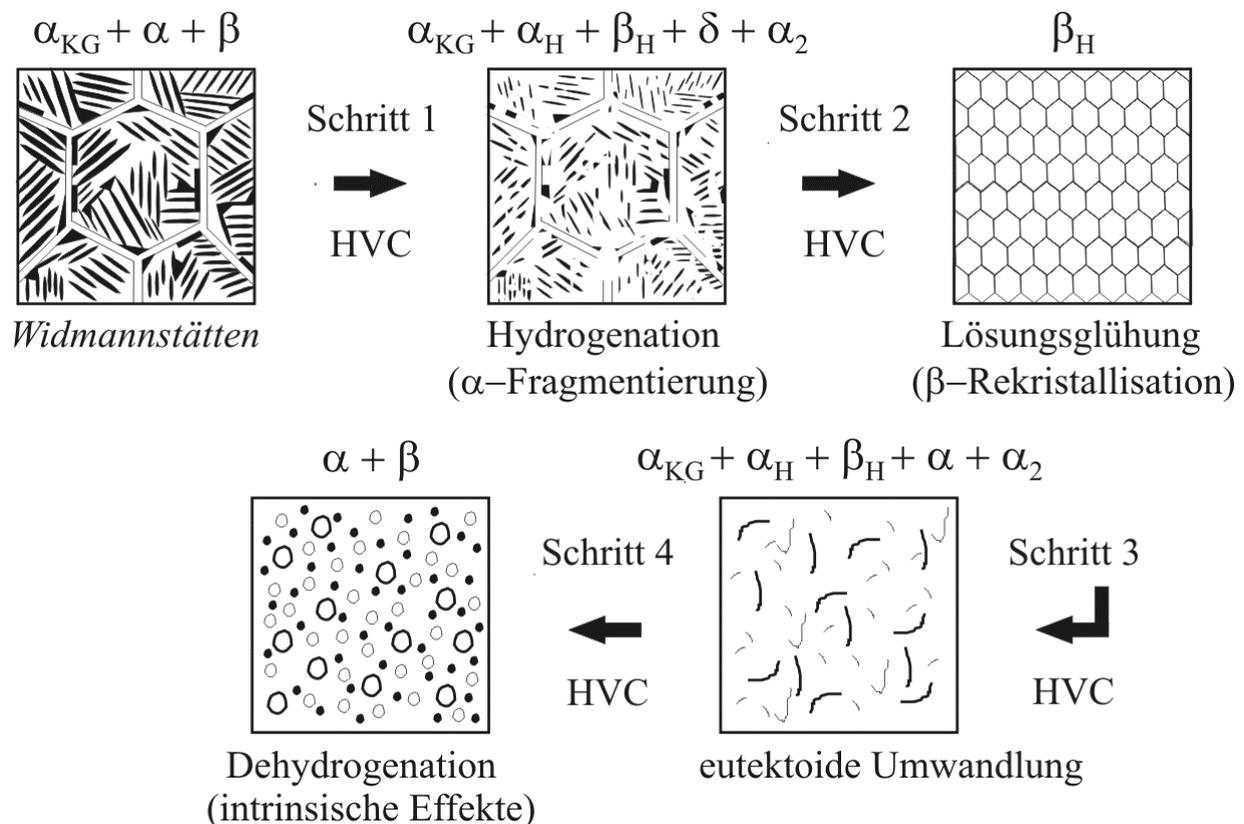


Bild 2.25: Modifikation lamellarer Gefüge (schematisch) durch den Hydrovac®-THP¹⁴⁷

Die Dehydrogenationsparameter beeinflussen die im Werkstoff ablaufenden Phasenumwandlungsreaktionen merklich. Niedrige Dehydrogenationstemperaturen sind zur Realisierung hoher Festigkeiten zu bevorzugen, da diese Größe und Abstand der nach Dehydrogenation gebildeten Umwandlungsprodukte festlegen. Zudem bleibt eine hohe Versetzungsdichte

nach Hydridbildung und -auflösung im Gefüge zurück. Die hierdurch hervorgerufenen Gitterverformungen können denen kaltverfestigter Gefügestände entsprechen. Zhang et al.^{147, 148, 178} wiesen die im α -MK gebildeten Versetzungsstrukturen als Auslöser der Rekristallisation nach. Niedrige Dehydrogenationstemperaturen stellen die Bildung feinerer Versetzungsstrukturen sicher, da die Versetzungen nicht unmittelbar wieder ausgeglüht werden. Die sehr träge Diffusion des Aluminiums bewirkt eine Rückumwandlung von Ti_3Al in α -Phase. Insgesamt garantieren beim Hydrovac®-Prozess eine niedrige Umwandlungs- und Dehydrogenationstemperatur die bestmögliche Nutzung aller intrinsischen und extrinsischen Effekte. Einerseits muss T_{DH} zur Aktivierung der Rekristallisation ausreichen. Andererseits darf einsetzende Kornvergrößerung nicht zu einer Eigenschaftverschlechterung führen.

Das CST-Verfahren (*Constitutional Solution Treatment*) nach Smickley und Dardi¹⁷⁹ zielt auf die Realisierung feinkörniger Gefüge und auf die Reduktion von Poren und Lunkern in $(\alpha+\beta)$ -Titanfeingussteilen ab. Der gesamte Prozess kommt ohne die Hydridbildung aus. Durch Hydrogenation unterhalb von T_β wird der Werkstoff in den einphasigen β -Zustand überführt und hierbei homogenisiert. Die anschließende Vakuumentgasung sorgt für eine Phasenumwandlung in umgekehrter Richtung ($\beta_H \Rightarrow \alpha$), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit die Morphologie des Reaktionsproduktes bestimmt. Durch „isothermes Abkühlen“ wird die Bildung grober α -Platten vermieden. Durch eine ausreichend hohe Dehydrogenationstemperatur wird zudem die Hydridbildung unterdrückt. Zur Vermeidung intrinsischer Wasserstoffeffekte ist am Ende der Dehydrogenation ein unkritischer c_H -Wert zu gewährleisten. Eine feine α -Phase bildet sich durch finales Auslagern im Zweiphasengebiet. Niedrige Glühtemperaturen verringern beim CST-Verfahren die für eine β -Glühung typische Kornvergrößerung. Die diffusionsgesteuerte Wasserstoffaufnahme ermöglicht die Optimierung oberflächennaher Gefügebereiche und die Erzeugung von Gefügegradienten auch bei komplexer Bauteilgeometrie. Eine absolut saubere Prozessumgebung muss das Auftreten von Diffusionsbarrieren für den Wasserstoff verhindern. Der CST-Prozess verbessert auf Kosten der Duktilität die Festigkeit und Dauerfestigkeit von α - und $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen.

Die nach dem von Levin et al.^{180, 181} entwickelten β Q-HDH-Verfahren (*Hydride-Dehydride of β -quenched Ti-Alloys*) hergestellten Titanfeingussgefüge überzeugen im Vergleich zu konventionell hergestellten Gussstrukturen durch eine homogenere und feinere α -Phase. Durch Reduktion der ausscheidungsfreien Zonen und die Fragmentierung von α_{KG} -Säumen lassen sich statische und zyklische Festigkeit steigern. Der THP nutzt die Hydridbildung während der Hydrogenation und der anschließenden Abkühlung auf RT zur Erzeugung

feinkörniger Gefüge. Der Vorteil des β Q-HDH-Verfahrens im Vergleich zu HVC- oder CST-Prozess liegt in einer vor der Hydrogenation durchgeführten β -Lösungsglühung. Nach rascher Abkühlung auf RT erfolgt die Dehydrogenation unterhalb von T_{β} auf eine unkritische Wasserstoffkonzentration im abschließenden dritten Prozessschritt.

Durch das von Eylon et al.¹⁸² entwickelte HTH-Verfahren (*High Temperature Hydrogenation*) werden die Ermüdungseigenschaften von Titanguss- und Titanknetlegierungen verbessert. Die Anwendung des zweistufigen THP wird auch für *near- β* - und hochstabilisierte β -Titanlegierungen in Erwägung gezogen. Das HTH-Verfahren umfasst die beiden Prozessschritte Hydrogenation ($T_{\text{Hyd}} > T_{\beta}(\text{H})$) und Dehydrogenation ($T_{\text{DH}} < T_{\text{eut}}$). Bei hoher Wasserstoffkonzentration führen moderate Abkühlraten von T_{Hyd} zur Bildung von Hydriden. Gleichzeitig wird das Risiko für die Rissentstehung während des Abkühlens reduziert. Eylon et al.¹⁸² betonen die Bedeutung der Hydride für die Rekristallisation in stark verformten Gefügebereichen. Die Bildung grober α -Platten sollte während der Abkühlung jedoch vermieden werden. Die anschließende Erwärmung auf T_{DH} liefert die zur Rekristallisation notwendige Aktivierungsenergie. Abschließend werden die Proben kontrolliert auf RT abgekühlt. Das HTH-Verfahren führt bei Ti-64 Schmiedeerzeugnissen, die für eine Weiterverarbeitung mittels superplastischer Umformung zu dünnwandigen Profilen mit hohen Festigkeiten vorgesehen sind, zur Etablierung eines feinkörnigen gleichachsigen ($\alpha+\beta$)-Gefüges durch hydridinduzierte Rekristallisation.^{182, 183} Damit ähnelt der Prozess den von Zwicker und Schleicher¹⁶¹ sowie von Lederich und Sastry¹⁸⁴ vorgestellten THP-Varianten zur Verbesserung der Warmumformbarkeit und des superplastischen Umformverhaltens von Titanlegierungen durch Erhöhung des β -Phasenanteils. Die superplastische Umformung im hydrogenierten Zustand birgt jedoch die Gefahr der Hydridbildung während der Aufheiz- und Abkühlvorgänge. Auf diese Weise entstandene Risse führen unmittelbar zur Unbrauchbarkeit des Bauteils.

Das von Niinomi et al.¹⁷⁷ auf ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen angewandte BTH-Verfahren (*Below $\beta(\text{H})$ transus hydrogenation*) kann die mechanischen Eigenschaften nach Hydrogenation und unmittelbarer Dehydrogenation im Zweiphasengebiet verbessern. Im Vergleich zu den vorgestellten „Supra-Transus-Strategien“ ($T_{\text{LG}} > T_{\beta}(\text{H})$) führt das BTH-Verfahren durch Vermeidung von β -Kornvergrößerung und durch Unterdrückung von α_{KG} -Phase zu einer Anhebung von $R_{\text{p}0,2}$ und R_{m} bei gleichbleibender Duktilität. Im Fall von Ti-5Al-2,5Fe und Ti-64 führt die „Sub-Transus-Strategie“ ($T_{\text{LG}} < T_{\beta}(\text{H})$) zu dem ausgewogensten Verhältnis von Festigkeit zu Duktilität bei gleichzeitiger Anhebung der Dauerfestigkeit. Ilyin et al.¹⁸⁵ berichten von

einer Anhebung der Ermüdungslebensdauer bei *near- α* - und $(\alpha+\beta)$ -Titangusslegierungen um 55 % bis 60 % bei einer zugrundeliegenden Grenzlastspielzahl von $N_G = 10^7$.

Das dreistufige BTH-Verfahren sieht eine Niedertemperaturauslagerung vor der Dehydrogenation vor und führt zur einer feinen α -Phase sowie zur Beseitigung der Mikroporosität. Im Fall von $(\alpha+\beta)$ -Titanknetlegierungen wird von einer massiven plastischen Verformung der globularen α_p -Phase infolge einsetzender Hydridbildung während der Hydrogenation berichtet.^{177, 185} Die Gefügeoptimierung während der Vakuumentgasung basiert auf der Rücktransformation der Martensit- bzw. β -Phase (β_H) in α - und β -Phase. Ebenso wird von der einsetzenden Rekristallisation der α_p -Phase während der Dehydrogenation nach Hydridauflösung berichtet. Wesentlich für die Gefügeoptimierung mittels BTH-Verfahren ist die Vermeidung von α_{KG} -Phase während der Abkühlung aus dem modifizierten β -Gebiet. Insgesamt bietet die THP-Variante mit $(\alpha+\beta)$ -Lösungsglühung deutliche Vorteile im Hinblick auf die Erhöhung der Ermüdungslebensdauer zweiphasiger Titanlegierungen.

2.10.2 Zyklische thermohydrogene Prozesse

Bei dem von *Ilyin et al.*¹⁸⁵ vorgestellten *Repeated eutectoid β phase decomposition* Verfahren ($T_{Zyk}HP_{\beta \leftrightarrow \alpha+\delta}$) betreffen die Thermozyklen nach **Bild 2.26** die eutektoide Umwandlungsreaktion der β -Phase (β_H), was zu einem verbesserten Ausscheidungsverhalten der α -Phase führt. Durch Realisierung einer hohen Fehlstellendichte innerhalb des Kristallgitters werden die Voraussetzungen zur Gefügerekristallisation geschaffen. Die Vermeidung einer martensitischen Umwandlung erfordert hohe Wasserstoffkonzentrationen und niedrige Abkühlraten.

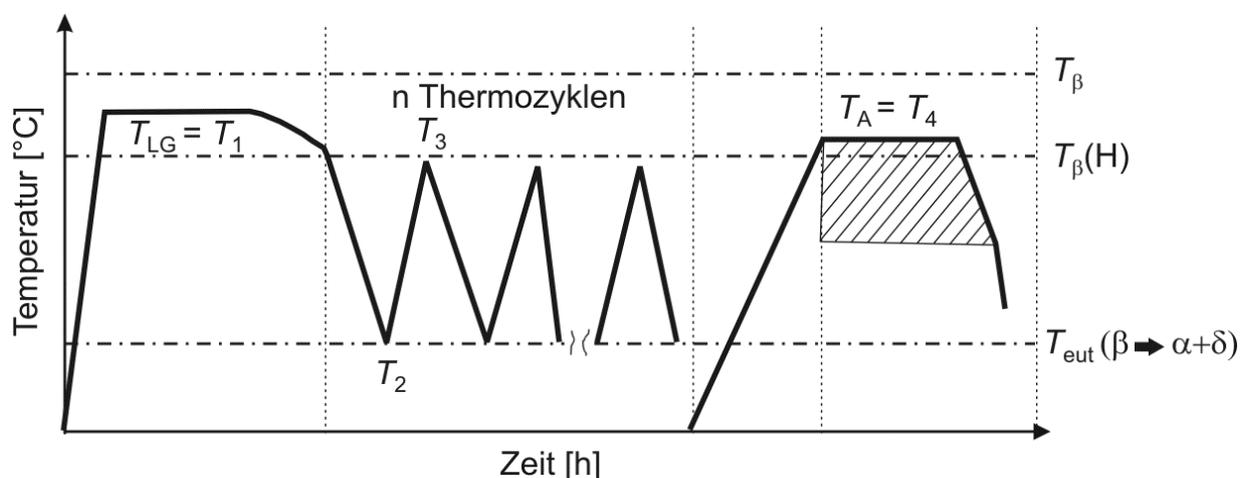


Bild 2.26: Schema des $T_{Zyk}HP_{\beta \leftrightarrow \alpha+\delta}$ -Verfahrens nach *Ilyin et al.*¹⁸⁵

Beim *Repeated martensitic β phase decomposition* Verfahren ($T_{\text{ZykHP}_{\beta \rightleftharpoons \alpha'}}$) ist die verstärkte martensitische Umwandlung der β -Phase (β_{H}) durch Erhöhung der Versetzungsdichte im Mischkristall jedoch genau das Ziel. Je nach der bei der Phasenumwandlung auftretenden Fehlpassung zwischen Matrix und Ausscheidung (*misfit*), der wasserstoffbedingten Festigkeitsänderung in α - und β -Phase und den die Phasenumwandlungen begleitenden Volumeneffekten können die Voraussetzungen zur Rekristallisation des Gefüges geschaffen werden. Die zur Umwandlung $\beta \Rightarrow \alpha'$ erforderliche Abkühlrate lässt sich genauso wie T_{MS} durch einen entsprechend hohen Wasserstoffgehalt merklich absenken. Ein zu hoher c_{H} -Wert führt zur Phasenumwandlung $\beta \Rightarrow \alpha''$, welche von Zwillingsbildung und einer deutlich geringeren Anzahl gebildeter Gitterfehler begleitet ist.¹⁸⁵

2.10.3 Moderne thermohydrogene Behandlungskonzepte

Moderne thermohydrogene Prozesse greifen die Grundprinzipien der klassischen Zwei- und Dreistufenstrategien unter Miteinbezug weiterer spezifischer Prozessschritte auf. *Il'in et al.*¹⁸⁶ teilen die bestehenden Ansätze abhängig von der Wechselwirkung des Wasserstoffs mit den Legierungselementatomen folgendermaßen ein:

Die β -isomorph stabilisierten Titanlegierungen mit bis zu 3 Gew.-% Al zeichnen sich durch Hydridbildung beim Abkühlen von T_{LG} bzw. während der Auslagerung aus. Bei den β -eutektoid stabilisierten Titanlegierungen kann es während der Hydrogenation zur Bildung intermetallischer Phasen $\text{Ti}_x\beta_{\text{eut},y}$ (z. B.: TiCr_2 , TiFe_2) kommen. Wasserstoff stabilisiert bekanntlich die β -Phase des Titans. **Bild 2.27a** zeigt jedoch, dass der im β -MK gelöste Wasserstoff zugunsten einer zunehmend stabilisierten intermetallischen Phase $\text{Ti}_x\beta_{\text{eut},y}$ auch β -destabilisierend wirken kann. Dies setzt jedoch eine durch den im β -MK gelösten Wasserstoff hervorgerufene Umverteilung des β -eutektoiden Legierungselementes voraus, welches sich in der Folge lokal anreichert (s. **Bild 2.27b**). In diesen Bereichen können die Voraussetzungen zur Bildung intermetallischer Phasen $\text{Ti}_x\beta_{\text{eut},y}$ während der Auslagerung geschaffen werden (s. **Bild 2.27c**). Während der abschließenden Dehydrogenation werden diese nicht mehr aufgelöst. Vielmehr kommt es zur Destabilisierung der wasserstoffreichen β -Phase und zur Ausscheidung einer sehr homogen verteilten α -Phase im β -MK (s. **Bild 2.27d**). Die höhere Konzentration an α -Stabilisatoren im β -MK erklärt die im Vergleich zum wasserstofffreien Zustand gesteigerte Homogenität der α -Phasenausscheidung. Der im β -MK gelöste

Wasserstoff beeinträchtigt abhängig von T_{DH} zudem die Selbstdiffusion von Legierungselementen, wie die des Aluminiums und des Titans.¹⁸⁶

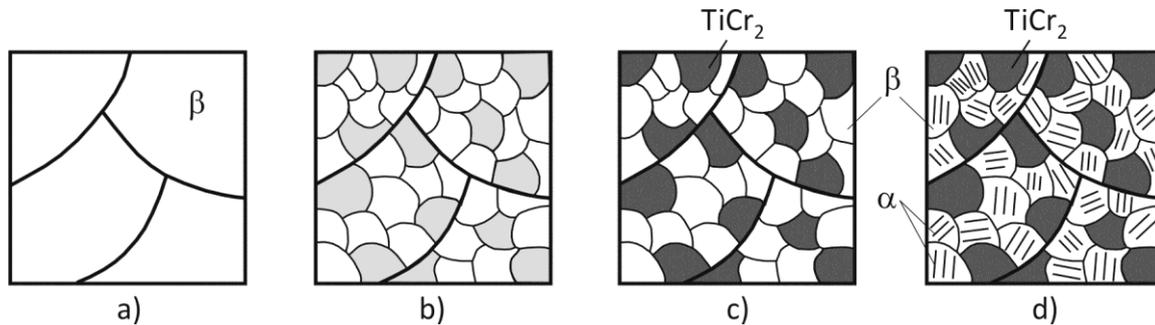


Bild 2.27: Gefügeentwicklung (schematisch) in thermohydrogen behandelten β -eutektoid stabilisierten Titanlegierungen¹⁸⁶: a) β -Hydrogenation, b) und c) Bildung von $Ti_x\beta_{eut,y}$ nach isothermer Auslagerung im Zweiphasengebiet, d) β -Destabilisierung bei Dehydrogenation

Werden Titanlegierungen mit mehr als 4,5 Gew.-% Al unterhalb des β -Transus hydrogeniert kann eine Aluminiumanreicherung im α -MK zur Bildung von Ti_3Al führen. Mit zunehmender α -Stabilisierung wird hierzu mehr Wasserstoff benötigt. Während der Abkühlung auf RT und einer Auslagerung im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet kommt es zur eutektoiden Umwandlungsreaktion $\beta_H \Rightarrow \alpha + \delta$ (s. **Bilder 2.28a bis c**). Das Gefüge enthält Residuen an β -Phase, eine Al-reiche α -Phase, die lokal gebildete α_2 -Phase und das eutektoiden Reaktionsprodukt. Die Dehydrogenation (s. **Bild 2.28d**) führt zur Hydridauflösung und zur Ausscheidung der α_2 -Phase. Durch Wahl einer niedrigen Dehydrogenationstemperatur wird ein hoch disperses nanoskaliertes $\beta + \alpha + \alpha_2$ -Gefüge realisiert. Die Auflösung der α_2 -Phase unterliegt dabei den während der Dehydrogenation vorherrschenden Diffusionsverhältnissen ($D_H \gg D_{Al}$).¹⁸⁶

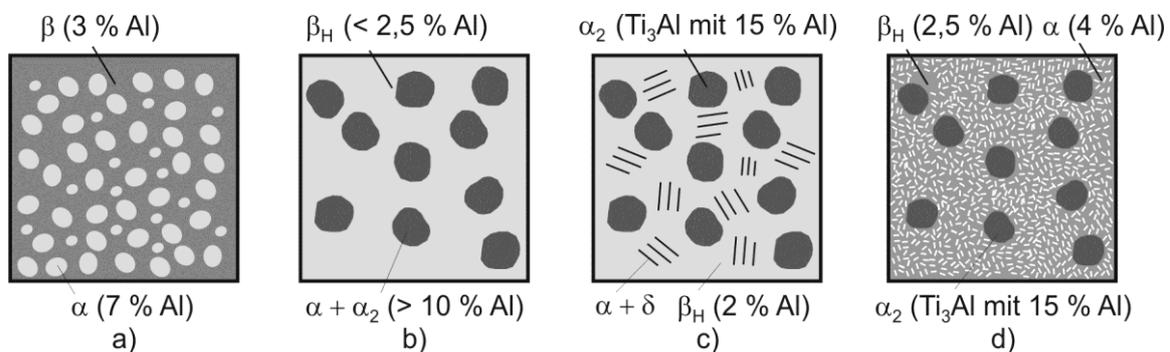


Bild 2.28: Gefügeentwicklung (schematisch) in Titanlegierungen mit mehr als 4,5 Gew.-% Al nach thermohydrogener Behandlung¹⁸⁶: a) $(\alpha+\beta)$ -Ausgangsgefüge, b) nach $(\alpha+\beta)$ -Hydrogenation, c) $(\alpha+\beta)$ -Auslagerung und d) isotherme Dehydrogenation unterhalb von T_β

Bleibt den Legierungselementen zur Etablierung der Gleichgewichtsphasen nicht genug Zeit, bevor der Wasserstoff vollständig ausgetrieben ist, so bilden sich eine Al-reiche α_2 -Phase und eine Al-arme α_s -Phase nebeneinander aus. Die Konsolidierung des Aluminiums kann zu einer vollständigen Bildung der α_s -Phase führen. Wird zur Überführung einer Titanlegierung in den β -Zustand sehr viel Wasserstoff während der Hydrogenation im β -MK gelöst, so kann die β -Phase während der Abkühlung auf RT eutektoid umwandeln. Die anschließende Dehydrogenation führt zur Rücktransformation $\beta \Rightarrow \alpha$ und zur Hydridauflösung. Die Bildung von α_2 -Phase unterbleibt jedoch. Bei niedriger Dehydrogenationstemperatur kann hierbei ein fein disperses $(\alpha+\beta)$ -Gefüge entstehen. Im Anschluss an die β -Hydrogenation kann die eutektoide Umwandlungsreaktion auch während einer Auslagerung unterhalb von T_β erfolgen. In Abhängigkeit von der Auslagertemperatur kann ebenfalls ein hoch disperses nanoskaliertes $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -Gefüge mit einer im Vergleich zur Sub-Transus-Hydrogenation deutlich feineren α_2 -Phase entstehen. Bei genügend hohen Anteilen an Aluminium und β -eutektoiden Legierungselementen können sich die oben beschriebenen Wechselwirkungen in hydrogenierten Titanlegierungen derart überlagern, dass eine diffusionsbedingte Umverteilung aller Legierungselemente zur gleichzeitigen Bildung der Phasen Ti_3Al (α_2 -Phase) und $Ti_x\beta_{eut,y}$ führt.

Niu und *Li*¹⁸⁷ realisierten im Fall der *near- α* -Titanlegierung Ti-6Al-2,8Sn-4Zr-0,5Mo-0,4Si-0,1Y (Ti-600) ein ultrafeines globulares α -Korn durch Anwendung des BTH-Verfahrens mit integrierter dynamischer Rekristallisation (s. **Bild 2.29**). Das Ausgangsgefüge zeigt eine globulare α -Phase und eine Y-reiche Phase zur Erhöhung der Kriechbeständigkeit. Die Gefügeoptimierung erfolgt erneut durch Hydridbildung während der Hydrogenation. Das Aufbrechen der Korngrenzen überführt die globularen α -Körner in eine lamellare Morphologie. Dichte und Größe der Hydride lassen sich über die Hydrogenationsparameter einstellen. Die Hydridbildung erfolgt bevorzugt in Bereichen hoher Gitterfehlordnung, in denen nicht die gleichen Zwangsbedingungen wie im MK vorliegen. Die zur Rekristallisation erforderliche Keimbildung wird durch einen starken Anstieg der Versetzungsdichte infolge Hydridbildung und -wachstum initiiert. Die anschließende Warmumformung führt zur dynamischen Rekristallisation und zu sehr feinen globularen α -Körnern. Ein feines und homogen rekristallisiertes α -Gefüge erfordert eine dichte und gleichmäßige Hydridanordnung. Gleichzeitig darf die Hydridbildung keinerlei Mikrorissbildung auslösen. Die isotherme $(\alpha+\beta)$ -Warmumformung führt zu einer Vervielfachung der α/δ -Phasengrenzen durch Fragmentierung der spröden Hydride und zu einem starken Versetzungsaufstau an diesen während der plastischen Verfor-

mung. Die drastische Erhöhung der Gitterenthalpie im MK stellt die Triebkraft zur dynamischen Rekristallisation bereit, sodass das lamellare ($\alpha+\delta$)–Gefüge in eine gleichmäßige und feine globulare Morphologie überführt wird. Die fein verteilten Hydride wirken dem während der Rekristallisation einsetzenden Wachstum der α –Körner entgegen. Im dritten Prozessschritt erfolgt die Dehydrogenation durch Vakuumentgasung. Infolge Hydridauflösung werden versprödende Wasserstoffeffekte vermieden. Durch Wahl niedriger Entgasungstemperaturen werden sehr feine α –Körner realisiert, indem die mit der Destabilisierung der δ –Phase verbundene Bildung von Leerstellen weitere Rekristallisationsvorgänge begünstigt.

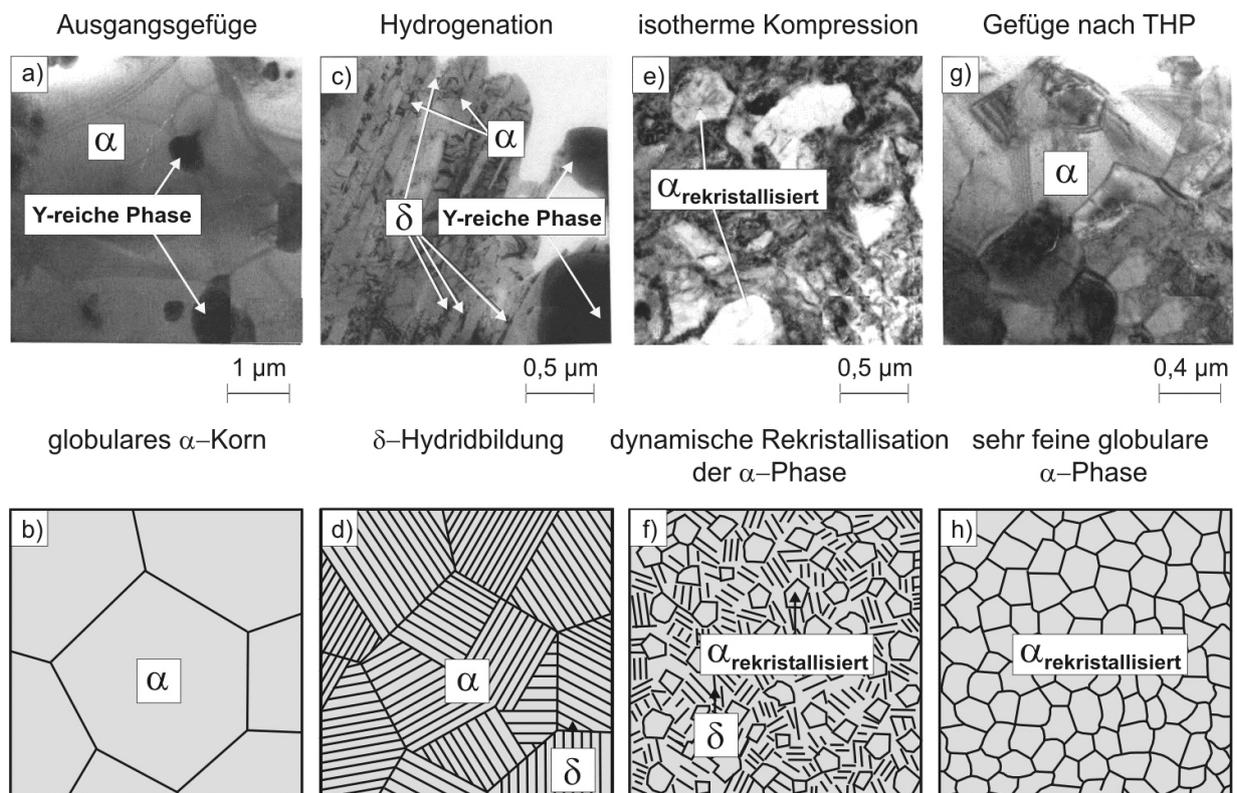


Bild 2.29: THP für die *near-α*–Titanlegierung Ti–600 nach *Niu* und *Li*¹⁸⁷

Die zentrale Rolle von Hydriden zur Erzeugung feinkörniger Gefüge mittels THP wird für ($\alpha+\beta$)–Titanlegierungen bestätigt. Die im α –MK induzierten Verformungen werden mit Zuständen in kaltumgeformten Gefügen verglichen.^{188, 189}

*Zhao et al.*¹⁶⁶ berichten von einer verbesserten Warmumformbarkeit in Ti–6Al–2Sn–3Mo–2Cr–2Nb (TC–21) nach Anwendung des BTH-Verfahrens. Die β –stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs sowie die bei höheren c_H -Werten in Bereichen verstärkter Gitterfehlordnung einsetzende Hydridbildung führen zu einer Verfeinerung der α –Lamellen. Hierbei bestimmt die thermodynamische Triebkraft die Hydridmorphologie. Dominiert die Minimierung über-

schüssiger Gitterenthalpie (beim Hydridwachstum entstehende *Misfit*-Spannung), so bilden sich bei geringen c_H -Werten plattenförmige Hydride. Dominiert hingegen die Herabsetzung der Oberflächenenergie das Hydridwachstum, so bilden sich bei höheren c_H -Werten sphärische Hydride. Unabhängig von der Morphologie kommt es im unmittelbaren Umfeld der Hydride zu einer starken Versetzungsakkumulation. Im Zuge der Dehydrogenation wird die überschüssige Gitterenthalpie abgebaut. Während der Hydridauflösung kommt es zur Leerstellenbildung. Die Wechselwirkung zwischen den bei der Hydrogenation gebildeten Versetzungen und den während der Dehydrogenation geschaffenen Leerstellen liefert die treibende Kraft für die Gefügerekristallisation. Die TEM-Aufnahmen in den **Bildern 2.30a** und **b** zeigen, dass die Fragmentierung der α -Lamellen einerseits hydridinduziert ($\alpha \Rightarrow \delta$) an Phasen- und Korngrenzen verläuft, aber andererseits auch von innen heraus durch die Phasenumwandlung $\alpha \Rightarrow \beta$ stattzufinden scheint.¹⁶⁶

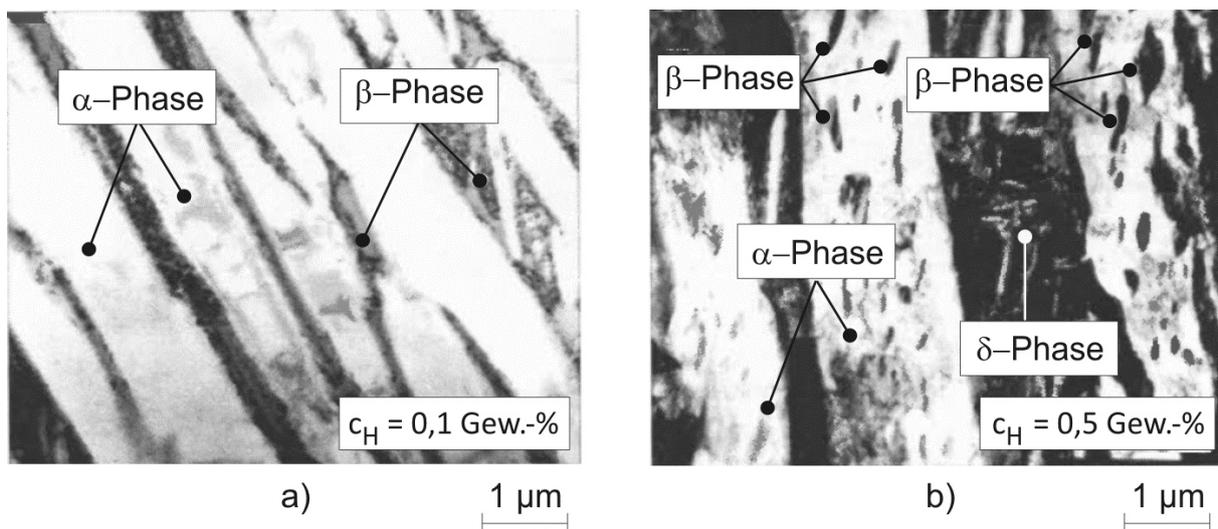


Bild 2.30: Hydridinduzierte α -Fragmentierung in TC-21 in der TEM-Darstellung¹⁶⁶

Die thermohydrogene Behandlung der stabilen β -Titanlegierung Ti-40 führt bereits bei relativ geringen Wasserstoffkonzentrationen zur Hydridbildung an β -Korngrenzen. Mit Zunahme von c_H scheiden sich die Hydride diffusionsbedingt mehr und mehr auch in Bereichen erhöhter Gitterenthalpie innerhalb der β -Körner aus (s. **Bild 2.31a**). Ab $c_H \geq 0,5$ Gew.-% wird ein Wechsel hin zu einer globularen Hydridmorphologie festgestellt (s. **Bilder 2.31b** und **c**). Die hierdurch hervorgerufene Umverteilung der Legierungselemente führt zu einer Anhäufung der β -Stabilisatoren innerhalb der Hydridphase. Für die hydridinduzierte Rekristallisation der

β -Körner während der Hydrogenation bzw. der anschließenden Dehydrogenation reichen die im β -MK hervorgerufenen Volumeneffekte jedoch nicht aus.¹⁶⁶

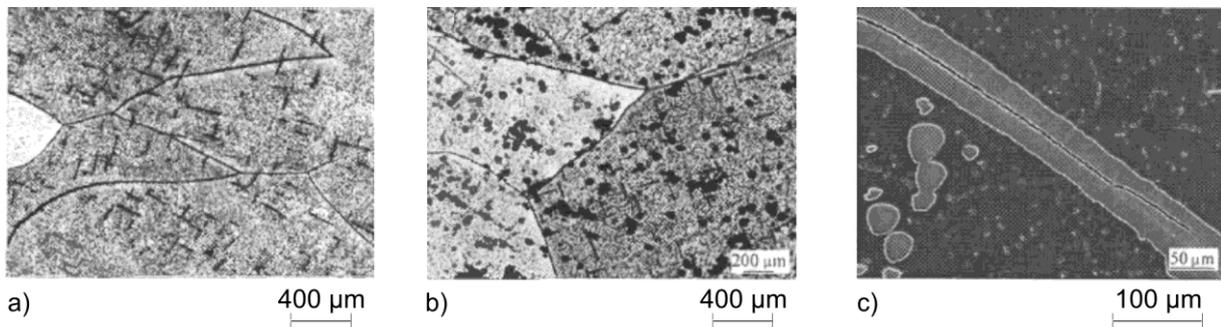


Bild 2.31: Hydridbildung im Mischkristall der β -Titanlegierung Ti-40 bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen nach Zhao et al.¹⁶⁶: a) Hydridnadeln bei $c_H \geq 0,3$ Gew.-%, b) und c) globulare und nadelförmige Hydride ab $c_H \geq 0,5$ Gew.-%

Murzinova et al.^{170, 171} untersuchten den Einfluss von Wasserstoff auf die dynamische Rekristallisation in Reintitan und in einer *near- α* -Titanlegierung. Die lamellaren Ausgangsgefüge beider Legierungen werden durch Warmumformung verfeinert, wobei der Wasserstoff die mechanischen Eigenschaften unterschiedlich beeinflusst. Beim Reintitan führt die wasserstoffbedingte Reduktion der Umformtemperaturen zu einem feineren α -Korn und zu einem Anstieg des rekristallisierten Gefügeanteils. Die Zunahme der Missorientierung zwischen benachbarten α -Körnern wird auf die wasserstoffinduzierte Bildung von Rekristallisationskeimen an denjenigen Stellen zurückgeführt, wo es während des Aufheizens auf Umformtemperatur zur Hydridauflösung kommt. Während der Warmumformung kommt es zunehmend zu einem Abfall der Fließspannung σ_F . Auch die Verformungsverfestigungsrate $\dot{\sigma}(\epsilon)$ wird reduziert. Dieses gemäß *Hall-Petch*-Beziehung widersprüchliche Verhalten wird unter anderem mit einer durch den im α -MK gelösten Wasserstoff hervorgerufenen Erhöhung der Versetzungsmobilität während der Warmumformung erklärt.

Bei der untersuchten *near- α* -Titanlegierung führt das Zulegieren von Wasserstoff kaum zu einem Abfall der Fließspannung, da durch das Aluminium die Wasserstofflöslichkeit im α -MK erhöht und so die Hydridbildung unterdrückt wird. Ein Wasserstoffeinfluss auf die rekristallisierte α -Korngröße wurde nicht nachgewiesen. Es wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoffeinfluss auf die Versetzungsmobilität und die Wechselwirkung zwischen Versetzungen infolge des Legierungselements Aluminium abnimmt.

Im Fall der $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierung Ti-6,5Al-3,5Mo-1,7Zr (VT-9) wird die Warmfestigkeit durch THP bis zu einer Temperatur von 550 °C erhöht.¹⁷⁰ Hierbei führt eine wasserstoffinduzierte Umverteilung des Aluminiums zur Bildung von α_2 -Phase. Durch interkristalline Ausscheidung feiner Ti_3Al -Partikel wird eine Kornvergrößerung im Gegensatz zur gewöhnlichen Wärmebehandlung bei erhöhter Temperatur vermieden. Die **Bilder 2.32a bis d** zeigen die in VT-9 thermohydrogen erzielten Gefügemodifikationen in Form feiner α -Lamellen.¹⁷⁰

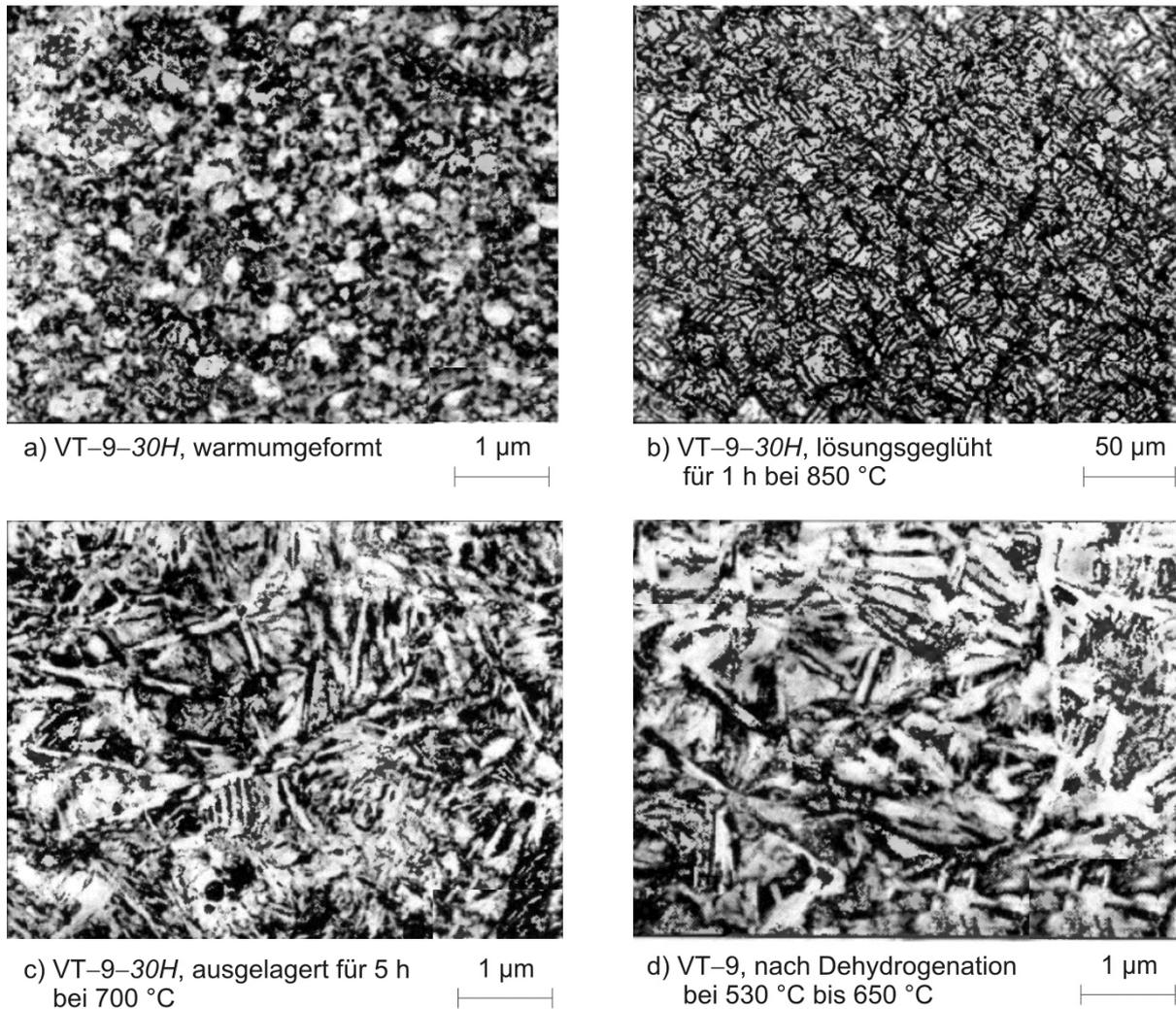


Bild 2.32: a) VT-9-30H nach einer Warmumformung bei 680 °C, b) Homogenisierung für 1 h bei 850 °C, c) Auslagerung für 5 h bei 700 °C, d) Dehydrogenation bei 530 °C \Rightarrow 650 °C

Im ersten Prozessschritt erfolgt die Hydrogenation der Proben (VT-9-30H) mit Absenkung der Phasenübergangstemperatur um 220 °C. Dann wird die Titanlegierung oberhalb von $T_{\beta}(H)$ homogenisiert. Die anschließende Warmumformung unterhalb von $T_{\beta}(H)$ erzeugt ein feines globulares α -Korn. Durch eine β -Glühung vergrößert das Matrixgefüge und die Wasserabschreckung führt zur Bildung von α'' -Zwillingen. Das nachfolgende Auslagern unter-

halb von $T_{\beta}(\text{H})$ führt zu einer eutektoiden Umwandlung der β -Phase (β_{H}) und zur Transformation der α' -Phase zu Ti_3Al . Bei höheren Auslagertemperaturen entsteht ein Korbgeflechtgefüge aus den Phasen α , β und α_2 . Bei niedrigen Auslagertemperaturen folgt Hydridbildung. Der THP wird durch eine Dehydrogenation bei ansteigender Temperatur ($530\text{ °C} \Rightarrow 650\text{ °C}$) abgeschlossen, wodurch es sukzessive zur Rücktransformation der modifizierten β -Phase $\beta_{\text{H}} \Rightarrow \alpha$ kommt. Durch die anfänglich niedrige Dehydrogenationstemperatur scheiden sich feine α -Lamellen aus. Ebenso wird eine hohe Defektdichte im Kristallgitter konserviert. Bei Erhöhung der Dehydrogenationstemperatur scheidet sich eine aluminiumarme α -Phase aus.

Wang und *Sun*¹⁸⁹ berichten von einer Festigkeits- und Duktilitätssteigerung in Ti-64 durch innovative THP-Varianten. Bei Prozess I führt die direkte Dehydrogenation des mit Wasserstoff beaufschlagten und warmumgeformten Ausgangsgefüges zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung um 22 % bzw. 41,8 %. Bei Prozess II wird das Ausgangsgefüge vor der Dehydrogenation β -geglüht und unterhalb von $T_{\beta}(\text{H})$ ausgelagert, wodurch R_m bei gleichzeitiger Verdoppelung der Bruchdehnung um 10,5 % ansteigt. Beide Prozesse überführen das Korbgeflechtgefüge in eine feine globulare ($\alpha+\beta$)-Morphologie. Die höhere Festigkeit bei THP-Variante I wird auf eine im MK verbliebene Verformungsverfestigung zurückgeführt. THP-Variante II resultiert hingegen in einem vollends rekristallisierten Gefüge. Beide THP verbessern die Warmumformbarkeit durch Absenkung der Fließspannung im hydrogenierten Zustand. Die bei der Phasenumwandlung $\beta_{\text{H}} \Rightarrow \delta$ auftretende Volumenexpansion wird auf 18,3 % beziffert. Gleichzeitig wird von einer starken Versetzungsakkumulation im umgebenden β -MK berichtet. Während der Dehydrogenation werden die Voraussetzungen zur Rekristallisation geschaffen, indem Hydride aufgelöst und Leerstellen gebildet werden. **Bild 2.33** zeigt ein feines globulares ($\alpha+\beta$)-Gefüge am Ende der THP-Variante II.¹⁸⁹

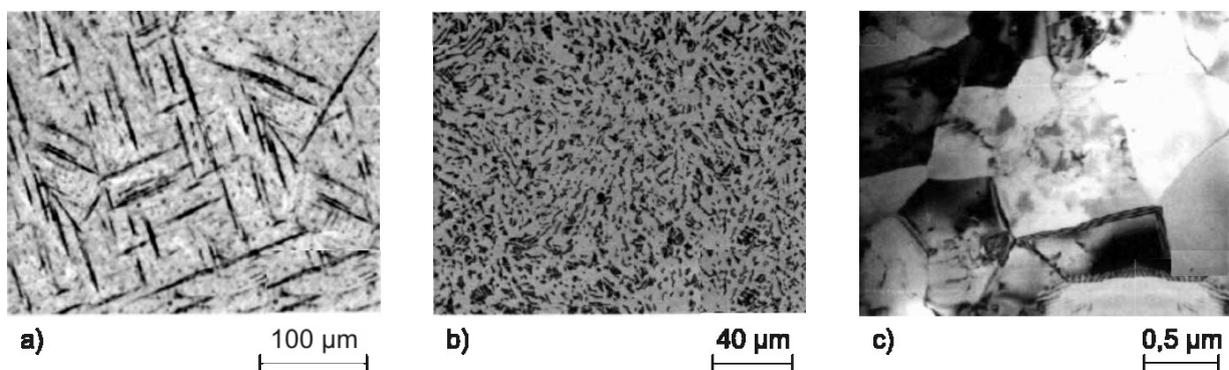


Bild 2.33: THP-Variante II nach *Wang* und *Sun*¹⁸⁹ für Ti-64: a) Umwandlung $\beta \Rightarrow \alpha'$ nach dem Lösungsglühen, b) und c) vollständig rekristallisiertes ($\alpha+\beta$)-Gefüge am Prozessende

3 Werkstoffauswahl und experimentelle Vorgehensweise

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die in **Kapitel 2** vorgestellten THP-Konzepte reflektiert und mit dem Ziel einer Verbesserung der quasi-statischen und zyklischen Festigkeitseigenschaften auf metastabile β -Titanlegierungen angewandt. Dies sollte durch optimierte Mikrostrukturzustände erzielt werden, die außerhalb der Reichweite herkömmlicher Wärmebehandlungen liegen. Zur Evaluierung der ausgearbeiteten THP dient ein Vergleich der mechanischen Kennwerte nach technischer und nach thermohydrogener Behandlung.

Ein klassischer dreistufiger THP eröffnet im zweiten Prozessschritt die Möglichkeit, ein Lösungsglügen bei abgesenkter Temperatur im modifizierten β -Gebiet (β_H) durchzuführen, wodurch ein feines β -Korn gewahrt wird. Um den Vorteil einer optimierten Feinkornhärtung nutzen zu können, bedarf es an dieser Stelle einer β -Titanlegierung, welche technisch im einphasigen β -Zustand lösungsgeglüht wird. Weiterhin lassen sich die Festigkeitseigenschaften metastabiler β -Titanlegierungen während der Auslagerung durch Erhöhung des Ausscheidungsdrucks für die α_S -Phase verbessern, falls ein vorheriges Lösungsglügen im Zweiphasengebiet die vorhandene α -Phase ohne einsetzende Vergrößerung des β -Korns reduziert.

Mit dem Ziel einer optimierten Feinkorn- bzw. Ausscheidungshärtung liegen der THP-Entwicklung zwei β -Titanlegierungen zugrunde, die sich hinsichtlich ihres β -Stabilisierungsgrades deutlich voneinander unterscheiden. Im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 sollte der Vorteil eines moderaten β -Kornwachstums durch die wasserstoffbedingte Absenkung der Lösungsglüh-temperatur zur Festigkeitssteigerung genutzt werden. Im Fall der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 sollte der THP zu einer Festigkeitserhöhung infolge eines gesteigerten Ausscheidungsdrucks für die α_S -Phase führen.

Bild 3.1 lässt erkennen, dass ein Großteil der experimentellen Tätigkeiten im Vorfeld der eigentlichen thermohydrogenen Behandlungsschritte erfolgen muss. Die während dieser Voruntersuchungen festgelegten spezifischen Prozessparameter gewährleisten die Realisierbarkeit der angestrebten Gefügemodifikationen mittels thermohydrogener Behandlung. Die Festlegung der Prozessparameter erfolgt dabei auf Basis stetig begleitender Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss auf die stabilen und metastabilen Phasen sowie auf die Kinetik der Phasenumwandlungsreaktionen. Einen weiteren wesentlichen Bestandteil der Voruntersuchungen bildet die Entwicklung und Anwendung technologisch realisierbarer und hinsichtlich der Wasserstoffabsorption effektiver Katalysatorschichten zur Verbesserung der Wasserstoffaufnahme an den Oberflächen der untersuchten β -Titansubstrate.

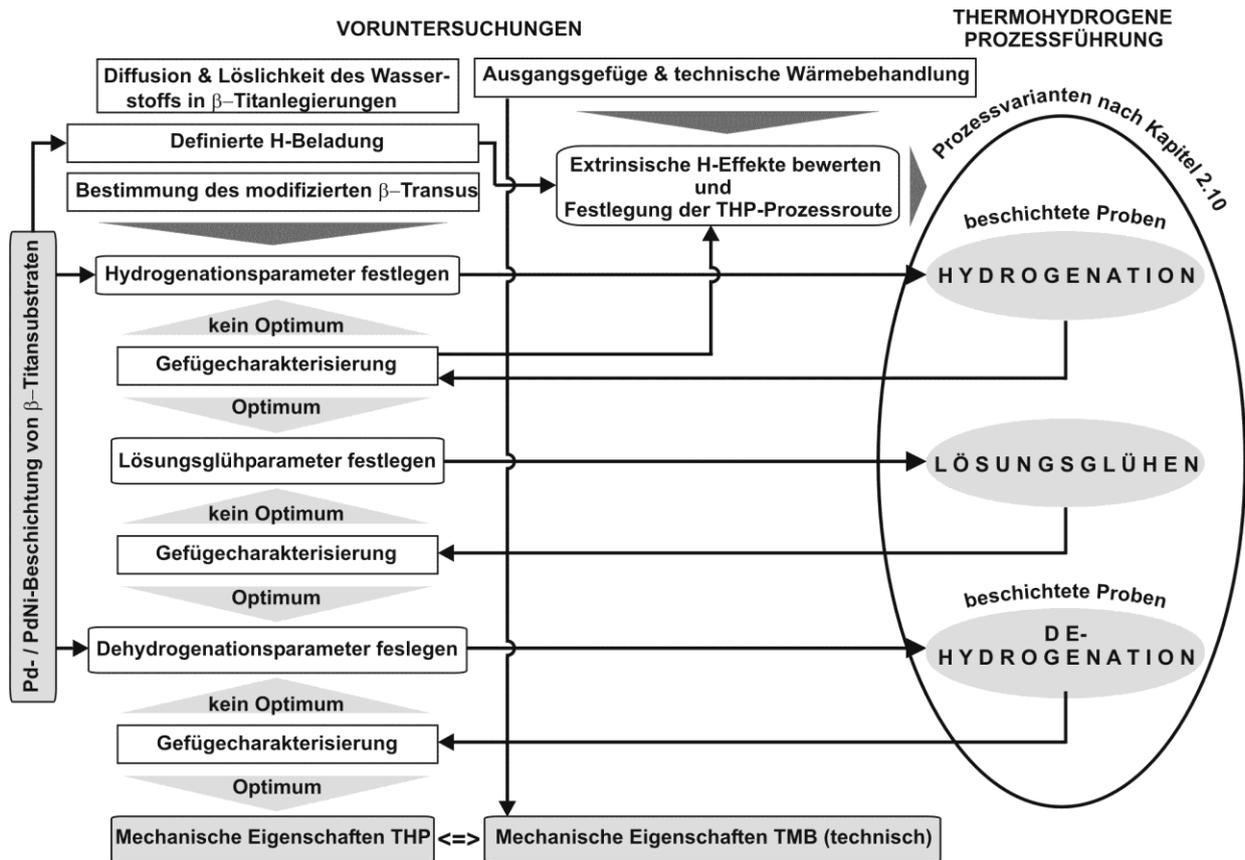


Bild 3.1: Arbeitsschritte bei der thermohydrogenen Behandlung (schematisch)

3.1 Die hochstabilisierte β-Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

Die hochstabilisierte β-Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr ($Mo_{\text{Äq}} = 16$) wurde von *Reactive Metals Inc.* (RMI) Mitte der 60er Jahre entwickelt. Die Stabilisierung der Hochtemperaturphase erfolgt eutektoid durch Cr und isomorph sowohl über V als auch Mo. Der β-Transus von Ti-38644 wird zu $732\text{ °C} \pm 14\text{ °C}$ angegeben.^{154, 190} Durch β-Glügen bei $788\text{ °C} \leq T_{\text{LG}} \leq 927\text{ °C}$ wird eine außerordentlich hohe Duktilität erreicht. Durch feindisperses Ausscheiden der α_S -Phase während der anschließenden Auslagerung werden jedoch Festigkeiten von mehr als 1380 MPa realisiert. Über die Variation von Auslagertemperatur ($454\text{ °C} \leq T_{\text{A}} \leq 595\text{ °C}$) und Auslagerdauer ($4\text{ h} \leq t_{\text{A}} \leq 28\text{ h}$) kann das Verhältnis von Festigkeit zu Duktilität weitläufig eingestellt werden. Die langen Auslagerzeiten ergeben sich aus dem hohen β-Stabilisierungsgrad der Legierung. Das ZTU-Diagramm gemäß **Bild 3.2** verdeutlicht, dass eine Kaltumformung die Kinetik der Phasenumwandlungsreaktion $\beta' \Rightarrow \alpha_S$ beschleunigt.¹⁵⁴ Ein β-Glügen kann zur Rekristallisation des Matrixgefüges führen, welches durch Silizidbildung an den β-Korngrenzen vergleichsweise langsam vergrößert. Die gute

Kaltumformbarkeit von Ti-38644 resultiert aus dem bei RT hohen β -Phasenanteil. Typische Produktformen sind Schmiedeblocke, gewalztes Stangenhalbzug und gezogene Drähte, welche zu hochfesten Verbindungs- und Strukturelementen sowie zu Federn im Luftfahrtbereich weiterverarbeitet werden. Weitere Anwendungen ergeben sich im Bereich der Petrochemie. Der Marktanteil von Ti-38644 liegt weit unter 1 % aller eingesetzten Titanwerkstoffe.^{154, 190}

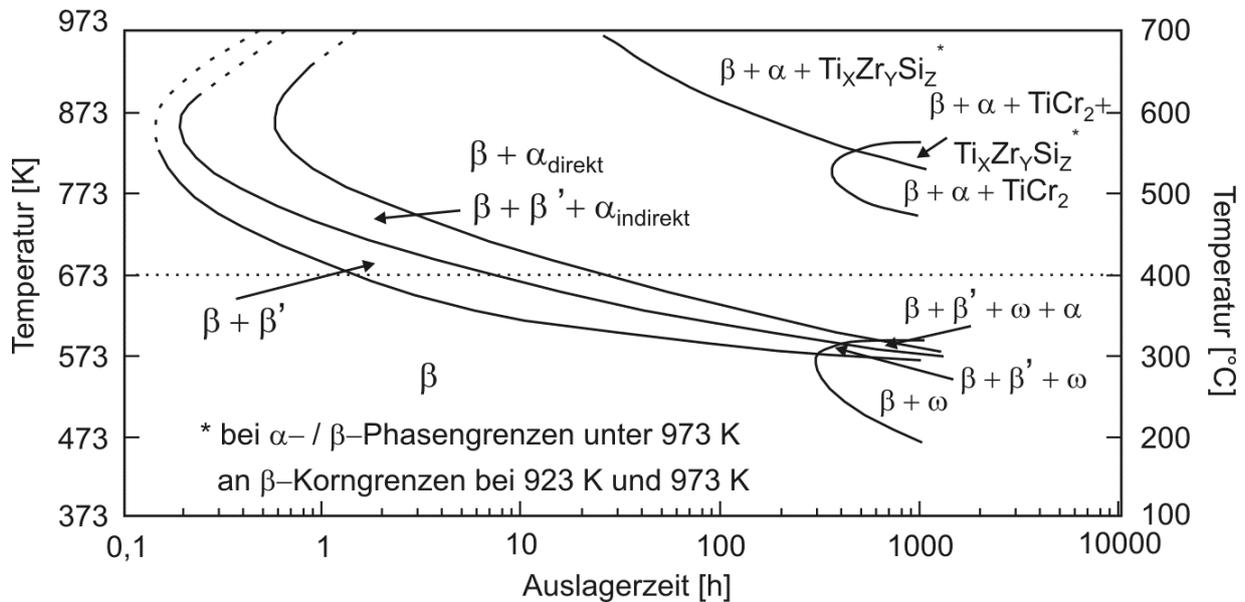


Bild 3.2: ZTU-Diagramm für Beta-C™ (Ti-38644) nach β -Glühen und Auslagerung¹⁵⁴

3.2 Die hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al

Die hochfeste β -Titanlegierung TIMETAL® 10V-2Fe-3Al (Ti-1023) wurde im Jahr 1971 von der TIMET Metals Cooperation entwickelt. Die β -Stabilisierung ($M_o_{\ddot{a}q} = 9,5$) erfolgt isomorph über V und eutektoid über Fe. Der β -Transus wird gewöhnlich zu 800 °C angegeben.^{154, 191} Nach der technischen Wärmebehandlung (s. **Bild 2.14**) besteht das Gefüge aus globularer α_p -Phase, welche zur Steigerung der Duktilität beiträgt, sowie aus innerhalb der β -Matrix ausgeschiedenen α_s -Nadeln, welche die Festigkeit steigern.¹⁵⁴ Eine bimodale Morphologie der α_p -Phase ergibt sich durch zusätzliche Ausscheidung von α_p -Platten in unvollständig rekristallisierten Körnern. Diese erhöhet die Bruchzähigkeit der *near- β* -Titanlegierung. Hohe Umformgrade und -temperaturen begünstigen die dynamische Rekristallisation der β -Phase. Mit zunehmendem Volumenanteil an α_p -Phase wird die β -Rekristallisation mehr und mehr unterdrückt. In Schmiedeteilen aus Ti-1023 werden kleine β -Korngrößen und eine fragmentierte α_{KG} -Phase durch eine Mehrfachumformung ober- und dann unterhalb von

T_β realisiert. Die Anpassung des Volumenanteils an α_p -Phase erfolgt über ein Lösungsglühn für mindestens 30 Minuten etwa $28^\circ\text{C} - 56^\circ\text{C}$ unterhalb von T_β . Eine in der Regel achtstündige Auslagerung bei $482^\circ\text{C} \leq T_A \leq 593^\circ\text{C}$ führt zu einer derart feinen Ausscheidung der festigkeitssteigernden α_s -Phase, dass sich sehr hohe Festigkeiten auch noch bei einem Volumenanteil von 25 % an α_p -Phase realisieren lassen. **Bild 2.16a** zeigt jedoch, dass die Optimierung der Streckgrenze durch Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase (0 % an α_p -Phase) nicht unbedingt zur gleichzeitigen Optimierung der Dauerfestigkeit führt, da sich bei Unterschreiten von T_β ebenfalls massiv die α_{KG} -Phase bilden kann. Die während des Abkühlens von T_{LG} in Ti-1023 gebildete athermische ω -Phase (ω_{ath}) beeinflusst das Aushärtungsverhalten der *near- β* -Titanlegierung, indem die Bildung der isothermen ω -Phase (ω_{iso}) unterstützt wird.¹⁹² Diese entsteht während der Auslagerung bei $T_A \leq 450^\circ\text{C}$ in ellipsoidaler oder kubischer Form. Die α_s -Phase bildet sich oberhalb des Stabilitätsbereiches der ω_{iso} -Phase. Eine spannungsinduziert gebildete orthorombische α'' -Phase bewirkt einen Abfall der Streckgrenze. Durch Mikrosegregation des Eisens kann es ebenfalls zur Bildung von ausscheidungsfreien Zonen (engl. *beta-flecks*) kommen. **Bild 3.3** zeigt das Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Verhalten (ZTU-Verhalten) der *near- β* -Titanlegierung Ti-1023 gemäß den Ausführungen von *Boyer et al.*¹⁵⁴ bzw. *Duerig et al.*¹⁹²

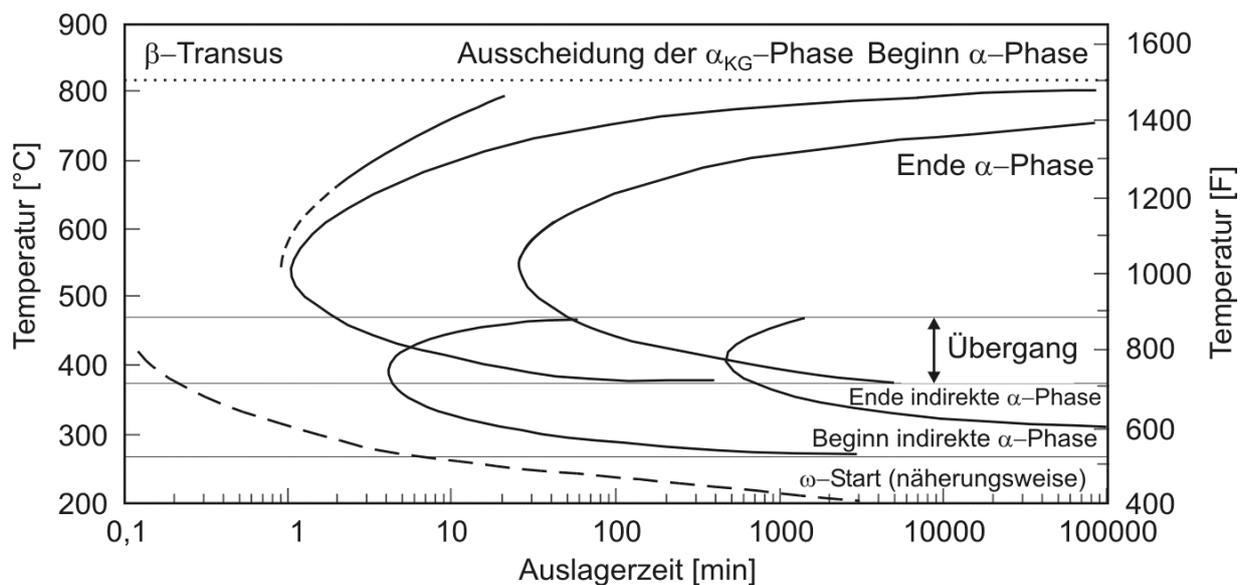


Bild 3.3: ZTU-Diagramm für TIMETAL® 10V-2Fe-3Al nach *Duerig et al.*¹⁹²

Die *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 vereint die Vorteile metastabiler β -Titanlegierungen mit den Charakteristika der ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen. Sie eignet sich hervorragend für das (Gesenk-)schmieden und ermöglicht hohe Durchhärteiefen. Gegenüber den ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen überzeugt Ti-1023 mit einer besseren Zähigkeit bei vergleichbarer Streckgrenze. Eine Vielzahl von Anwendungen für die *near*- β -Titanlegierung findet sich im Luftfahrtbereich. Gängige Produktformen sind Stangen, Platten oder Schmiedestücke.¹⁵⁴

3.3 Experimentelle Vorgehensweise

Die Vorgehensweise bei der thermohydrogenen Behandlung metastabiler β -Titanlegierungen orientierte sich zu Beginn an der in **Bild 3.1** skizzierten Versuchsmatrix. Im weiteren Verlauf der Arbeiten zeigte sich jedoch, dass sich die Mechanismen der Feinkorn- bzw. Ausscheidungshärtung durch die ursprünglich vorgesehene Dreistufenstrategie nicht wie geplant auf die beiden β -Titanlegierungssysteme Ti-38644 und Ti-1023 anwenden lassen.

Zur Realisierung zielführender THP-Strategien wurde im Rahmen der technischen Wärmebehandlung der Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften der beiden β -Titanlegierungen genau untersucht. Weitere Voruntersuchungen galten der Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe und dem Einfluss der Oberfläche auf die Wasserstoffsorption. Hierauf aufbauend erfolgte die Bestimmung des Wasserstoffeinflusses auf die Stabilität der β -Phase $T_{\beta}(H)$. Zusätzlich konnten weitere Phasengrenzlinien im jeweiligen Zustandsdiagramm identifiziert werden, deren Kenntnis für die Realisierung der zur Eigenschaftsoptimierung erforderlichen Gefügemodifikationen Voraussetzung ist. Die systematische quantitative Beschreibung der Wasserstoffdiffusion ermöglichte eine numerische Simulation einer diffusionsgesteuerten idealen Wasserstoffaufnahme / -abgabe für unterschiedliche Probengeometrien. Die Simulationsergebnisse dienten gemeinsam mit der volumetrischen Beschreibung der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme gemäß **Bild 2.18** der Abschätzung erforderlicher Zeiten für eine vollständige De-(Hydrogenation) der Titanproben. Die Realisierung festhaftender und hinsichtlich der Wasserstoffdissoziation katalytisch wirksamer Pd- bzw. PdNi-Schichten ermöglichte die praktikable Wasserstoffaufnahme/-abgabe bei Temperaturen unterhalb der Stabilitätsgrenze der Titanoberflächenpassivierung.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen befähigten zur Anpassung der einzelnen thermohydrogenen Behandlungsschritte an die Bedürfnisse der metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 im Hinblick auf die Verbesserung ausgewählter mechanischer Kennwerte. Die thermohydrogen erzielten Gefügemodifikationen wurden dokumentiert und in Be-

zug auf die weitere Prozessgestaltung interpretiert. Die konzipierten THP wurden anhand der realisierten Gefügestände und über einen Vergleich der mechanisch-technologischen Eigenschaften abschließend bewertet. Für die Gefügeuntersuchungen kamen primär die Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zum Einsatz. Die Röntgendiffraktometrie diente in Einzelfällen als komplementäre Analysemethode z. B. zum Nachweis von wasserstoffinduzierten Phasen. Die mechanisch-technologischen Untersuchungen adressierten die monotone und die zyklische Festigkeit als auch das Ausbreitungsverhalten langer Risse in den technisch und thermohydrogen behandelten β -Titanlegierungen. Am Mikroschliff durchgeführte Härtemessungen dienten einer Vorabbeurteilung der durch Wasserstoff hervorgerufenen intrinsischen und extrinsischen Effekte als auch der Festlegung optimaler (thermohydrogener) Prozessparameter. Im Folgenden werden die zur thermohydrogenen Behandlung metastabiler β -Titanlegierungen angewandten Untersuchungsmethoden ausführlich vorgestellt.

3.3.1 Mikrostrukturuntersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Gefügeuntersuchungen bildeten einen wesentlichen Schwerpunkt der experimentellen Tätigkeiten und dienten in erster Linie der Beschreibung der durch Wasserstoff hervorgerufenen Mikrostrukturmodifikationen und zur Bewertung derselben im Hinblick auf die angestrebte Verbesserung ausgewählter Werkstoffkennwerte. Zu diesem Zweck wurden in einem ersten Schritt zylindrische Proben durch Funkenerosion aus den zur Verfügung gestellten Halbzeugen gewonnen. Im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 wurde auf ca. 10 m stranggepresstes Stangenhalbzeug zurückgegriffen. Die Legierungsherstellung erfolgte durch die GFE Metalle und Materialien GmbH in Nürnberg. Die Warmumformung des Gussblocks an einen Zieldurchmesser von 30 mm erfolgte bei Special Metals Ltd. (UK). Das Stangenhalbzeug wies bei Anlieferung die für stranggepresstes Titan typische Glasschmierung auf. Die *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 wurde als Schmiedeblock ($\varnothing \times h = 280 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) von der Fa. Otto Fuchs KG in Meinerzhagen zur Verfügung gestellt.* Die durch Erodieren auf den Probenoberflächen erzeugten Oxidschichten wurden durch chemisches Beizen in einer Lösung aus 70 % HNO_3 , 10 % HF und 20 % H_2O (dest.) entfernt.† Dann erfolgte die Ultraschallreinigung der Proben in Ethanol.

* Mein persönlicher Dank gilt Herrn Dr. Becker und Herrn Dr. Terlinde von der Fa. Otto Fuchs KG in Meinerzhagen für die kostenlose Bereitstellung des Ti-10V-2Fe-3Al Schmiedematerials.

† Mein persönlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Kurze von der Fa. AHC Oberflächentechnik GmbH für die unentgeltliche Bereitstellung der Beizlösung.

Erforderten die Untersuchungen ein weiteres Portionieren der Zylinderproben, so kam hierzu eine Trennmaschine Cuto I der Fa. Bühler GmbH zum Einsatz. Die Mikroschliffpräparation sah die randspaltfreie Warmeinbettung bei einem Druck p von 70 bar und einer Temperatur von 150 °C für eine Dauer von 16 min in einer Einbettpresse OPAL 450 der Fa. ATM GmbH vor. Anschließend wurden die Proben mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 1200 nassgeschliffen und mit kolloidaler Siliziumoxid Poliersuspension (OPS) der Korngröße 0,04 μm endpoliert. Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1 : 9 können unter Nutzung des differentiellen Interferenzkontrasts (DIK) Gefügeanteile im Auflichtmikroskop am noch nicht geätzten Schliff sichtbar gemacht werden. Auch im Rasterelektronenmikroskop lässt sich das Gefüge auf diese Weise gut im Rückstreuелеktronenkontrast (engl.: BSE) darstellen.

Das Schleifen und Polieren erfolgte bei moderaten Drehzahlen $< 300 \text{ min}^{-1}$ in einem Rotopol-2 Poliersystem der Fa. Struers GmbH. Um die Bildung plastischer Scheingefüge zu vermeiden, wurden die für Titan empfohlenen Anpresskräfte von maximal 35 N nicht überschritten.¹⁹³ Je nach Körnung betrug die Schleifdauer 2 min bis 4 min gefolgt von einer bis zu 30 min dauernden Endpolitur. Einzelne Proben wurden mehrere Stunden in einer VibroMet 2 Poliereinrichtung der Fa. Buehler GmbH vibrationspoliert. Zur Gefügekontrastierung kamen je nach α - und β -Phasenanteil unterschiedlich starke Ätzlösungen nach *Kroll* zum Einsatz, deren Zusammensetzungen nach den Vorgaben von *Petzow*¹⁹⁴ wie folgt gewählt wurden:

hoher Volumenanteil an α -Phase

⇒ 100 ml H₂O (destl.)

⇒ 4 ml HNO₃ (65%ig)

⇒ 2 ml HF (35%ig)

hoher Volumenanteil an β -Phase

⇒ 100 ml H₂O (destl.)

⇒ 10 ml HNO₃ (65%ig)

⇒ 6 ml HF (40%ig)

Die Ätzdauer betrug je nach Volumenanteil der α -Phase wenige Sekunden bis hin zu einer Minute, wobei mit zunehmender Stärke der Ätzlösung und Zunahme der Ätzdauer die Gefahr der Artefaktbildung auf den Probenoberflächen deutlich ansteigt. Aus diesem Grund wurden Proben mit hohem Volumenanteil an β -Phase mehrfach in kurzen Intervallen geätzt. Nach dem Tauchätzen wurden die Proben sofort mit Ethanol gereinigt und zur Vermeidung von Schlieren unter Heißluft verzögerungsfrei getrocknet.

Im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 ließ sich die β -Korngröße gut metallographisch mit Hilfe eines Auflichtmikroskops Axioskop 2 der Fa. Carl Zeiss AG unter Nutzung der Software AxioVision Version 4.8 ermitteln. Nach DIN EN ISO 643 kam hierzu das Linienschnittverfahren zum Einsatz.¹⁹⁵ Kleine β -Körner, Ätzartefakte und ungleich angegriffene β -Korngrenzen erschweren die lichtmikroskopische Bestimmung der Korngröße.

Zudem werden Kleinwinkelkorngrenzen mit niedriger Grenzflächenenthalpie vom Ätzmittel nur schwach angegriffen.¹⁹⁶ Daher erfolgte die Korngrößenbestimmung zusätzlich durch Messung der Kristallorientierung in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs XL 30 der Fa. FEITM mit LaB₆-Kathode unter Nutzung eines EBSD-Systems (*Electron Backscatter Diffraction*) und einer OIMTM-Bildauswertesoftware (*Orientation Imaging Microscopy*) TSL OIM-Analysis 5.2 der Fa. EDAX Inc.. Durch das Abrastern einer definierten Probenoberfläche bei gleichzeitigem Verfahren des Probestisches (Combo-Scan) erfolgen Orientierungsmessungen über einen weit ausgedehnten Oberflächenbereich, was sich insbesondere bei dem groben β -Gefüge der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 mit Blick auf eine repräsentative Aussage zur Korngröße als sinnvoll erwies. Treffen die Primärelektronen beim Abrastern auf die Ebenen des Kristallgitters, so entsteht ein Beugungsmuster (sog. *Kikuchi*-Pattern), welches sämtliche Winkelrelationen der Kristallstruktur und somit auch die Kristallsymmetrie beinhaltet. Die *Kikuchi*-Linien werden mittels Phosphorschirm abgebildet. Für die softwarebasierte Auswertung des mittleren Korndurchmessers \bar{d}_K wurde eine Missorientierung von $\geq 2^\circ$ zwischen zwei benachbarten Körnern festgelegt.¹⁹⁶ **Bild 3.4** zeigt die Anwendung des EBSD-Systems zur β -Korngrößenbestimmung an Ti-38644 im Lieferzustand. Dargestellt sind zwei Messverläufe (Scans 1 und 2).

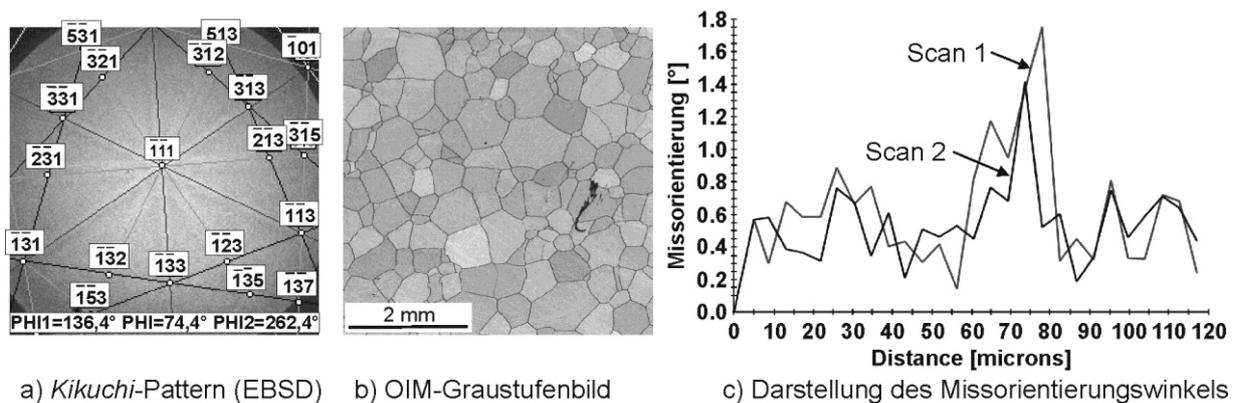


Bild 3.4: Bestimmung der β -Korngröße in Ti-38644 mittels EBSD-System: a) *Kikuchi*-Linien, b) Graustufendarstellung des Gefüges, c) Missorientierung während des Abrasterns

An endpolierten Proben der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 wurden die globularen und plattenförmigen α_p -Phasenanteile durch eine kombinierte licht- und rasterelektronenmikroskopische Auswertung bestimmt, wie **Bild 3.5** für den ($\alpha+\beta$)-lösungsgeglühten Zustand veranschaulicht. Voraussetzung hierzu ist die eindeutige Abgrenzung der auszuwertenden Phasenanteile über die Graustufendarstellung (Schwellenwerte) mittels Lichtmikroskopsoftware.

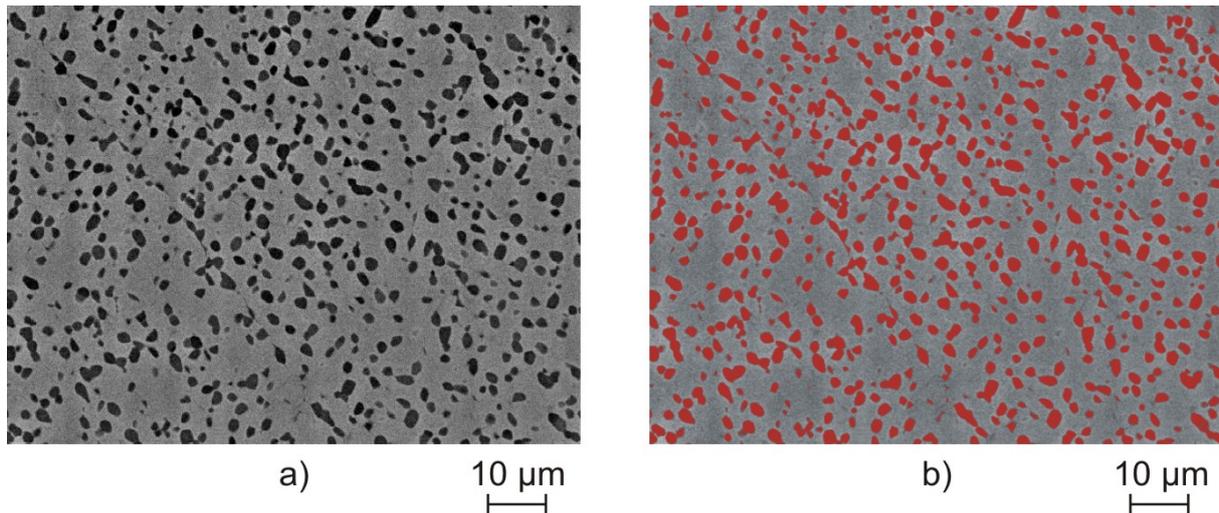


Bild 3.5: Bestimmung der α -Phasenanteile in lösungsgeglühtem Ti-1023: a) REM-Bild (BSE), b) farblich kontrastierte globulare α_p -Phase nach Auswertung mit Lichtmikroskop

Ein im Rasterelektronenmikroskop integriertes EDX-System (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) der Fa. EDAX Inc. zur Röntgenmikroanalyse ermöglicht die semiquantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Phasen und erlaubt Aussagen zu der Verteilung der chemischen Elemente (*Element-Mapping*). Aufgrund der hohen Tiefenschärfe erfolgten Bruchflächenuntersuchungen (Fraktographie) im REM im Sekundärelektronen-(SE) bzw. Topographiekontrast, um auf diese Weise Aussagen zum Bruchverhalten unter quasi-statischer oder zyklischer Last zu erhalten.

3.3.2 Mechanisch-technologische Untersuchungen

Die Ermittlung mechanischer Kennwerte bildete neben den Gefügeuntersuchungen einen weiteren wichtigen Methodenkomplex für die thermohydrogene Behandlung metastabiler β -Titanlegierungen. Mit zunehmendem Verständnis des Mikrostruktureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften und der durch Wasserstoff realisierbaren Gefügemodifikationen galt es für jede der beiden untersuchten β -Titanlegierungen zu entscheiden, ob die thermohydrogene Behandlung eher auf eine Erhöhung der Dauerfestigkeit oder auf eine Anhebung des Rissausbreitungswiderstandes abzielen soll.

- Härteprüfung

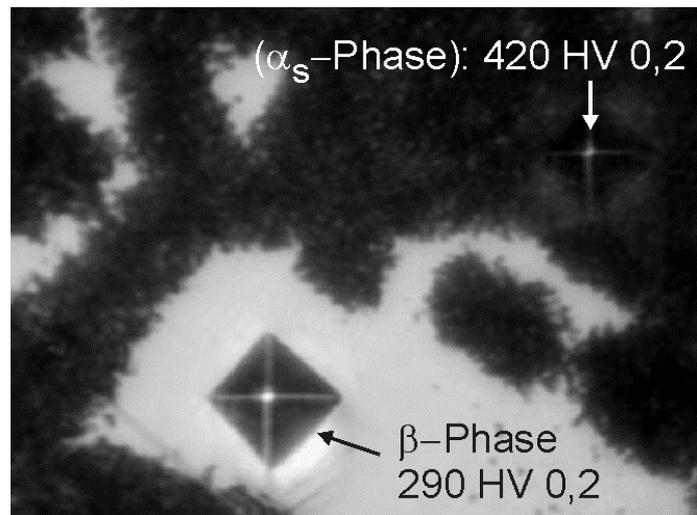
Die Härteprüfung diente einer ad hoc-Beurteilung der in beiden β -Titanlegierungen durch jeden einzelnen Wärmebehandlungsschritt hervorgerufenen Werkstoffantworten. Hierzu kamen die Härteprüfverfahren nach *Vickers* und *Brinell* zum Einsatz. Ebenso wurde das Aushär-

teverhalten der untersuchten Werkstoffe durch Auftragung der Härtemesswerte über der Auslagerdauer für verschiedene Auslagertemperaturen dokumentiert, um auf diese Weise die für das Erreichen der gewünschten Festigkeiten optimalen Auslagerparameter festzulegen. Die Bestimmung der *Vickers*-Mikrohärte (HV 0,2) erfolgte mit einem Mikrohärteprüfer Duramin-1/-2 der Fa. Struers GmbH an randspaltfrei warmeingelegten Querschliffen. Die Auswertesoftware erlaubt das Ausmessen der beiden Eindruckdiagonalen direkt am Bildschirm. Die *Vickers*-Mikrohärte wird über das Verhältnis von Prüfkraft zur Oberfläche des Eindrucks gemäß **Gleichung (3.1)** automatisch ermittelt, wobei d_1 und d_2 den Längen der auszumessenden Eindruckdiagonalen und F der Kraft entsprechen. **Bild 3.6a** zeigt das verwendete Härteprüfsystem. **Bild 3.6b** verdeutlicht am Beispiel der β -Titanlegierung Ti-38644, dass die Mikrohärtemessung auch zur Untersuchung lokaler Festigkeitsunterschiede eingesetzt wurde.

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{(d_1 + d_2)^2} \quad (3.1)$$



(a)



(b)

10 μm

Bild 3.6: Härtemessungen nach *Vickers* in Ti-38644: a) verwendete Mikrohärteapparatur, b) Härteeindrücke (HV 0,2) in ausscheidungsfreien β - und ausgeschiedenen α_s -Bereichen

Mit Hilfe eines Universalhärteprüfers KP 250 der Fa. *Hegewald & Peschke* GmbH erfolgten komplementäre Härteprüfungen nach *Brinell*. Die *Brinell*-Härte HBW wurde unter Verwendung einer Kugel ($\varnothing = 2,5$ mm) aus Sinterhartmetall bei einer Prüfkraft von 187,5 kp nach

Gleichung (3.2) ermittelt. In dieser entsprechen F der Prüfkraft, d_B dem Kugeldurchmesser und \bar{d}_{EB} dem mittleren Durchmesser des bleibenden Kalotteneindrucks.

$$HBW = \frac{0,102 \cdot 2 \cdot F}{\pi \cdot d_B \cdot (d_B - \sqrt{d_B^2 - \bar{d}_{EB}^2})} \quad (3.2)$$

- Spannungs-Dehnungsverhalten im Zugversuch

Zur Ermittlung des Spannungs-Dehnungsverhaltens wurden Zugversuche nach DIN EN 10002-1 an einer spindelgetriebenen Zugprüfmaschine Z 250 der Fa. Zwick GmbH & Co. KG mit 250 kN Lastrahmen durchgeführt. Zum Einsatz kamen die in **Bild 3.7** dargestellten nach DIN 50125 standardisierten Gewindekopfproben B 6 x 30. Die Bestimmung der Feindehnung erfolgte über einen Aufnehmer MFA-2 der Fa. MF Mess- und Feinwerktechnik GmbH mit 30 mm Messbasis und einem maximalen Weg von 2 mm. Es erfolgte die Konstruktion der Spannungs-Dehnungs-Kurve (σ - ε -Kurve) und die Bestimmung der Kennwerte Zugfestigkeit R_m , 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$, Bruchdehnung ε_B , Brucheinschnürung Z und E-Modul.

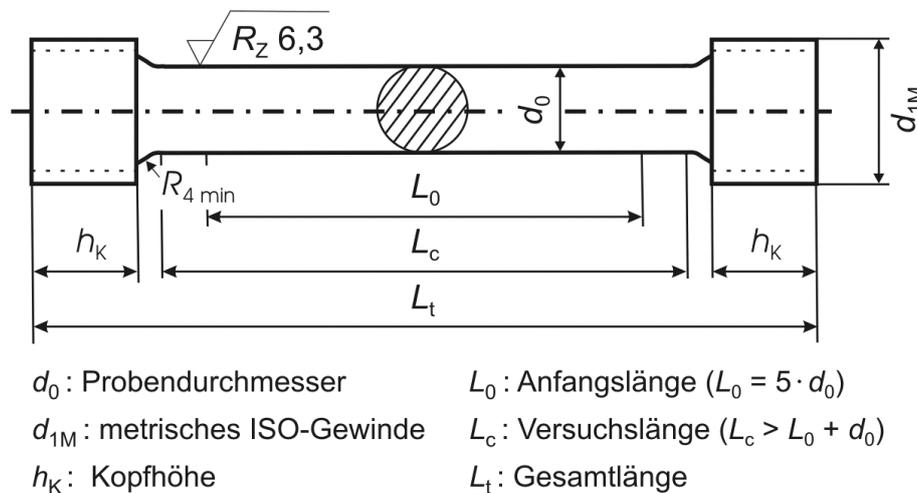


Bild 3.7: Zugprobe nach DIN 50125 Form B mit Gewindekopf

- Ermüdungsversuche unter symmetrischer Zug- / Druckbeanspruchung

Für die Zug- / Druck-Ermüdungsversuche wurde eine servohydraulische Prüfapparatur Modell 810 der Fa. MTS Systems GmbH (MTS) mit 50 kN Kraftmessdose und geschlossenem Regelkreis gemäß **Bild 3.8a** verwendet. Wie **Bild 3.8b** veranschaulicht, wurde auf eine von Lohse¹⁹⁶ vorgeschlagene Probengeometrie mit einer Entlastungskerbe zurückgegriffen, wodurch die Wahrscheinlichkeit für ein Probenversagen im kerbempfindlichen Einspannbereich deutlich minimiert wurde.

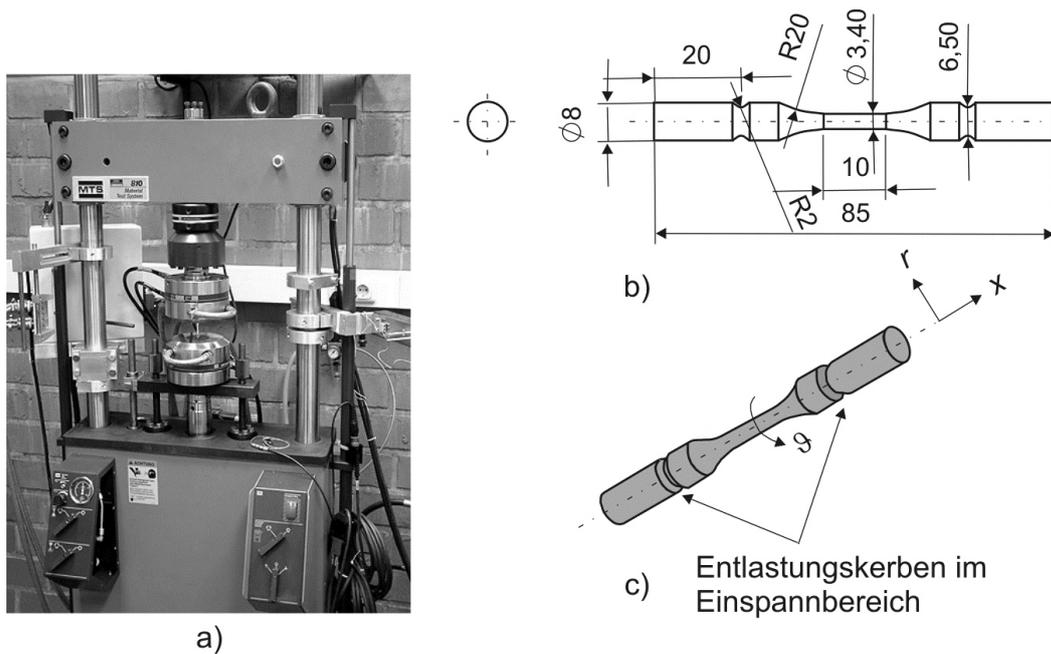


Bild 3.8: a) Servohydraulisches Universalprüfsystem von MTS, b) und c) Ermüdungsprobe mit Entlastungskerbe im Bereich der hydraulischen Klemmung nach Lohse¹⁹⁶

Die Oberflächen der durch Erodieren und Drehen auf Endmaß hergestellten Ermüdungsproben wurden im Bereich der Messlängen elektrolytisch endpoliert, um fertigungsbedingte Einflüsse, welche eine Rissinitiation zur Folge haben können, zu minimieren. Die **Bilder 3.9a** und **b** verdeutlichen den Unterschied zwischen einer technischen und elektrolytisch polierten Oberfläche einer Ermüdungsprobe aus der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023.

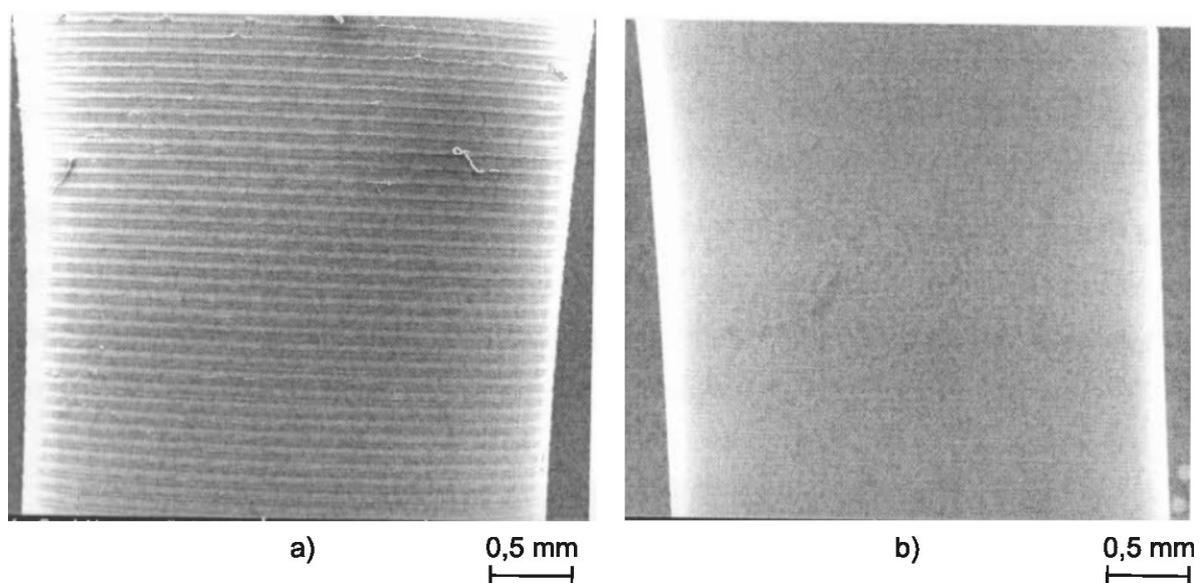


Bild 3.9: a) REM-Aufnahmen der Oberflächenqualität einer Ermüdungsprobe aus Ti-1023: a) nach der mechanischen Fertigung (Drehen), b) nach elektrolytischer Endpolitur

Zum Elektropolieren wurden die Proben rotierend in ein HAAKE C50 Flüssigkeitskühlaggregat mit digitalem Controller eingetaucht. Für beide β -Titanlegierungen eignet sich ein Elektrolyt bestehend aus 54 % Methanol, 39 % Butanol und 7 % Perchlorsäure. Die Proben wurden anschließend unter fließendem Wasser gereinigt. Die in **Tabelle 3.1** angegebenen Verfahrensparameter führen zu sehr guten Oberflächen ohne Ätzartefakte und Grübchen.

Tabelle 3.1: Verfahrensparameter für das elektrolytische Polieren von β -Titanlegierungen

Werkstoff	Badtemperatur [°C]	Spannung [V]	Zeit [min]
Ti-38644	-20 °C	14	6 – 7
Ti-1023	-20 °C	14	5 – 7

Nach der gleichmäßigen und biegemomentfreien hydraulischen Klemmung der elektrolytisch polierten Ermüdungsproben mit einem Klemmdruck von 5 bar erfolgte die zyklische Kraft-einleitung über einen im Lastrahmen des Prüfsystems verbauten Doppelkammerhydraulikzylinder. Die Ermüdungsversuche erfolgten bei RT unter Regelung der Kraft bei einer Frequenz von 25 Hz und bei einem Spannungsverhältnis von $R_\sigma = -1$. Die Dauerfestigkeit σ_D wurde bei einer Grenzlastspielzahl von $N_G = 2 \cdot 10^6$ bestimmt. Die Ermüdungsversuche endeten entweder bei Erreichen der Grenzlastspielzahl oder bei vorzeitigem Probenversagen.

- Ermüdungsversuche unter Umlaufbiegebelast

Aus der mit der Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement verbundenen Gefahr sich bildender Gefügegradienten folgte der Entschluss, die Dauerfestigkeit in beiden β -Titanlegierungen auch unter Umlaufbiegebelast zu bestimmen. Der von *Lohse*¹⁹⁶ entwickelte vierstufige sTHP-out führt im Fall der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 zu einer inhomogenen Morphologie der α -Phase aufgrund einer zu trägen Dehydrogenation im Probeninneren sowie zur Bildung der schädigenden α_{KG} -Phase. Eine thermohydrogene Optimierung oberflächennaher Gefügebereiche sollte aufgrund der Normalspannungsverteilung im Umlaufbiegeversuch auch in einem solchen Fall zu einem Anstieg der Dauerfestigkeit führen.

Das Arbeitsprinzip der Umlaufbiegeprüfung zur Ermittlung der zyklischen Lebensdauer zeigt **Bild 3.10a**. Zum Einsatz kam eine Umlaufbiegeapparatur Typ PUNN der Fa. Carl Schenck AG und die in **Bild 3.10b** dargestellten Rundproben. Linksseitig sorgt ein Elektromotor über einen Zahnriemen für den Antrieb einer Spindel (1), über welche eine Rundprobe (2) bei einer Frequenz von 50 Hz rotiert wird. Die Zyklenzahl erfasst ein Zählwerk. Über ein variables Laufgewicht (6) werden die Rundproben über der Prüfstrecke mit einem definierten

Biegemoment belastet. Hohe zyklische Biegebeanspruchungen $\sigma_{A,B}$ werden durch die Verwendung eines fixen Zusatzgewichtes (7) realisiert. Des Weiteren besteht das Prüfsystem aus einer Spindel zur Belastung (3), einem Kontergewicht (4) und einem Belastungshebel (5). Die Messbereiche der durch Drahterodieren und Drehen hergestellten Rundproben wurden vor Versuchsbeginn gemäß den Parametern in **Tabelle 3.1** elektrolytisch poliert.

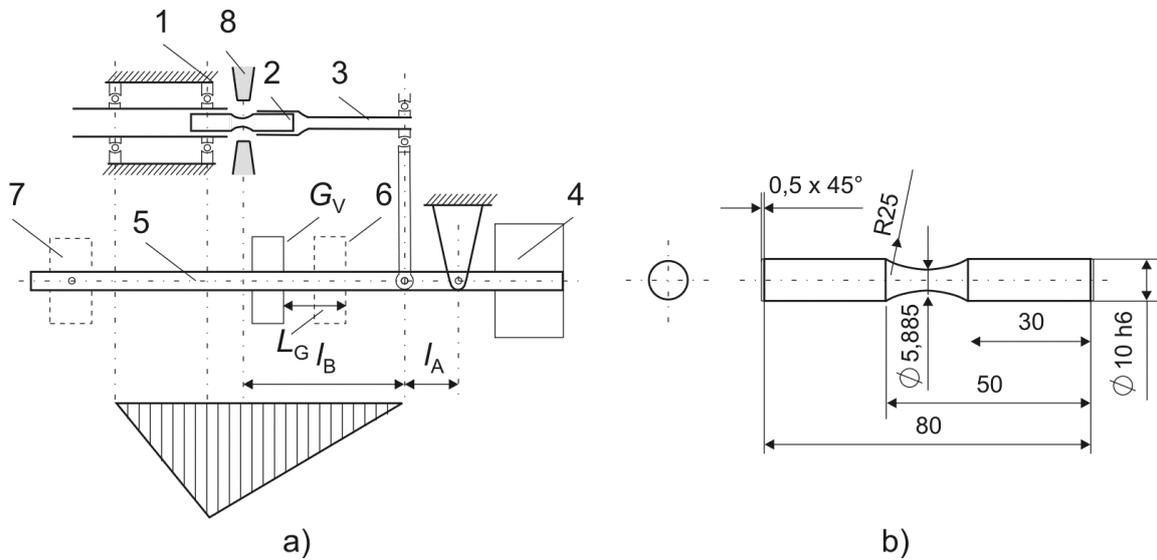


Bild 3.10: a) Schematische Darstellung einer Umlaufbiegeprüfung, b) Geometrie der im Fall hochfester Werkstoffe verwendeten Umlaufbiegeproben (UBP) mit $\varnothing_{\text{UBP}} = 5,885$ mm

Die bei hohen Biegespannungsamplituden $\sigma_{A,B}$ zu verwendende Probengeometrie wird bei der Berechnung der Verschiebung L_G des Laufgewichtes gemäß **Gleichung (3.3)** in Form eines Korrekturterms f_B berücksichtigt. Die zur Realisierung der gewünschten Biegespannung σ_B erforderliche Laufgewichtverschiebung ergibt sich dabei nach **Gleichung (3.4)**. Die Biegespannung infolge des fixen Zusatzgewichtes wird durch $\sigma_{B, \text{zus}}$ berücksichtigt.

$$\sigma_B = \sigma_{A,B} \cdot f_B - \sigma_{B, \text{zus}} \quad (3.3)$$

$$L_G = \frac{\sigma_B \cdot \pi \cdot \varnothing_{\text{UBP}}^3}{96} \quad (3.4)$$

Beim Brechen der Probe sorgt ein Abschaltkontakt für die sofortige Beendigung des Umlaufbiegeversuchs. Um das Aufheizen der Titanproben bei hohen Drehzahlen zu vermeiden, wurde eine Druckluftkühlung an die Umlaufbiegeapparatur angebracht.

- Statistische Auswertung der Ermüdungsversuche

Die Bestimmung eines Mittelwertes für die Dauerfestigkeit (50%ige Versagenswahrscheinlichkeit für $N_G = 2 \cdot 10^6$) erfolgte mit dem modifizierten Treppenstufenverfahren für kleine Versuchsreihen bei einem Probenumfang von $n_P < 25$.^{197, 198} In einem ersten Schritt wurde ein Streubereich der Dauerfestigkeit für die vorgegebene Grenzlastspielzahl definiert. Dieser wurde durch äquidistante Spannungsintervalle von $\Delta\sigma_j = 20$ MPa in Beanspruchungshorizonte diskretisiert. Zweckmäßigerweise wurde das Beanspruchungsniveau $\sigma_{A,1}$ der ersten Probe in das Zentrum des Streubereiches ($\approx 0,5 \cdot R_{p0,2}$) gelegt. Abhängig davon, ob die aktuelle Probe den Wert für N_G erreicht oder nicht wurde die Spannung für den Folgeversuch um $\Delta\sigma_j$ erhöht bzw. reduziert. Nach Durchlauf aller Prüflinge wurden die Spannungsamplituden der Größe nach geordnet und die Summenhäufigkeit H_j wurde gemäß **Gleichung (3.5)** berechnet.

$$H_j = \frac{100}{n_P} \cdot \left[(j - 0,5) + \frac{n_P + 1 - 2 \cdot j}{8 \cdot (n_P - 1)} \right] \quad (3.5)$$

Die graphische Auswertung erfolgte durch Auftragung der Summenhäufigkeiten H_j über den zugehörigen Beanspruchungshorizonten in einem Wahrscheinlichkeitsnetz mit Hilfe der Datenanalysesoftware ORIGIN® Version 7.0 der Fa. OriginLab Corp. Für eine 50%ige Versagenswahrscheinlichkeit ließ sich der statistische Mittelwert der Dauerfestigkeit $\sigma_{D,50\%}$ durch Bildung eines Schnittpunktes mit der durch Datenregression erzeugten Ausgleichsgeraden und Ablesen des zum Schnittpunkt gehörenden Abszissenwertes bestimmen. Die Berechnung der Standardabweichung s erfolgte nach **Gleichung (3.6)**, nachdem die Spannungsamplituden $\sigma_{D,84\%}$ und $\sigma_{D,16\%}$ in gleicher Weise im Wahrscheinlichkeitsnetz ermittelt wurden.

$$s = \frac{\sigma_{D,84\%} - \sigma_{D,16\%}}{2} \quad (3.6)$$

- Langrisswachstumsmessungen

Die Rissausbreitungsversuche und die Ermittlung des Schwellenwertes der Ermüdungsrissausbreitung ΔK_{th} wurden mit einem CRACKTRONIC 160 Resonanzprüfsystem der Fa. RUMUL *Russenberger* Prüfmaschinen AG durchgeführt, welches dynamische Biegebeanspruchungen zwischen 40 Hz und 300 Hz ermöglicht, wobei die Probengeometrie und die aktuelle Risslänge die Versuchsfrequenz mitbestimmen. Auf die Probe wirkt ein reines Biegemoment

M_B . Ein als Drehschwinger ausgebildeter elektromagnetisch angetriebener Resonator erzeugt einen dynamischen Biegemomentanteil ΔM_B . Ein Torsionsstab belastet die Probe mit einem statischen Biegemoment. Für die Mess- und Regelungsvorgänge dienen ein analoger Messverstärker sowie eine digitale Prozessoreinheit. Die Erfassung der Risslänge und die Kontrolle des Rissfortschritts erfolgten nach der indirekten Potentialmethode mit dem Risslängen-Messsystem FRACTOMAT der Fa. RUMUL Russenberger Prüfmaschinen AG. Hierzu kamen Risslängen-Messfolien (KRAK GAGE RMF A10) zum Einsatz. Zu Versuchsbeginn erfolgte das Erzeugen eines Ermüdungsanrisses (Anschwingen) der Länge $a_0 = 1$ mm bei konstantem zyklischen Spannungsintensitätsfaktor ΔK ausgehend von einem in die Vierpunktbiegeprobe durch Drahterodieren eingebrachten Starterkerb der Stärke 0,25 mm. Je nach Werkstoff und Wärmebehandlungszustand wurden ΔK -Werte zwischen $5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gewählt. Dem Anschwingen folgte dann der eigentliche Risswachstums- ($da/dN - \Delta K$)- bzw. Schwellenwertversuch ΔK_{th} bei $R_\sigma = 0,1$ und sinusförmigem Sollwertverlauf. Zur Schwellenwertermittlung wird ΔK bei Überschreiten eines voreingestellten Risslängeninkrements nach einer von *Saxena et al.*¹⁹⁹ gemäß **Gleichung (3.7)** vorgeschlagenen Exponentialfunktion stufenweise abgesenkt (engl. *load shedding*). Die *Saxena*-Konstante c_S ist an den Werkstoff anzupassen, da der aus der vorausgegangenen Laststufe resultierende Spannungszustand vor der Rissspitze den Rissfortschritt während der folgenden Belastungsstufe beeinflusst. In Anlehnung an die Versuche von *Lohse*¹⁹⁶ wurde $c_S = -0,3$ gewählt.

$$\Delta K = \Delta K_0 \cdot e^{c_S \cdot (a - a_0)} \quad (3.7)$$

Der Schwellenwert der Ermüdungsrissausbreitung gilt als erreicht, wenn die Rissfortschrittsrate (da/dN) einen Wert von 0,01 nm / Lastspiel unterschreitet. Bei der Bestimmung von ΔK_{th} wurde der für das Anschwingen benutzte ΔK -Wert als anfängliche Belastungsintensität ΔK_0 gewählt, die sich bestenfalls am unteren Ende des *Paris*-Gebiets befindet.

Die zur Aufnahme von Risswachstumskurven ($da/dN - \Delta K$) durchgeführten Versuche wurden bei einer Spannungsintensität leicht oberhalb des Schwellenwertes ΔK_{th} unter konstant gehaltener Schwingbreite des Biegemoments ΔM_B gemäß **Gleichung (3.8)** begonnen. Wie **Gleichung (3.7)** verdeutlicht, kommt es mit zunehmender Risslänge a zu einer stetigen Erhöhung der Spannungsintensität vor der Rissspitze. Es entsprechen B der Breite und W der Weite der verwendeten Vierpunktbiegeprobe. Der Einfluss der vom *Griffith*-Modell abwei-

chenden Probenabmessungen wird für *Mode I* durch eine Geometriefunktion $Y_I(a/W)$ erfasst, welche sich im Fall einer Vierpunktbiegeprobe durch **Gleichung (3.9)** ausdrücken lässt. Am Versuchsende ergibt sich der in **Bild 2.10b** idealisiert dargestellte Kurvenverlauf mit Annäherung an die statische Bruchzähigkeit K_{IC} bzw. ΔK_{IC} . Die werkstoffspezifischen Konstanten C_p und m im *Paris-Erdogan*-Gesetz ergeben sich anhand der $(da/dN - \Delta K)$ -Kurve durch Bestimmung des Ordinatenschnittpunktes und der Steigung einer an die *Paris*-Gerade angelegten Tangente.

$$\Delta M_B = \frac{\Delta K \cdot B \cdot W^{1,5}}{4 \cdot Y_I(a/W)} \quad (3.8)$$

$$Y_I\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3 \cdot \sqrt{\frac{a}{W}} \left[1,99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot \left(2,15 - 3,93 \cdot \frac{a}{W} + 2,7 \left(\frac{a}{W}\right)^2 \right) \right]}{2 \left(1 + 2 \cdot \frac{a}{W}\right) \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{1,5}} \quad (3.9)$$

Die **Bilder 3.11a bis c** zeigen das für die Rissausbreitungsversuche verwendete Resonanzprüfsystem und die nach ASTM E647 eingesetzten Vierpunktbiegeproben.

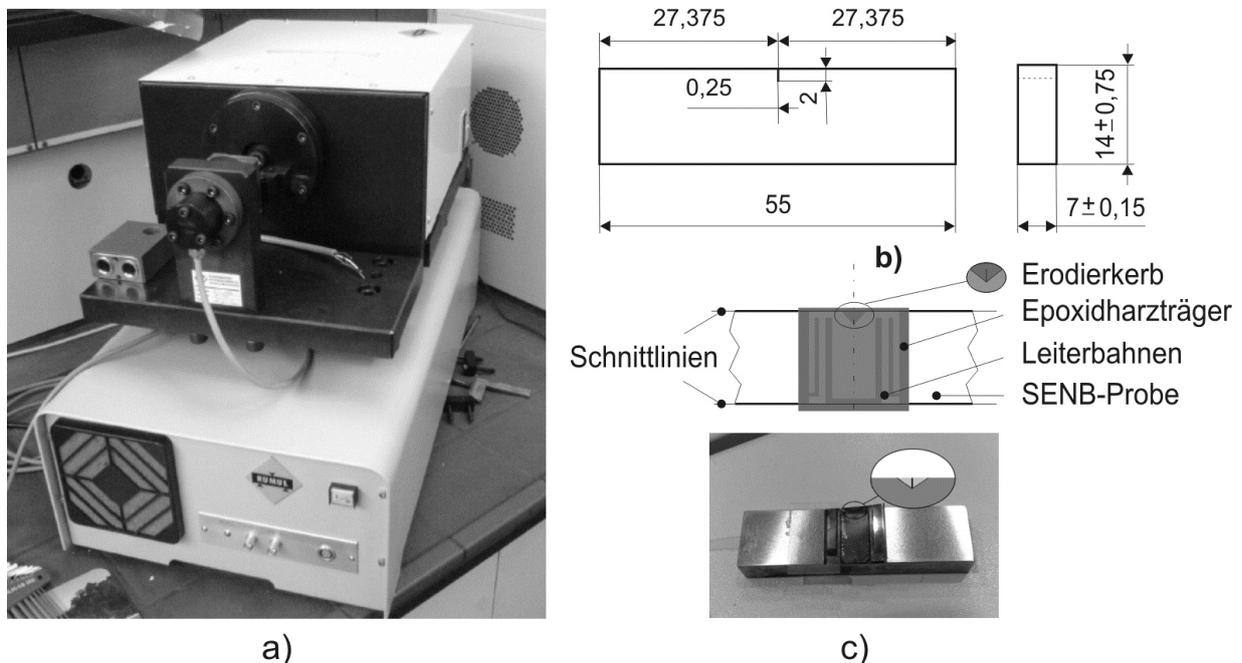


Bild 3.11: a) Resonanzprüfsystem zur Messung des Wachstumsverhaltens langer Risse, b) Vierpunktbiegeprobe (schematisch) und c) SENB-Probe mit aufgebrachtener Rissmessfolie

3.3.3 Untersuchung der Wasserstoffdiffusion in β -Titanlegierungen

Die Bestimmung des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten D_H erfolgte ausgehend von kathodisch hydrogenierten Stabproben ($\varnothing_{DP} = 3 \text{ mm}$, $l_{DP} = 100 \text{ mm}$) nach einem von *Holman et al.*⁹⁰ auf die β -Titanlegierung Ti-13V-11Cr-3Al angewandten Verfahren. Die beim Drahterodieren entstandene Titanoxidschicht wurde durch chemisches Beizen in einer fluss- und salpetersäurehaltigen Lösung entfernt. Um einerseits den Gefügeeinfluss auf die Wasserstoffdiffusion und andererseits den Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität systematisch untersuchen zu können, wurden die Proben im Vorfeld der Hydrogenation wärmebehandelt. Die Kenntnis von D_H in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht zudem eine Abschätzung der erforderlichen (De-)Hydrogenationszeiten während der thermohydrogenen Behandlung.

Die kathodische Wasserstoffabscheidung ($|j_K| = 1 \text{ mA/mm}^2$) erfolgte über 2 h bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in verdünnter Phosphorsäure (H_3PO_4). Bei hohen β -Phasenanteilen verbessern geringe Zusätze an Flußsäure (HF) das Aktivierungsverhalten. Durch Zugabe von Natriumpyrophosphat-Decahydrat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) wird das Absorptionsverhalten der β -Titansubstrate zusätzlich verbessert, indem die Rekombination von H^+ -Ionen zu H_2 -Molekülen reduziert wird. Die **Bilder 3.12a bis c** zeigen die zur kathodischen Wasserstoffabscheidung verwendeten Titanstäbe und veranschaulichen schematisch den dazugehörigen Versuchsaufbau.

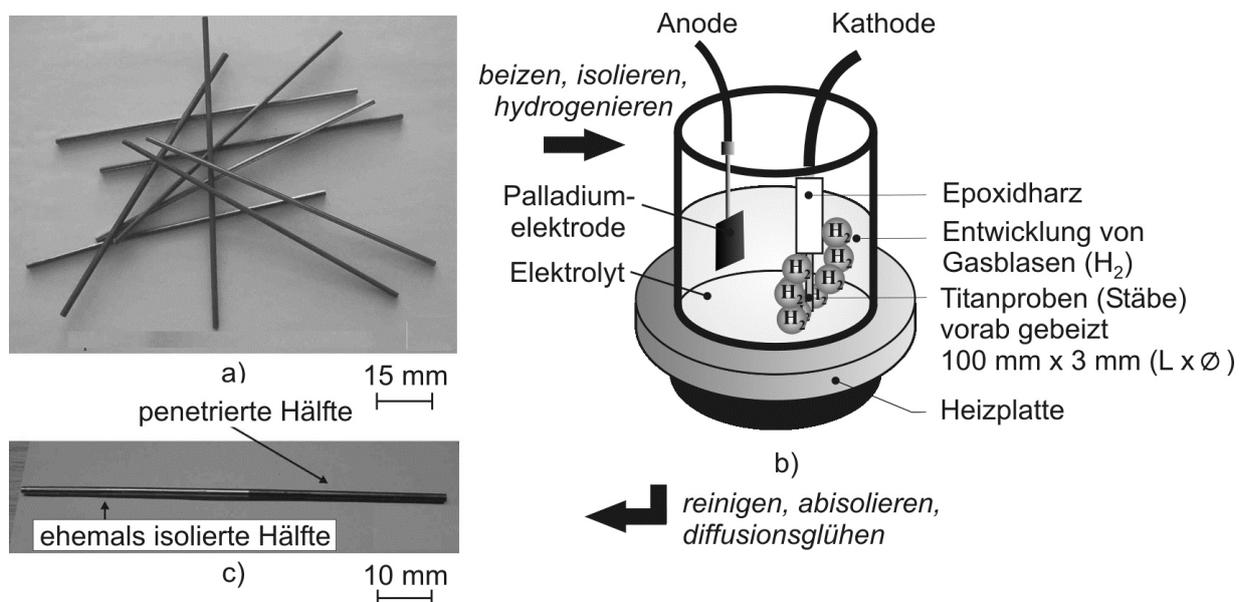


Bild 3.12: a) Titanstäbe (Diffusionsproben) vor dem Beizen, b) Prinzip der kathodischen Wasserstoffabscheidung (schematisch), c) halbseitig hydrogenierter Titanstab

Durch halbseitiges Einbetten der Diffusionsproben in Epoxidharz ließ sich ein Stufenprofil der Wasserstoffkonzentration nach elektrochemischer Hydrogenation realisieren, welches den Ausgangszustand für ein Diffusionsglühen an Luft bei $200\text{ °C} \leq T_{\text{DG}} \leq 800\text{ °C}$ darstellte. Zur Einfrierung des durch Ausgleichsprozesse erzeugten Konzentrationsprofils der Wasserstoffkonzentration (c_{H} -Profil) wurden die Proben nach Ablauf der Diffusionsglühdauer t_{DG} in Wasser abgeschreckt und sodann gereinigt bzw. von der Isolation befreit.

Nach Segmentierung der Titanstäbe in 3 mm lange Zylinderstücke wurde deren Wasserstoffgehalt durch Schmelzextraktion in einer Analyseapparatur RH-404 der Fa. LECO® Instrumente GmbH gemessen. Die Auswertung der auf diese Weise resultierenden Ausgleichsprofile erfolgte wie in **Kapitel 2.4.1** beschrieben numerisch mittels Finite-Differenzen-Methode und analytisch über das *Boltzmann-Matano*-Verfahren. Die Geometrie der Titanstäbe $\varnothing_{\text{DP}} \ll l_{\text{DP}}$ erlaubt die Beschreibung der Diffusionsvorgänge unter Vernachlässigung einer Stoffbewegung in radialer Richtung.^{200, 201} Aufgrund des an den beiden Rändern des Diffusionsraums auftretenden Stirneffektes beschränken sich die *Matano*-Auswertungen auf Werte der normierten Wasserstoffkonzentration zwischen 0,2 und 0,8. Durch Mittelwertbildung wurde ein konzentrationsunabhängiger effektiver D_{H} -Wert ($D_{\text{H, eff}}$) errechnet. Die Berechnung der im THP erforderlichen (De-)Hydrogenationszeiten erfolgte durch Mittelwertbildung (\bar{D}_{H}) aus den im Temperaturbereich $200\text{ °C} \leq T_{\text{DG}} \leq 800\text{ °C}$ numerisch und analytisch ermittelten D_{H} -Werten. Radialsymmetrische Diffusionsvorgänge wurden mit der PDE-Funktion (engl. *partial differential equation*) der MATLAB Programmierumgebung beschrieben. Die komplexe Geometrie von Zug-, Ermüdungs- und Rissausbreitungsproben erforderte die Finite-Elemente-Methode innerhalb der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics®.

Die Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität in Ti–38644 und Ti–1023 spiegeln sich in der licht- und rasterelektronenmikroskopischen Gefügebewertung an ausgewählten Stellen der hydrogenierten und diffusionsgeglühten Stabproben wieder. Zusätzlich wurde die Wasserstoffdiffusion in verschiedenen binären Ti–Mo und Ti–V Legierungen in Abhängigkeit von β -Stabilisierung und Wärmebehandlungszustand untersucht.^{202 – 205}

3.3.4 Volumetrische Untersuchung der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen

Die Beschreibung der Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme in metastabilen β -Titanlegierungen und die Untersuchung des Oberflächeneinflusses auf die Gesamtreaktion erfolgte mit einer volumetrischen (*Sieverts*-) Messapparatur, deren Aufbau schematisch durch **Bild 3.13** veranschaulicht wird. Die Gasvolumetrie ist eine der wichtigsten Methoden zur

Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Metallen. Sie eignet sich insbesondere für Versuche bei niedrigen Gleichgewichtsdrücken sowie für Metalle mit hoher Gaslöslichkeit.⁴⁶

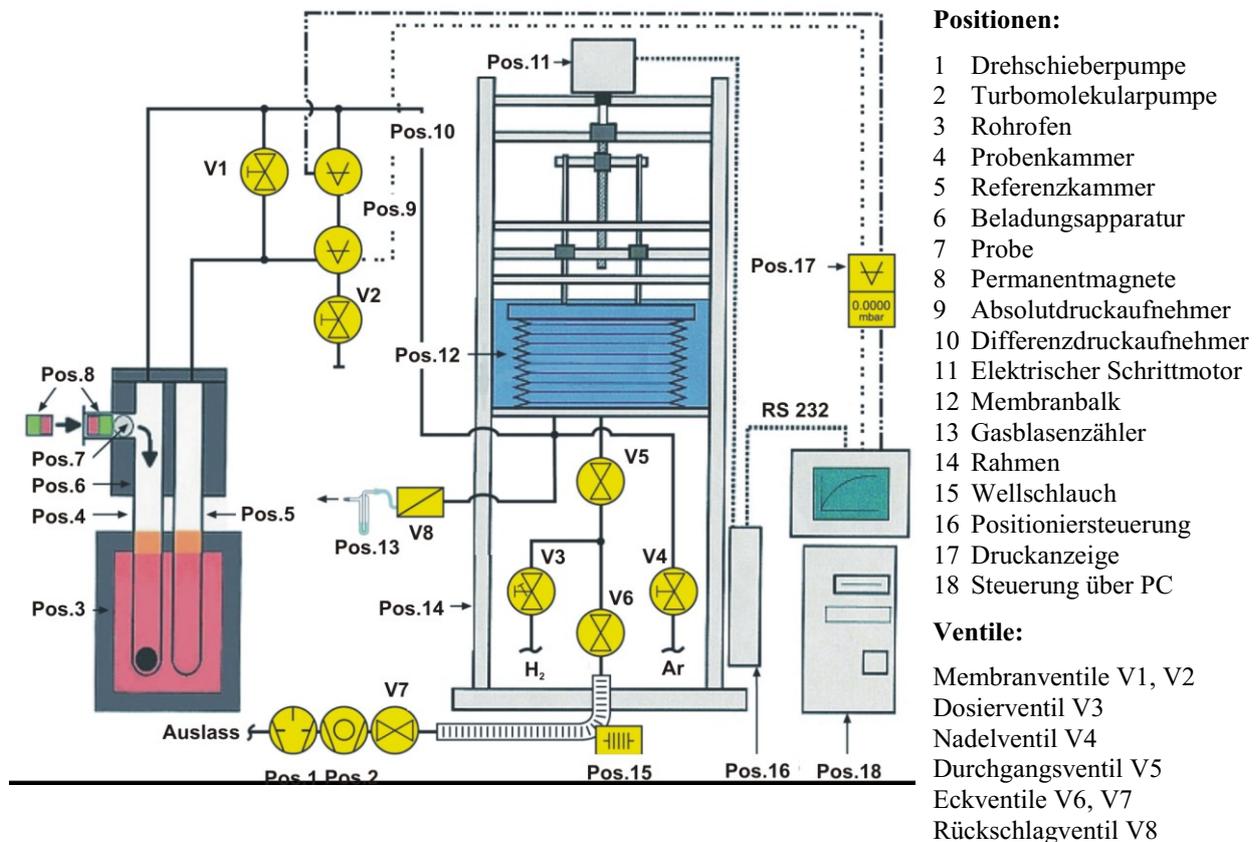


Bild 3.13: Schematischer Aufbau der verwendeten volumetrischen Messeinrichtung

An den β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 erfolgten die volumetrischen Messungen im Temperaturbereich 500 °C bis 800 °C bei Wasserstoffpartialdrücken zwischen 20 mbar und 100 mbar an technischen und beschichteten Substratoberflächen. Die Abscheidung einer katalytisch auf die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls wirkenden Beschichtung (Absorber) erfolgte aus Pd-, PdNi- und Ni-haltigen Elektrolyten. Hierzu kamen Scheibenproben ($\varnothing_{VP} = 10$ mm, $h_{VP} = 0,5$ mm) zum Einsatz, die kurz gebeizt und in Ethanol gereinigt wurden. Nach Trocknung unter Heißluft wurden die Proben in das Prüfsystem eingeschleust (Pos. 7). Die so vorpräparierten Scheiben wurden einer Probenkammer (Pos. 4) zugeführt, die im Vergleich zu einer leeren Referenzkammer (Pos. 5) die gleichen Atmosphärenbedingungen (p_{H_2} , T) während des gesamten Versuchs aufweist. Nach einer kurzen Inkubationsphase führt die an der Probenoberfläche einsetzende Wasserstoffabsorption zu einem Abfall des Wasserstoffpartialdrucks in der Probenkammer, der von einem kapazitiven Differenzdruckaufnehmer (Pos. 10) erfasst wird. Der Ausgleich des Druckabfalls erfolgt unmittelbar durch Zustellung eines Kompensationsvolumens über einen Schrittmotor (Pos. 11, 12), der über eine serielle

Schnittstelle (Pos. 16) mittels PC (Pos. 18) angesteuert wird. Hierzu kam die Testpoint™ Messwerterfassungssoftware Version 4.0 der Fa. Keithley Instruments GmbH zum Einsatz. Das für den Druckausgleich verbrauchte Kompensationsvolumen H_2 entspricht zu jeder Zeit der von der Probe absorbierten Wasserstoffmenge H^+ . Diese wurde über die Zustandsgleichung für reale Gase nach *Van-der-Waals* mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Excel® der Fa. Microsoft Corp. berechnet. Das Verhältnis von Spindelsteigung $m_{VS} = 5 \text{ mm}$ zur Anzahl der Motorschritte je Umdrehung $n_{VM} = 1000$ bestimmt das Auflösungsvermögen der Gasvolumetrie, welches bei Kenntnis von p_{H_2} und R_a , der kleinstmöglichen Volumenkompensation V_{VK} , der konstanten Balgtemperatur T_{VK} und des Virialkoeffizienten für Wasserstoff B_{H_2} ($T_{VK} = 303,15 \text{ K}$) nach **Gleichung (3.10)** zu $n_{H_2} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ oder unter Verwendung der Molmasse für Wasserstoff zu $m_{H_2} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ berechnet wurde.

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} \cdot V_{VK}}{R_a \cdot T \cdot (1 + B_{H_2}(T) \cdot p_{H_2})} \quad (3.10)$$

Die Verifikation der volumetrisch gemessenen Wasserstoffkonzentrationen erfolgte mit einem Wasserstoffanalysator RH-404 der Fa. LECO® Instrumente GmbH. Hierzu wurden die Titanscheiben gereinigt. Durch leichtes Schleifen wurden Oberflächenschichten entfernt. Je nach zu erwartender Wasserstoffkonzentration wurde eine Einwaage zwischen 0,02 g und 0,1 g für die Schmelzextraktion gewählt, um die Messzelle nicht zu übersättigen.

Ein Vergleich der volumetrisch bestimmten Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme $c_H(t)$ mit der numerisch berechneten idealen Wasserstoffaufnahme diente der Schlussfolgerung, ob die Wasserstoffaufnahme je nach Temperatur mehr diffusions- oder oberflächenkontrolliert verläuft und in welchem Maße die Oberflächentechnologie des Titans (s. **Kapitel 3.3.5**) die Wasserstoffaufnahme, insbesondere bei niedrigen Hydrogenationstemperaturen, in Richtung eines rein diffusionskontrollierten idealen Prozesses zu verschieben im Stande ist.

Parallel zu den gasvolumetrischen Untersuchungen erfolgten Hydrogenationsversuche in einer durchströmten Glühapparatur (s. **Kapitel 3.3.7**) unter ansonsten identischen Bedingungen (p_{H_2} , T). Der Hydrogenation schloss sich die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration mittels Schmelzextraktion an mindestens drei vorkonditionierten Scheibenproben an. Ein Vergleich mit den volumetrisch ermittelten Daten erfolgte nach Bildung des arithmetischen Mittelwertes. Die Festlegung auf die in den beiden β -Titanlegierungen vorliegende Wasser-

stoffkonzentration $c_H = f(p_{H_2}, T)$ erfolgte final über eine weitere Mittelung der volumetrisch und mittels Glühapparatur erzielten Einzelmesswerte c_H .

Bei den in dieser Arbeit ermittelten c_H -Werten wird, wie von *Lohse*¹⁹⁶ praktiziert, von Wasserstofflöslichkeit gesprochen, ohne dass die Messungen zur Wasserstoffaufnahme durch metallographische Untersuchungen begleitet wurden. Die Auftragung der c_H -Werte erfolgt daher in Form *Sievertsscher* Hydrogenationsisotherme $c_H = f(\sqrt{p_{H_2}})$, ohne die jeweiligen Bindungszustände des Wasserstoffs im Titan an dieser Stelle näher untersucht zu haben.

Die Nutzung definierter Hydrogenationszustände zur Gefügeoptimierung im Rahmen einer thermohydrogenen Behandlung sollte für beide β -Titanlegierungen auf Basis der zuvor ermittelten *Sieverts*-Isotherme erfolgen. Zusätzlich zu den eingesetzten katalytisch auf die Wasserstoffdissoziation wirkenden Beschichtungen kam bei den THP Zirkon-Folie (Zr-Folie) als selektiver Gasabsorber (Getter-Material) zur Minimierung von Unreinheiten im Gasstrom zum Einsatz (s. **Kapitel 3.3.7**), um auf diese Weise hohe Wasserstoffkonzentrationen bei niedrigen Prozesstemperaturen in praktikablen Zeiten zu realisieren. **Bild 3.14** zeigt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Gasvolumetrie und die verwendeten Proben.

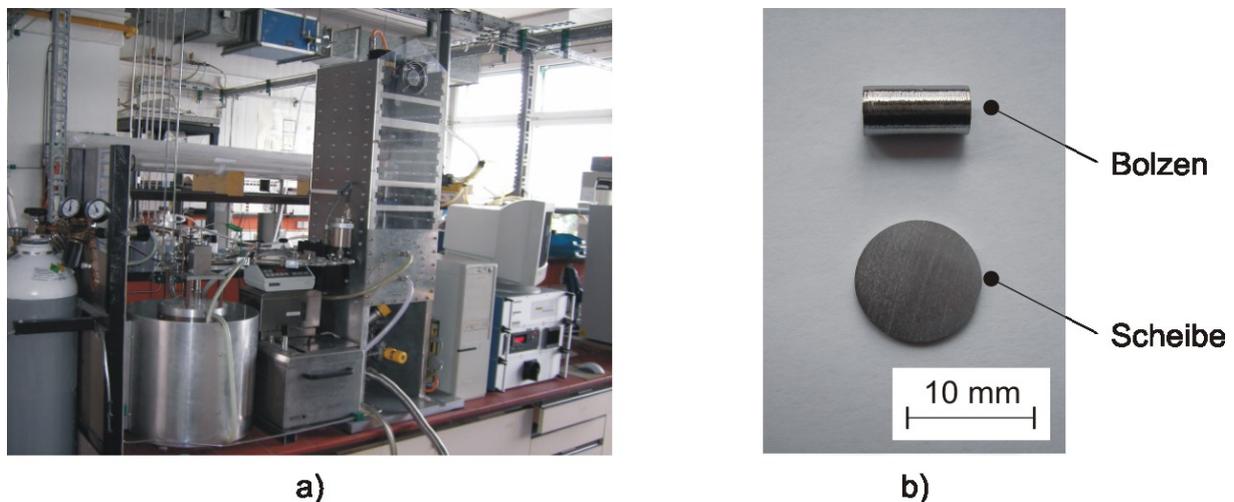


Bild 3.14: a) Gasvolumetrische Apparatur am IFWT, b) Proben für den Volumetrieversuch

3.3.5 Methoden der Oberflächentechnologie des Titans

Die Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen wurde bereits in früheren Studien untersucht.^{116–118} Hiernach erfolgt die Wasserstoffabsorption mit fallender Temperatur mehr und mehr oberflächenkontrolliert. Gleiches Verhalten wurde für die zur thermohydrogenen Behandlung von β -Titanlegierungen relevanten Prozesstemperaturen erwartet. Um dem entgegenzuwirken und gleichzeitig eine homogene Wasserstoffvertei-

lung innerhalb der Proben in akzeptablen Zeiten realisieren zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Pd-, PdNi- und Ni-Schichten auf die Wasserstoffaufnahme untersucht. Die galvanische Abscheidung der genannten Wasserstoffabsorber sollte durch die dauerhafte Reduktion der Oberflächenpassivierung des Titans zu einer verbesserten Wasserstoffaufnahme an den Substratoberflächen führen. Gleichzeitig sollte die Beschichtung ausreichend gut haften, um die jeweiligen Prozessschritte im THP unbeschadet überstehen zu können. Eine gute Anbindung des Wasserstoffabsorbers an das Titansubstrat bei gleichzeitig einfach kontrollierbarem Abscheideverhalten gilt als wichtige Voraussetzung, um während des THP eine gleichmäßige Wasserstoffaufnahme zu gewährleisten. Dies stellt besondere Anforderungen an jeden einzelnen Schritt des Beschichtungsprozesses. Die Ausarbeitung einer Abscheideprozedur für β -Titanlegierungen erfolgte anhand der im Volumetrieversuch eingesetzten Scheibenproben (s. **Bild 3.14b**). Mit Blick auf die von *Senemmar*¹⁷ vorgeschlagene Vorgehensweise erfolgte die Abscheidung des Wasserstoffabsorbers auch in dieser Arbeit galvanisch, obwohl bekannt ist, dass die Oberflächenpassivierung des Titans eine gute Anbindung metallischer Überzüge sehr erschwert. Die Versuche zeigen, dass sowohl das Aktivierungs- als auch das Abscheideverhalten von der chemischen Zusammensetzung und vom Gefüge der Titanlegierung maßgeblich mitbestimmt wird. Zudem spielt die Reinheit der Titanoberflächen eine entscheidende Rolle. Die Oberflächenaktivierung hat die Aufgabe, die sich auf der Substratoberfläche befindende Titanoxidschicht zu zerstören und durch selektive Oxidation einzelner Legierungsbestandteile eine gute Haftung der anschließend aufzubringenden Katalysatorschicht zu ermöglichen. **Bild 3.15** veranschaulicht schematisch, dass für die galvanische Beschichtung der β -Titansubstrate insgesamt drei Elektrolysezellen mit einem Potentiostaten PGS 81 der Fa. Bank Elektronik GmbH verbunden wurden.

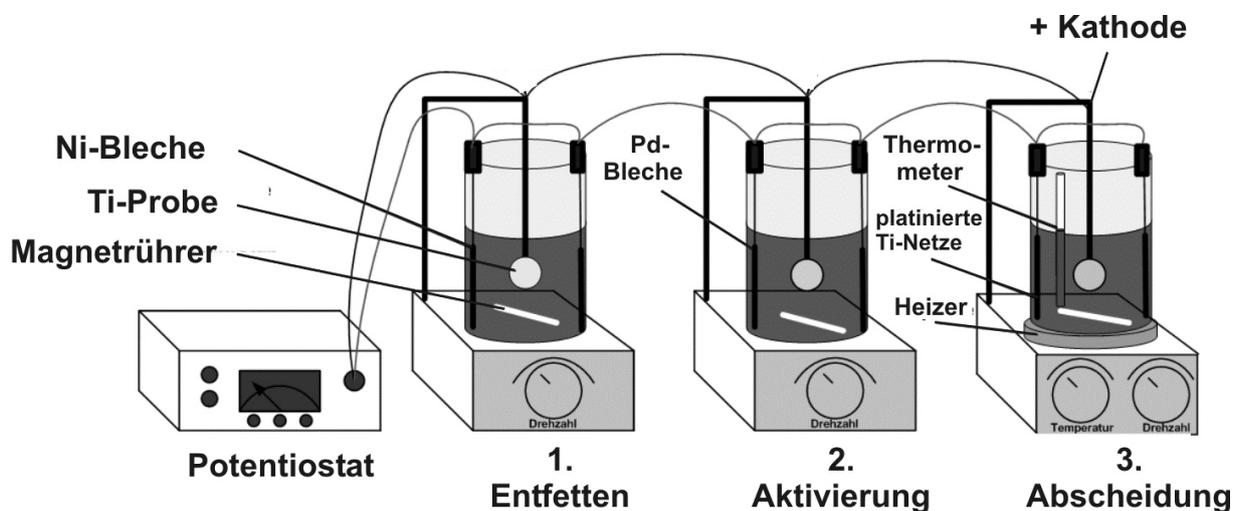


Bild 3.15: Versuchsanordnung zur galvanischen Veredelung von Titanoberflächen

Die zu beschichtenden Proben wurden nach kurzem Anschleifen und Reinigen durch Punktschweißen mit einem Nickeldraht verbunden. Hierzu stand eine Schweißvorrichtung der Fa. Resistronic AG zur Verfügung. Während des Beschichtungsprozesses wurden die Proben im ersten Schritt in dem hochalkalischen Elektrolyten EnprepTM Liquipur Builder Fecu der Fa. Enthone GmbH* entfettet. **Tabelle 3.2** verdeutlicht, dass insgesamt vier Elektrolytlösungen zur Untersuchung des Aktivierungsverhaltens der β -Titanlegierungen Ti-38644 (*solute-rich*) und Ti-1023 (*solute-lean*) herangezogen wurden, um abhängig vom α/β -Phasenanteil eine optimale Aktivierungsprozedur ermitteln zu können.

Tabelle 3.2: Elektrochemische Aktivierung von β -Titanoberflächen

Elektrolyt Nr.	1	2	3	4
Bezeichnung	CrO ₃ + HF	HNO ₃ + HF	Actane® F1	Titanbeize
Dauer	2 min	10 min	2 – 5 min	8 – 12 min
Stromdichte	---	---	1 A / dm ²	---
Badtemperatur	RT	RT	RT	66 °C – 72 °C
pH-Wert	8 – 10	k. A.	< 1	1,7 – 1,8
Bezugsquelle	---	AIMT ²⁰⁶	Enthone ²⁰⁶	HSO ²⁰⁶

Einzelne Proben der beiden β -Titanlegierungen wurden vor dem Beschichten gezielt wärmebehandelt, um so den Einfluss der Mikrostruktur auf das Aktivierungsverhalten beurteilen zu können. Dies geschah mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchung der sich nach dem Aktivieren auf den Probenoberflächen einstellenden Topographie (Struktur durch selektive Oxidation). Als weitere Kriterien zur Bewertung des Aktivierungsergebnisses dienten das Abscheideverhalten der Wasserstoffabsorber während des Beschichtens sowie letzten Endes das Hydrogenationsverhalten der beschichteten Proben bei niedrigen Prozesstemperaturen während der im Anschluss an das Beschichten durchgeführten volumetrischen Versuche.

Ohne Verzögerung wurde im dritten Schritt Pd, PdNi oder Ni stromführend als Wasserstoffabsorber auf den Substratoberflächen abgeschieden, die hierzu als Kathode geschaltet wurden. Mit einer Heizplatte wurden konstante Badtemperaturen von 40 °C – 50 °C realisiert. **Tabelle 3.3** fasst die zur galvanischen Beschichtung von β -Titanlegierungen verwendeten Elektrolytlösungen unter Angabe der optimalen Abscheideparameter zusammen.²⁰⁶

* Der Dank des Autors dieser Arbeit gilt Herrn Hans Ullrich Eckert von der Fa. Enthone GmbH in Langenfeld für die kostenlose Bereitstellung des für das Beschichten erforderlichen Materials, insbesondere der Elektrolyten.

Tabelle 3.3: Stromführende Abscheidung von Pd-, PdNi- und Ni-Schichten auf β -Titan

Elektrolyt Nr.	1	2	3
Bezeichnung	Palladex®	Pallacor® HT	Nickelbad
Metallgehalt [g / l]	25 Pd : 18 Ni	5 Pd	65 Ni
pH-Wert	7 – 7,5	6,8 – 7,1	3,8 – 4,2
Stromdichte [A / dm ²]	1 – 5	1 – 5	2
Badtemperatur [°C]	40 – 50	40	50
Anodenmaterial	Ti-Netz (platinert)	Ti-Netz (platinert)	Nickel (Platte)
Bezugsquelle	Enthone	Atotech	Schlötter

Im Allgemeinen zeichnen sich PdNi-Elektrolytlösungen durch eine gute Haftung und hohe Abscheideraten aus. Die Abscheidung der Legierungsschicht erfolgt bei Palladex® PdNiM2 HS aus kationischen $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Komplexen, wobei es zur Bildung homogener Mischkristalle kommt. Ein zunehmender Ni-Gehalt führt zur fortschreitenden Mischkristallhärtung. Dennoch sind PdNi-Schichten gemeinhin duktiler als Schichten aus Reinpalladium, sodass die Neigung zur Bildung von Poren und Rissen ebenfalls abnimmt.

Der zur Beschichtung von β -Titansubstraten verwendete pH-neutrale Reinpalladium-elektrolyt Pallacor® HT stammt von der Fa. Atotech Deutschland GmbH*. Die Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Palladium werden durch den im Absorber gelösten Wasserstoff beeinflusst. Die kathodische Wasserstoffabscheidung während des Palladinierens führt zu inneren Spannungen, welche die Bildung von Mikrorissen innerhalb der Beschichtung hervorrufen können. Die Bildung solcher Mikrorisse und partielle Abplatzungen von Pd-Schichten wurden auch von *Senemmar*¹⁷ nach galvanischer Abscheidung von Reinpalladium auf β -Titan festgestellt. Die lineare Abscheiderate des verwendeten Elektrolyten, welcher eine Pd-Konzentration von 5 g pro Liter aufwies, führt bei guter Aktivierbarkeit der β -Titanoberfläche bereits nach wenigen Sekunden zu einer mehr als 100 nm dicken Schicht. Im Vergleich zu konventionellem Palladium zeigen die aus Pallacor® HT abgeschiedenen Schichten eine sehr geringe Porosität im Bereich niedriger Schichtdicken.²⁰⁷ Zum Nachweis von Oberflächenfehlern wie Poren, Rissen oder großflächig abgelösten Bereichen und zur Untersuchung des Schichtwachstums (Abscheiderate) wurde das REM eingesetzt.

* Der Dank des Autors gilt an dieser Stelle Herrn Dr. Olaf Kurtz von der Fa. Atotech Deutschland GmbH für die kostenfreie Bereitstellung des Reinpalladiumelektrolyten.

3.3.6 Bestimmung der Phasenübergangstemperatur

Die thermohydrogene Behandlung setzt die Kenntnis des Wasserstoffeinflusses auf die stabilen und metastabilen Phasen und auf das ZTU-Verhalten einer β -Titanlegierung voraus. Um ein Lösungsglühen bei abgesenkter Temperatur im modifizierten β -Gebiet zu ermöglichen oder um die Hydridbildung durch Unterschreiten von $T_{\beta}(\text{H})$ herbeizuführen, muss zumindest der Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der Hochtemperaturphase bekannt sein.

Die Bestimmung der modifizierten Phasenübergangstemperatur $T_{\beta}(\text{H})$ erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit metallographisch unter Nutzung der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Zum Einsatz kamen ein Auflichtmikroskop Axioskop 2 der Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH sowie ein ultra-hochauflösendes Helios Nanolab 600 *Focused Ion Beam* (FIB) Gerät der Fa. FEITM. Das Lichtmikroskop wurde vorwiegend für Übersichtsaufnahmen verwendet. Das mit Feldemissionsquelle und *Inlens*-Detektoren ausgestattete *DualBeam*-System eignet sich aufgrund seiner Auflösung von 0,9 nm (15 kV) hervorragend zur Untersuchung von Phasenumwandlungen selbst bei geringen Nachweisgrenzen. Zur Bestimmung der wasserstoffmodifizierten Phasenübergangstemperatur kamen vorpräparierte Zylinderproben ($\varnothing = 5 \text{ mm}$, $l = 60 \text{ mm}$) zum Einsatz. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte in der Gasphase bei Variation von Temperatur und Wasserstoffpartialdruck unter Verwendung der im Folgekapitel beschriebenen horizontalen Glühapparatur. Zur Realisierung definierter Hydrogenationszustände wurden die Proben ausgehend vom technisch-lösungsgeglühten Zustand mit Wasserstoff beaufschlagt. Der Vorgehensweise von *Lohse*¹⁹⁶ entsprechend folgte der Hydrogenation die vollständige Homogenisierung des Mischkristalls durch ein weiteres Lösungsglühen an Luft bei $T_{\text{LG}} = T_{\beta}$. Nach Wasserabschreckung wurde eine für die Probe repräsentative mittlere Wasserstoffkonzentration durch Mehrfachbestimmung mittels LECO®-Wasserstoffanalysator ermittelt. Das verbliebene Zylinderstück wurde in Segmente der Länge 5 mm zerteilt. Anhand von Erfahrungswerten wurden diese ausgehend vom reinen β -Zustand für 24 h an Luft im Bereich des vermuteten modifizierten β -Transus geglüht.¹⁹⁶ Das Temperaturintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Auslagerungen wurde auf 20 °C festgelegt. Aus den so behandelten Proben wurden metallographische Schlitze hergestellt, welche rasterelektronenmikroskopisch entlang zweier orthogonaler Richtungen vollständig abgescannt wurden. Hierbei lag der Fokus auf den β -Korngrenzen als bevorzugte Bereiche für die Ausscheidung der α -Phase. Für eine bestimmte Wasserstoffkonzentration wurde $T_{\beta}(\text{H})$ als Mittelwert aus der höchsten Temperatur, bei welcher die α -Phase gerade noch nachzuweisen war, und der niedrigsten Temperatur, bei der dieser Nachweis misslang, gebildet.

Im Fall von Ti-38644 musste auch der technische β -Transus experimentell ermittelt werden. Die Literatur^{28, 69, 154, 190} gibt für diesen stark unterschiedliche Werte vor, sodass eine erste Eingrenzung über DSC-Analysen* erfolgte. Hierzu wurden kleine Zylinderproben für 1 h bei 815 °C lösungsgeglüht und anschließend für 24 h bei 480 °C ausgelagert, bevor sie einer Hochtemperatur-DSC Typ 404 der Fa. NETZSCH-Gerätebau GmbH zugeführt wurden. Die Wärmetönung wurde anhand von Aufheiz- und Abkühlkurven gemessen.

Die Vermeidung einer β -Kornvergrößerung bei gleichzeitiger Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase erfordert eine starke Absenkung von $T_\beta(H)$. Hierzu bedarf es hoher Wasserstoffkonzentrationen, die insbesondere bei der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 eine eutektoide Umwandlungsreaktion erwarten ließen. Deshalb wurde der Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität bis weit über den von Lohse¹⁹⁶ untersuchten Konzentrationsbereich hinaus untersucht. Mit Blick auf die Bedeutung der Hydride für die thermohydrogene Behandlung von $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen sollte der Übergang zum Stabilitätsbereich der Hydridphase für die beiden untersuchten β -Titanlegierungen zumindest grob eingegrenzt werden.

3.3.7 Wärmebehandlung metastabiler β -Titanlegierungen

Zur Durchführung aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit erforderlichen Vakuumglühprozesse als auch für die Wärmebehandlung metastabiler β -Titanlegierungen unter Gasatmosphäre kam eine am IFWT aufgebaute horizontale Glühapparatur zum Einsatz, die unter anderem von Lohse¹⁹⁶ und Senemmar¹⁷ ausführlich beschrieben wird und in **Bild 3.16** schematisch dargestellt ist. Wesentliche Bestandteile sind ein Temperaturregler der Fa. Invensys Systems GmbH, ein Vakuumpumpensystem und ein Gasanschluss mit Durchflussregelung der Fa. Brooks® Instrument GmbH. Zur Temperaturmessung im Ofeninneren kam ein Mantelthermoelement zum Einsatz. Durch das äußere Einwirken eines Magnetfeldes ließen sich die Proben nach Etablierung des Vakuums bzw. der gewünschten Gasatmosphäre beliebig innerhalb des Ofenrohres hin und her bewegen. Probenseitig wurde die Wasserstoffaufnahme der β -Titansubstrate durch Abscheidung katalytisch wirkender Beschichtungen optimiert. Ofenseitig sollte die Verwendung von Zirkonfolie† als selektiver Gasabsorber die Systemreinheit erhöhen und auf diese Weise das (De-)Hydrogenationsverhalten optimieren.²⁰⁸

* Mein Dank gilt Herrn Dr. Andreas Otto von der GFE Metalle und Materialien GmbH für die Initiierung der DSC-Analysen beim Fraunhofer IFAM Dresden und Herrn Thomas Hutsch für deren Durchführung.

† Mein Dank gilt Herrn Thomas Fleckenstein von der Fa. TIMET Germany GmbH in Düsseldorf für die unentgeltliche Bereitstellung ausreichender Mengen an Zirkon-Folie und Titanschwamm.

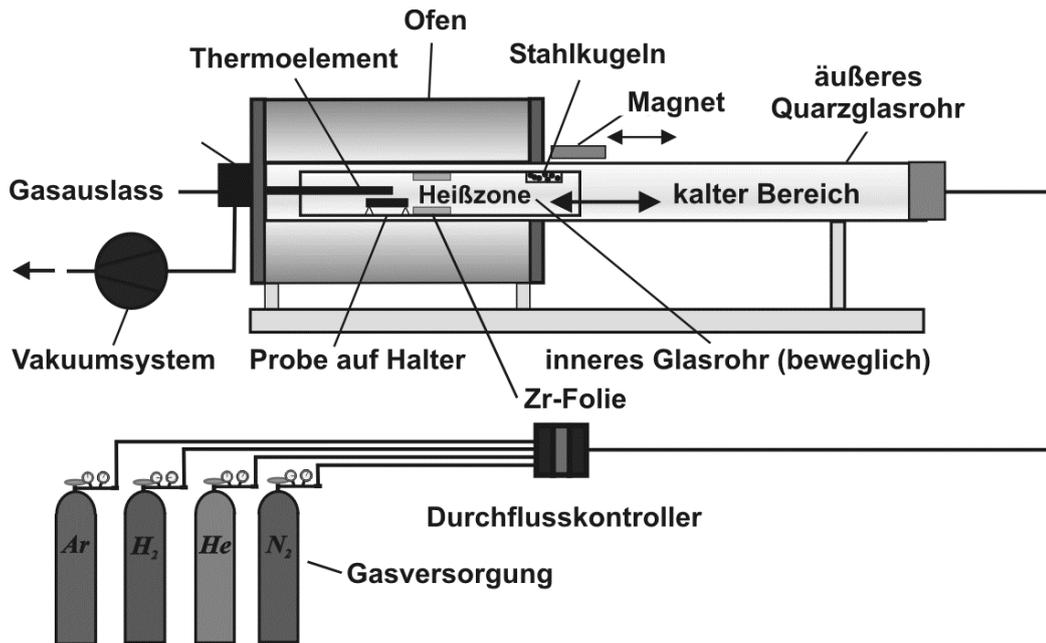


Bild 3.16: Horizontale Vakuumglühapparatur mit Gasanschluss (schematisch)^{17, 196}

Gettermaterialien besitzen die Fähigkeit, Gase durch Absorption, Adsorption oder Okklusion zu binden. Zirkon bildet stabile Lösungen oder reagiert mit Gasen wie O, N, CO und CO₂. Nach thermischer Aktivierung des Getters erfolgt die H₂-Aufnahme diskontinuierlich im Temperaturbereich zwischen 300 °C bis 500 °C und aufgrund der Umwandlung von α- zu β-Zirkon ab ca. 850 °C. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich wird gelöster Wasserstoff abgegeben. Temperaturabhängig zeigt Zirkon ein reversibles Ab- bzw. Desorptionsverhalten für Wasserstoff. Im Gettermaterial werden ebenfalls O₂ und N₂ gelöst. Die selektive Absorption zeigt sich nun darin, dass diese Gase genau in dem Temperaturbereich aufgenommen werden, wo die H₂-Aufnahme nur sehr eingeschränkt stattfindet. Durch Aufnahme der im Gasstrom vorhandenen Verunreinigungen während der (De-)Hydrogenation werden auf den β-Titansubstratoberflächen bessere Ab- bzw. Desorptionsbedingungen geschaffen, indem die fortschreitende Oberflächenpassivierung während der thermohydrogenen Behandlung reduziert wird. Unter Verwendung von Zirkon-Folie unterbleibt die Bildung charakteristischer Anlauffarben auf den Oberflächen der Titanproben weitgehend. Stattdessen färben sich diese goldgelb, was auf die Bildung dünner Titanitridschichten hindeutet. Bei der Wasserstofffreisetzung wird der ursprüngliche Vakuumwert unter Verwendung von Zirkon-Folie schneller wieder erreicht, was kürzere Prozesszeiten bedeutet. Die Verwendung von Zirkon hilft, eine saubere Prozessumgebung während der thermohydrogenen Behandlung zu erhalten. Dies ist für die erfolgreiche Umsetzung der THP von großer Bedeutung (s. **Kapitel 2.10**).

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden einleitend die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften der metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 vorgestellt. Zum Abschluss des Kapitels dienen diese zur Konzeption an die Bedürfnisse der jeweiligen β -Titanlegierung angepasster thermohydrogener Prozesse und zur Bewertung der durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement realisierten Gefügemodifikationen im Hinblick auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Zwischenzeitlich werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme und zum Einfluss der auf den Titanoberflächen abgeschiedenen Beschichtungen auf die Wasserstoffabsorption vorgestellt. Aufgrund der Vielzahl der die thermohydrogene Behandlung von β -Titanlegierungen begleitenden Untersuchungen folgte der Entschluss, die hieraus gewonnenen Erkenntnisse unter Miteinbezug des Literaturkenntnisstandes unmittelbar an den Enden der jeweiligen Unterkapitel zu diskutieren.

Im Verlauf dieses Kapitels wird deutlich, dass die experimentell gewonnenen Erkenntnisse zum Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften einerseits und zu den durch temporäres Hinzulegieren von Wasserstoff in den beiden β -Titanlegierungen realisierbaren Gefügemodifikationen andererseits zu einer Abkehr von der ursprünglich vorgesehenen Dreistufenstrategie führen mussten. Eine Optimierung der Feinkorn- und Ausscheidungshärtung über den angedachten klassischen 3-stufigen THP war auf Basis der Ergebnisse nicht zu erwarten.

Eine Bewertung und Diskussion der in dieser Arbeit ausgearbeiteten thermohydrogenen Prozesse mit Blick auf die übergeordnete Zielsetzung einer Optimierung der mechanischen Eigenschaften metastabiler β -Titanlegierungen auf Basis thermohydrogen erzeugter innovativer Gefügezustände erfolgt im Anschluss in **Kapitel 5**.

4.1 Thermomechanische Behandlung metastabiler β -Titanlegierungen

4.1.1 Die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

Die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Ti-38644) wurde im β -umgeformten Zustand (s. **Bild 2.13**) bezogen. Die Strangpressung an einen Zieldurchmesser von 30 mm erfolgte bei einem Umformgrad von $\eta = 1:38$ und einer Stempelgeschwindigkeit von $v_{WU} = 15,4 \text{ mm/s}$. Die glasgeschmierten Stangen wurden anschließend in Wasser abgeschreckt. Die **Bilder 4.1a** und **b** verdeutlichen eine recht heterogene Korngröße des reinen β -Gefüges im Zustand der Anlieferung. Die dargestellten gekrümmten Korngrenzen deu-

ten ein Ungleichgewichtsgefüge an. Der mittlere β -Korndurchmesser ergibt sich nach Anwendung des Linienschnittverfahrens zu $62\ \mu\text{m}$ für den Lieferzustand. Die Härte beträgt hier $290\ \text{HV}\ 0,2$ und die mit TGHE gemessene Wasserstoffkonzentration liegt bei $0,6\ \text{At.-%}$.

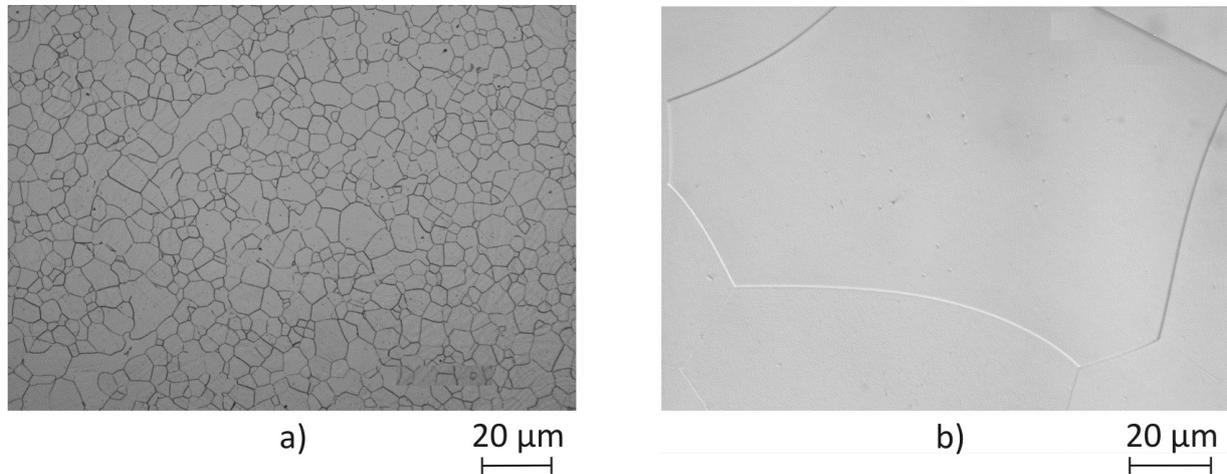


Bild 4.1: Lichtmikroskopische Gefügedarstellung: a) heterogenes einphasiges β -Gefüge in Ti-38644 im Lieferzustand, b) ausscheidungsfreie β -Korngrenzen im Matrixgefüge

Tabelle 4.1 zeigt die mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) bestimmte chemische Zusammensetzung der hochstabilisierten β -Titanlegierung unter Angabe des Wertes für das Molybdänäquivalent und der experimentell ermittelten Phasenübergangstemperatur T_β .

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung [Gew.-%] von Ti-38644 (*solute-rich*)

Al	V	Cr	Mo	Zr	Ti	Mo _{Äq}	T_β [°C]
3,58	8,11	5,39	4,22	3,61	<i>bal.</i>	16	780

Die technische Wärmebehandlung von Ti-38644 sieht ein β -Glühen ($T_{LG} = T_\beta + 30\ ^\circ\text{C}$) gefolgt von einer Auslagerung zwischen 4 h und 24 h bei $454\ ^\circ\text{C} \leq T_A \leq 595\ ^\circ\text{C}$ vor.^{154, 190} Die auf das Halbzeug angewandten Wärmebehandlungsparameter führen ausnahmslos zur Bildung ausscheidungsfreier β -Bereiche und zu einer kontinuierlichen Belegung der β -Korngrenzen mit der schädigenden α_{KG} -Phase. Die β -Glühung führt im Korninneren als auch an den Matrixkorngrenzen zur Ausscheidung rundlicher Silizide des Typs $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$, die als Nukleationspunkte für die Bildung der α_s -Phase während der Auslagerung dienen. Untersuchungen zum Einfluss von Auslagertemperatur und -zeit ergeben den maximal ausscheidungsgehärteten Zustand zu $420\ \text{HV}\ 0,2$ nach 24-stündiger Auslagerung bei $T_A = 480\ ^\circ\text{C}$.

Eine Zunahme der Auslagertemperatur führt zu einer Vergrößerung der α_S -Nadeln und zu einer Ausweitung der ausscheidungsfreien Bereiche. Die Reduktion der Auslagerzeit ergibt eine nicht vollständige Ausscheidungshärtung. All die genannten Effekte bedingen einen Abfall der Härte im Vergleich zum maximal ausscheidungsgehärteten Zustand. Das technisch lösungsgeglühte (1 h bei 815 °C) und ausgelagerte (28 h bei 500 °C) Gefüge von Ti-38644 zeigen die hochauflösenden REM-Aufnahmen in den **Bildern 4.2a** und **b**. Die ausscheidungsfreien Bereiche bilden sich inmitten der ausgehärteten β -Matrix. Bei höherer Vergrößerung wird die Kontinuität der zirka 250 nm breiten α_{KG} -Säume deutlich.

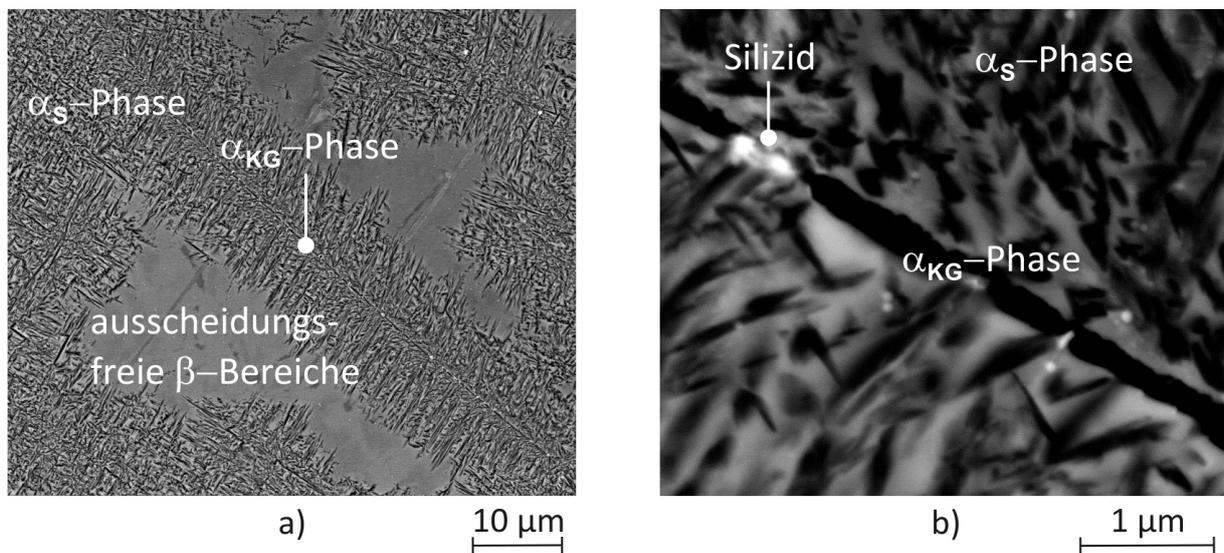


Bild 4.2: Gefüge von Ti-38644 nach technischer Wärmebehandlung: a) ausscheidungsfreie Bereiche und α_{KG} -Phase, b) kontinuierlicher α_{KG} -Saum neben Silizid auf β -Korngrenze

Bezugnehmend auf **Kapitel 2.6** war davon auszugehen, dass die nach technischer Wärmebehandlung gebildeten Gefügemerkmale eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bewirken. Gemäß *Lütjering* und *Williams*⁶⁹ sowie *Wagner* und *Gregory*^{77,78} folgte der Entschluss, dem thermohydrogenen Prozess eine Mehrfachauslagerung als bestmöglichen Referenzzustand gegenüberzustellen. Diese besteht aus einer Niedertemperatur- und einer Hochtemperaturlagerung zur Einstellung des Festigkeits- / Duktilitätsverhältnisses in einem vollständig rekristallisierten β -Gefüge. Hierzu wurde Ti-38644 im ersten Schritt bei T_β lösungsgeglüht. Die **Bilder 4.3a** und **b** veranschaulichen an einem für 6 h bei 480 °C ausgelagerten und mit Ammoniumbifluorid (NH_4HF_2) farbgeätzten Gefüge, dass der Anteil an nicht rekristallisierten β -Körnern durch Anhebung von T_{LG} sukzessiv reduziert werden kann.

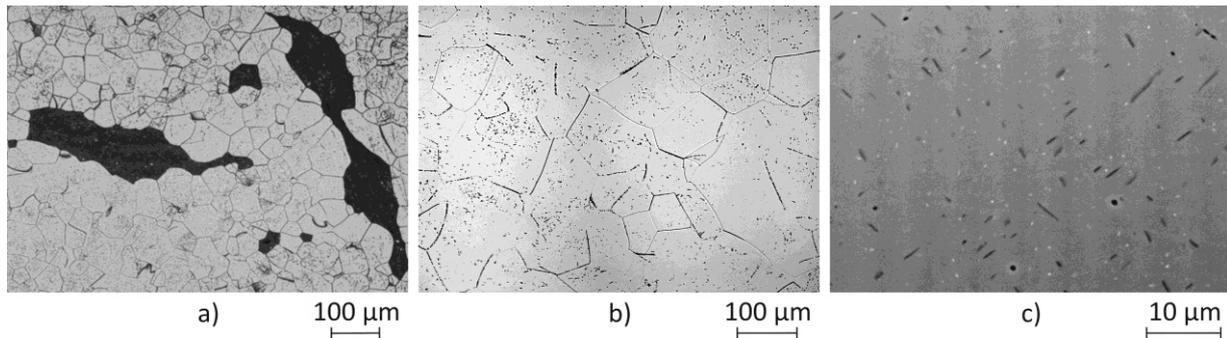


Bild 4.3: a) und b) Einfluss der Lösungsglüh-temperatur auf die β -Rekristallisation in Ti-38644, c) homogene Ausscheidung von α -Nadeln nach Vorauslagerung (12 h bei 440 °C)

Ein Lösungsglüh für 30 min bei 920 °C resultiert in einem vollständig rekristallisierten β -Gefüge (s. **Bild 4.3b**) aber auch in einer quasi Verdopplung der mittleren β -Korngröße auf $\bar{d}_{K,\beta} = 120 \mu\text{m}$. **Tabelle 4.2** enthält die aus den durchgeführten Kornwachstumsmessungen gemäß **Gleichung (2.21)** ermittelten Werte für die Kornwachstumsrate und den Kornwachstumsexponenten. Im Zeitgesetz ist die Rekristallisationsdauer in Stunden einzusetzen.

Tabelle 4.2: Kinetik des β -Kornwachstums in Ti-38644 nach Lösungsglüh bei 920 °C

	$d_{K0} [\mu\text{m}]$	K_{KW}	n_{KW}
$T_{LG} = T_{\beta} + 140 \text{ °C}$	62	86,5	0,492

Die Vorauslagerung des vollständig rekristallisierten β -Gefüges erfolgt im Temperaturbereich $425 \text{ °C} \leq T_{VA} \leq 460 \text{ °C}$.^{154, 190} Gemäß dem in **Bild 3.2** dargestellten ZTU-Diagramm kommt es in diesem engen Temperaturfenster zu einer indirekten Ausscheidung der α -Phase auf β' -Präkursoren ($\beta + \beta' \Rightarrow \beta + \beta' + \alpha$). Diese bildet die Voraussetzung für die homogene Ausscheidung festigkeitssteigernder α_s -Nadeln während der Endauslagerung. Die REM-Aufnahme in **Bild 4.3c** belegt, dass eine Vorauslagertemperatur von $T_{VA} = 440 \text{ °C}$ eine Vorauslagerzeit von $t_{VA} = 12 \text{ h}$ für die homogene Verteilung der α_s -Phase im β -MK erfordert. Hierbei wird die Bildung von α_{KG} -Phase unterdrückt. Eine Erhöhung von T_{VA} zugunsten kürzerer Vorauslagerzeiten führt hingegen verstärkt zur Bildung von α_{KG} -Säumen.

Durch eine 24-stündige Endauslagerung ($t_{EA} = 24 \text{ h}$) bei einer Endauslagertemperatur von $T_{EA} = 500 \text{ °C}$ wird der Ausscheidungsprozess für die α_s -Phase vollendet. **Bild 4.4a** dokumentiert rasterelektronenmikroskopisch, dass die beschriebene Duplex-Auslagerung zu einem

vollständig und homogen ausgehärteten β -Gefüge in Ti-38644 führt. **Bild 4.4b** verdeutlicht eine parallele Ausrichtung von ausgeschiedenen α_S -Nadeln mit stark unterschiedlicher Größe. In der unmittelbaren Umgebung sehr langer Ausscheidungen lassen sich nur kleine ausscheidungsfreie Bereiche ausmachen. Die α_{KG} -Phase ist nicht auffindbar.

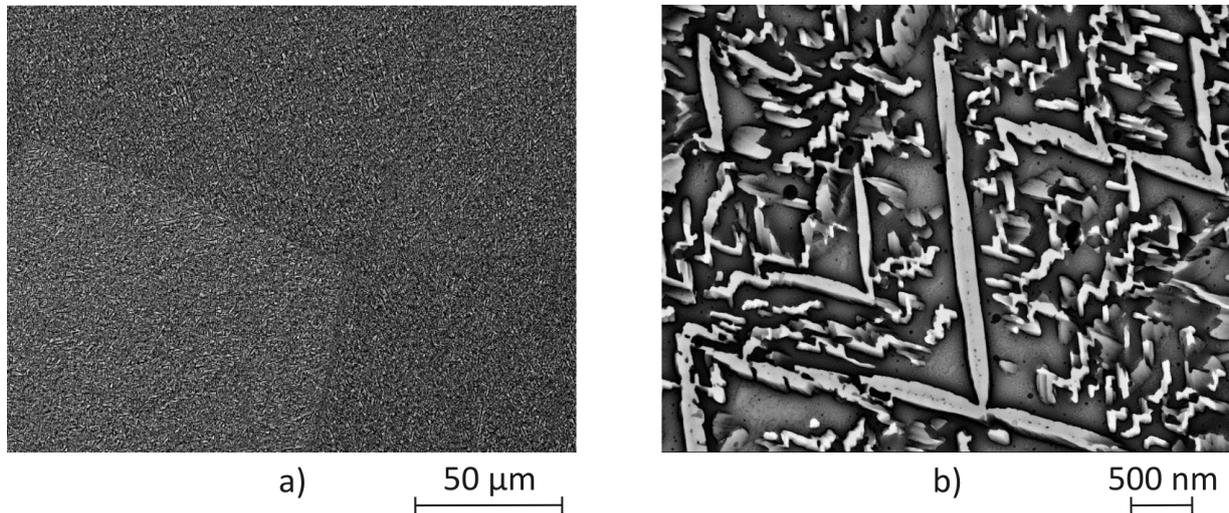


Bild 4.4: Gefüge von Ti-38644 nach Duplex-Auslagerung: a) homogene und vollständig ausgeschiedene α_S -Phase, b) Anordnung und Größe der im β -Korn gebildeten α_S -Nadeln

Die REM-Aufnahme in **Bild 4.5a** zeigt das Erscheinungsbild der α_S -Phase für den maximal ausscheidungsgehärteten Zustand. Entlang der β -Korngrenzen bilden sich α_{KG} -Säume und von diesen ausgehend parallel in das β -Korn vordringende α_S -Nadeln (*side plates*).⁶⁹

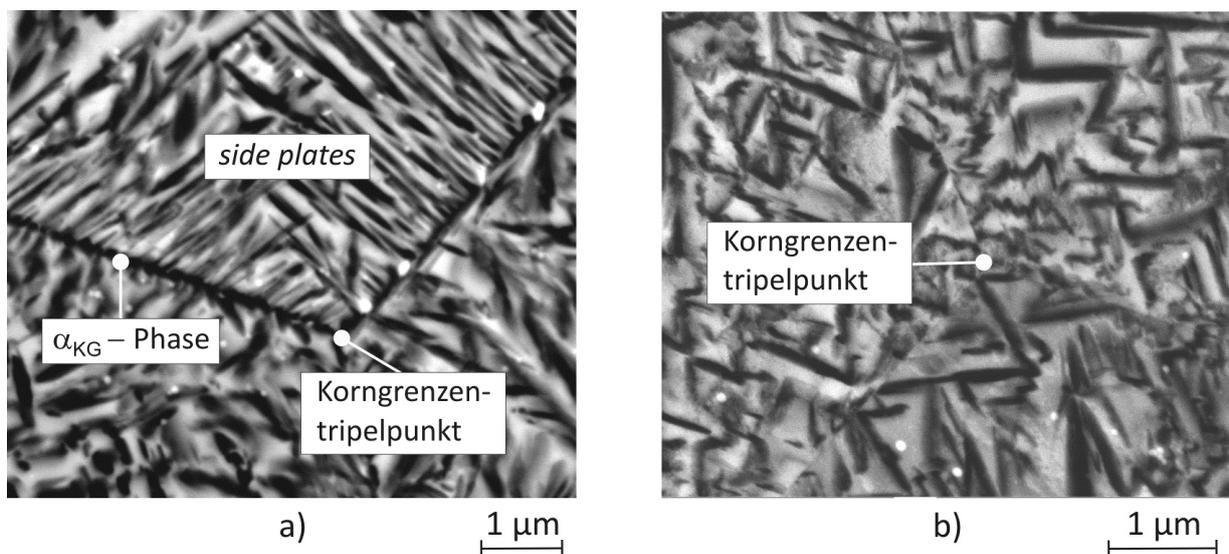


Bild 4.5: Gefüge in Ti-38644: a) maximal ausgehärtet und b) nach Duplex-Auslagerung

Der in **Bild 4.5b** dargestellte duplex-ausgelagerte Zustand weist weder kontinuierliche α_{KG} -Säume noch ausscheidungsfreie Bereiche auf. Von den β -Korngrenzen ausgehende α_{S} -Nadeln (*side-plates*) werden am dargestellten Korngrenztripelpunkt nicht erkannt.

Bild 4.6a fasst die σ - ε -Antworten von verschiedenartig wärmebehandeltem Ti-38644 zusammen. Für das oberhalb von T_{β} umgeformte einphasige β -Gefüge ergibt sich ein Spannungsabfall unmittelbar nach Erreichen der Elastizitätsgrenze (*yield drop*), gefolgt von einem Übergang zu einer nahezu konstanten Spannung über einen ausgeprägten Dehnungsbereich hinweg. Die während des Lösungsglühens einsetzende β -Kornvergrößerung führt zu einer leichten Entfestigung bei nahezu gleichbleibenden Verformungskennwerten. Die Ausscheidung der α_{S} -Phase während der Auslagerung ergibt eine deutliche Verfestigung bei abfallender Duktilität. Ebenso ist ein Anstieg des E-Moduls festzustellen. Gegenüber dem technisch ausgelagerten Gefüge führt die Duplex-Auslagerung zu einer deutlich höheren Bruchdehnung. Die **Bilder 4.6b** und **c** belegen, dass der Duktilitätsgewinn mit einem Übergang von sprödem interkristallinem zu duktil transkristallinem Bruchverhalten verbunden ist.

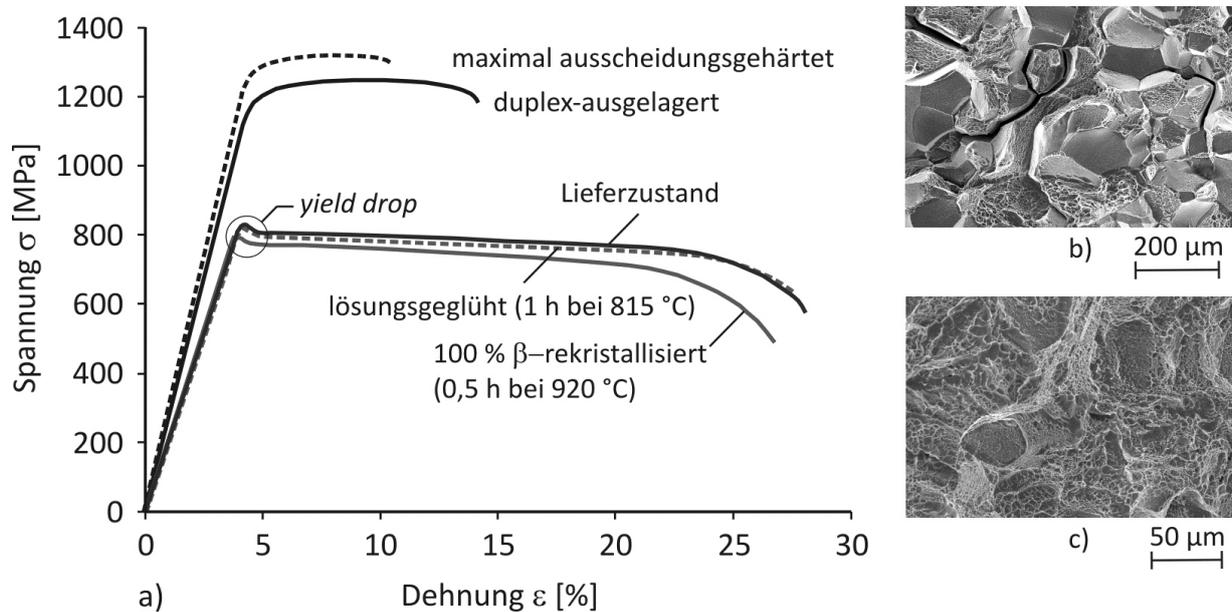


Bild 4.6: a) Verhalten von Ti-38644 im Zugversuch, b) und c) Fraktographie nach technischer ($R_{\text{m}} = 1320 \text{ MPa}$, $\varepsilon_{\text{B}} = 6\%$) und Duplex-Auslagerung ($R_{\text{m}} = 1248 \text{ MPa}$, $\varepsilon_{\text{B}} = 11\%$)

Tabelle 4.3 fasst die Spannungs-Dehnungs-Kurven für die im Fall von Ti-38644 untersuchten Wärmebehandlungszustände zusammen. Demnach führt eine Zunahme der Lösungsglüh-temperatur mehr und mehr zu einer Entfestigung. Die Duplex-Auslagerung besticht im

Vergleich zur technischen Wärmebehandlung gemäß **Bild 2.13** durch eine höhere Duktilität bei vergleichbarer Festigkeit.

Tabelle 4.3: σ - ε -Verhalten von Ti-38644 nach verschiedenen Wärmebehandlungen

Wärmebehandlung	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$\sigma_{0,02}$ [MPa]	E [GPa]	ε_B [%]	Z [%]
Lieferzustand	830	830	---	75	25	60
1 h 815 °C	820	820	---	77	23	55
0,5 h 920 °C	794	793	---	75	25	63
28 h 500 °C*	1255	1195	1053	102	8	14
28 h 480 °C*	1320	1250	1060	107	6	10
DUPLEX	1248	1188	1093	103	11	18

*) Den Auslagerungen ging jeweils eine technische Lösungsglühung für 1 h bei 815 °C voraus.

Unter symmetrischer Zug- / Druckbelastung ($R_\sigma = -1$) ergibt sich ein Mittelwert für die Dauerfestigkeit von $\sigma_{D,50\%}^{\leftrightarrow} = 700$ MPa für die duplex-ausgelagerte β -Titanlegierung Ti-38644. Die Abfolge der Ermüdungsversuche ist in **Bild 4.7a** dargestellt. Die Auftragung der Summenhäufigkeiten über den jeweiligen Spannungshorizonten erfolgt nach **Bild 4.7b** in einem Wahrscheinlichkeitsnetz. Die Standardabweichung wurde zu $s = 22$ MPa bestimmt.

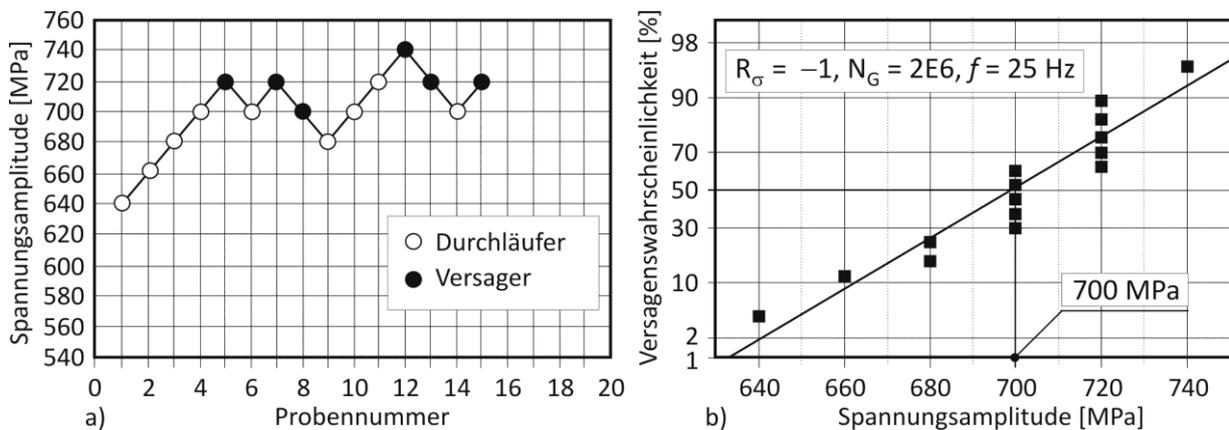


Bild 4.7: Bestimmung der Dauerfestigkeit von duplex-ausgelagertem Ti-38644 unter Zug- / Druckbelastung: a) Abfolge der Spannungshorizonte und b) Wahrscheinlichkeitsnetz

In gleicher Weise wurde die Dauerfestigkeit der duplex-ausgelagerten β -Titanlegierung nach Umlaufbiegeprüfung bei einer Frequenz von 50 Hz ermittelt. Hiernach ergibt sich $\sigma_{D,50\%}^{\curvearrowright}$ zu 745 MPa. Die Standardabweichung s liegt bei 24 MPa. Auf die graphische Darstellung wird unter Verweis auf die entsprechende Literaturstelle verzichtet.²⁰⁹ In **Tabelle 4.4** werden stattdessen die Ergebnisse der an Ti-38644 durchgeführten Ermüdungsversuche für die Zug- / Druck- und Umlaufbiegebelastung unter Angabe des Probenumfangs zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Dauerfestigkeit von Ti-38644 nach Duplex-Auslagerung

HCF-Versuche ($N_G = 2 \cdot 10^6$)	Anzahl der Versuche ($R_\sigma = -1$)	$\sigma_{D, 50\%}$ [MPa]	s [MPa]
Zug- / Druck \leftrightarrow	15	700	22
Umlaufbiegung \circ	15	745	24

Exemplarisch zeigen die **Bilder 4.8a** und **b** Bruchflächen der unter Zug- / Druckbelastung ermüdeten β -Titanlegierung Ti-38644. Im duplex-ausgelagerten Zustand (s. **Bild 4.8a**) erfolgt die Ermüdungsrissinitiierung ohne Ausnahme an den Probenoberflächen. Nach der technischen Wärmebehandlung ($R_m = 1255 \text{ MPa}$, $\varepsilon_B = 8\%$) erfolgt die Rissbildung im Probeninneren, ausgehend von α_{KG} -Säumen oder ausscheidungsreichen Bereichen (s. **Bild 4.8b**).

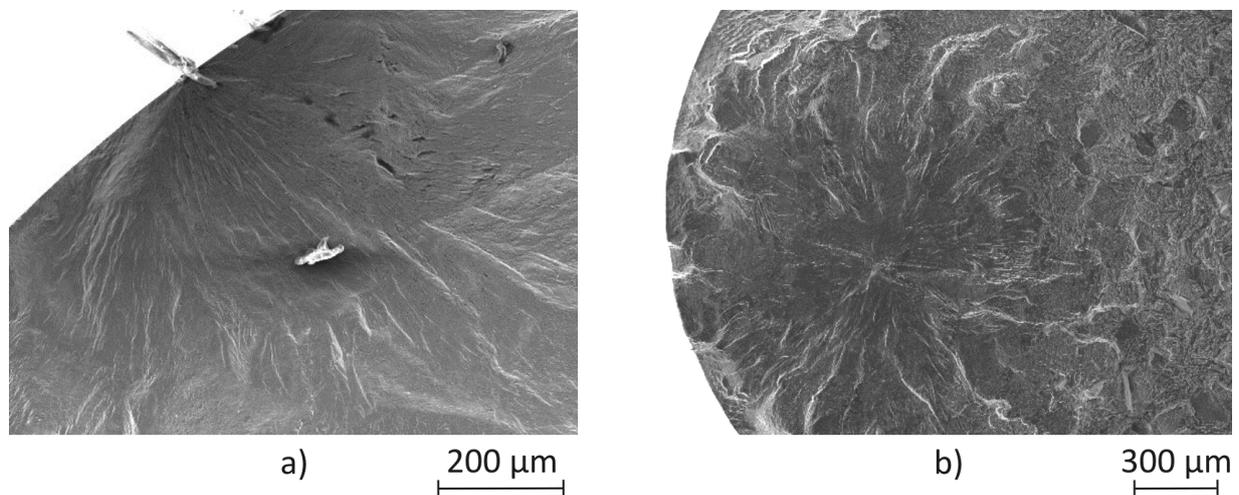


Bild 4.8: Ermüdungsrissinitiierungsorte in Ti-38644 nach zyklischer Zug- / Druckbeanspruchung: a) duplex-ausgelagert ($\sigma_A = 720 \text{ MPa}$, $N_B = 1,17 \cdot 10^6$) und b) nach technischer Auslagerung auf moderate Festigkeit ($\sigma_A = 600 \text{ MPa}$, $N_B = 3,7 \cdot 10^3$)

Bild 4.9a zeigt Bereich I der Rissausbreitungskurve für die im Fall von Ti-38644 untersuchten Wärmebehandlungszustände unter Angabe der jeweiligen ΔK_{th} -Werte. Im Vergleich zum Lieferzustand ($3,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \leq \Delta K_{th} \leq 3,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) führt das rekristallisierte β -Gefüge zu ΔK_{th} -Werten zwischen $3,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $4,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Nach anschließender Ausscheidungshärtung ($R_m = 1255 \text{ MPa}$, $\varepsilon_B = 8\%$) fällt der Rissausbreitungswiderstand auf Werte zwischen $2,3$ und $2,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ab. Im Vergleich hierzu zeigen sich die Schwellenwerte nach Duplex-Auslagerung mit $2,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \leq \Delta K_{th} \leq 3,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ etwas erhöht. Mikroskopisch ergibt sich

hier ein eher transkristalliner Rissverlauf nahe ΔK_{th} während bei den einphasigen β -Zuständen ein mehr interkristalliner Rissfortschritt bei niedrigen ΔK_{th} -Werten auftritt. **Bild 4.9b** zeigt das Rissausbreitungsverhalten von Ti-38644 im *Paris*-Gebiet für den einphasigen β -Zustand (Lieferzustand mit $\bar{d}_{K,\beta} = 62 \mu\text{m}$) und für das ausgehärtete Gefüge.

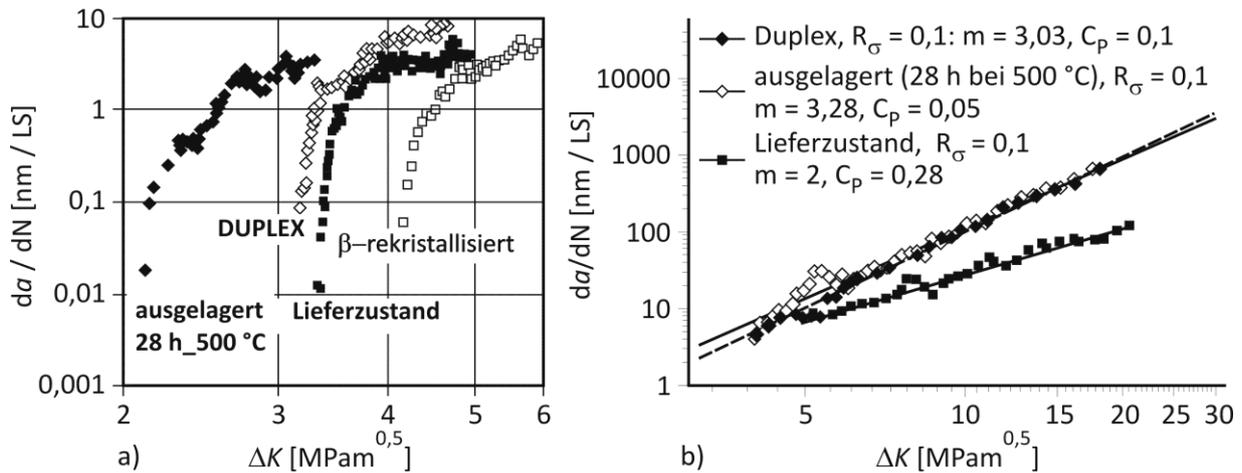


Bild 4.9: Langrisswachstum in Ti-38644: a) $(da/dN - \Delta K)$ -Kurven im Bereich des Schwellenwertes der Ermüdungsrissausbreitung, b) ausgewählte Kurvenläufe im *Paris*-Gebiet

Tabelle 4.5 beschreibt das Langrisswachstumsverhalten in Ti-38644 in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand in den Bereichen I und II der Rissausbreitungskurve. Angegeben werden die ΔK_{th} -Werte sowie die von Werkstoff und Beanspruchung abhängigen Konstanten C_p und m im *Paris-Erdogan*-Gesetz nach **Gleichung (2.27)**.

Tabelle 4.5: Kennwerte der Ermüdungsrissausbreitung in Ti-38644 ($R_\sigma = 0,1$)

Wärmebehandlung	$\Delta K_{th} [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}]$	$C_p [\text{nm} / \text{LW}]$	m
Lieferzustand	3,1 bis 3,4	0,28	2
β -rekristallisiert	3,7 bis 4,6	0,09	2,8
ausgelagert (28 h_500 °C)*	2,6	0,05	3,28
Duplex-Auslagerung	2,9 bis 3,2	0,1	3,03

*) nach vorheriger technischer Lösungsglühung für 1 h bei 815 °C

4.1.2 Zusammenfassung und Diskussion

- Die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 wurde im Zustand nach β -Umformung bezogen. Das einphasige Gefüge enthält zahlreiche rundliche Partikel, die mit Hilfe hochauflösender EDX-Untersuchungen und unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Rack und

Headley²¹⁰ sowie Ankem et al.²¹¹ als Silizide des Typs $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$ identifiziert wurden. Die Ausscheidung der α_s -Phase erfolgt bevorzugt im Umfeld der gebildeten Silizide.

- Für technisch wärmebehandelte β -Titanlegierungen (z. B. *solute-lean*) dokumentiert die Literatur eine stetige Zunahme der Dauerfestigkeit bei steigendem $R_{p0,2}$.^{28, 82, 83} Die Untersuchung von Ti-38644 (*solute-rich*) ergibt hingegen, dass ausscheidungsfreie Bereiche und α_{KG} -Säume eine Obergrenze für die Dauerfestigkeit definieren, indem sie den Widerstand gegen die Ermüdungsrissinitiierung mit zunehmender Matrixaushärtung mehr und mehr kontrollieren. Die gleichzeitige Optimierung von statischer und zyklischer Festigkeit durch technische Wärmebehandlung (s. **Bild 2.13**) war somit nicht unbedingt zu erwarten.
- Ausscheidungsfreie Bereiche und die α_{KG} -Phase gelten als „weich“, sodass sich die einsetzende monotone ($\sigma_{0,02}$) und zyklische plastische Verformung (σ_D) hierauf konzentrieren. Die Ermüdungsrissbildung wird zusätzlich durch den Festigkeitsunterschied zwischen diesen weichen Zonen und der sie umgebenden ausgehärteten β -Matrix sowie durch ein zunehmend inhomogenes Versetzungsgleiten begünstigt.^{28, 69, 77, 78}
- Ferrero et al.⁸⁴ nennen die β -Korngröße als den die Ermüdungslebensdauer einer β -Titanlegierung maßgeblich bestimmenden Gefügeparameter während dem Ausscheidungsverhalten der α_s -Phase nur eine untergeordnete Rolle zugeschrieben wird. Zur Vermeidung einer Kornvergrößerung werden folglich Lösungsglühtemperaturen nur knapp oberhalb des β -Transus empfohlen. Lässt sich die Bildung von α_{KG} -Phase während der Wärmebehandlung nicht unterdrücken, so trägt ein feines β -Korn zur Reduktion der Versetzungsgleitwege entlang der belegten β -Korngrenzen bei. Die Rolle der β -Korngröße für die Ermüdungslebensdauer tritt umso mehr in den Hintergrund, je mehr es gelingt, eine kontinuierliche Belegung der β -Korngrenzen durch α_{KG} -Phase zu vermeiden.²⁸ Auch Lütjering und Williams⁶⁹ benennen die α_{KG} -Phase als den die Ermüdungslebensdauer von β -Titanlegierungen bestimmenden Gefügeparameter. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, dass die α_{KG} -Phase auch die Duktilität im Zugversuch herabsetzt.²⁰⁹
- Folgerichtig wurde eine Duplex-Auslagerung dem thermohydrogenen Prozess als bestmögliche Wärmebehandlung gegenübergestellt. Hierbei wurden die Lösungsglüh- und Vorauslagerparameter auf die Prozesshistorie der β -Titanlegierung abgestimmt. Eine ungünstig gewählte Vorauslagertemperatur begünstigt die inhomogene Ausscheidung der α_s -Phase. Im Vergleich zur technischen Wärmebehandlung ergibt die Duplex-Auslagerung von Ti-38644 eine überlegene Dauerfestigkeit bei vergleichbarer Streckgrenze.

- Die Erhöhung der Dauerfestigkeit durch Duplex-Auslagerung basiert auf einer homogenen indirekten Ausscheidung der α_s -Phase ($\beta \Rightarrow \beta + \beta' \Rightarrow \beta + \beta' + \alpha$), ausgehend von der metastabilen β -Phase (s. **Bild 3.2**). Das vollständig rekristallisierte β -Gefüge reduziert die Triebkraft für die Bildung von α_{KG} -Phase entlang der β -Korngrenzen.
- Die Vermeidung von α_{KG} -Phase und ausscheidungsfreien Bereichen bedingt die richtige Wahl der Lösungsglüh- und Vorauslagerungstemperatur. Die abschließende Endauslagerung dient der Realisierung des gewünschten Verhältnisses von Festigkeit zu Duktilität.
- Im Vergleich zum Lieferzustand zeigt das β -geglühte Gefüge einen leichten Festigkeitsabfall im Zugversuch, der gemäß *Hall-Petch*-Beziehung^{35,36} auf die hierbei einsetzende Kornvergrößerung zurückgeführt wird. Das rekristallisierte β -Korn weist zudem eine deutlich niedrigere Versetzungsdichte auf als das β -umgeformte Gefüge (Verformungsverfestigung). Eine starke Verfestigung wird durch Ausscheidung der α_s -Phase erzielt. Nach technischer Wärmebehandlung führt ein zunehmender Volumenanteil an ausscheidungsfreien Bereichen zu einem Abfall der Proportionalitätsgrenze $\sigma_{0,02}$. Die bei vergleichbarer Streckgrenze $R_{p0,2}$ nach der Duplex-Auslagerung festgestellte Duktilitätszunahme erfolgt durch Reduktion der entlang der β -Korngrenzen kontinuierlich gebildeten α_{KG} -Säume.
- Im HCF-Versuch ($R_\sigma = -1$, $N_G = 2 \cdot 10^6$) ergeben sich für den duplex-ausgelagerten Zustand mit $\sigma_{D,50\%}^{\leftarrow} = 700$ MPa bzw. $\sigma_{D,50\%}^{\rightarrow} = 745$ MPa vergleichsweise hohe Dauerfestigkeiten bei gegebener Streckgrenze.^{78, 154, 190} Die Ermüdungsrissinitiierung erfolgt stets an den Probenoberflächen. Nach technischer Wärmebehandlung hingegen bilden sich die Ermüdungsrisse unter Zug- / Druckbelastung meist im Probeninneren, ausgehend von den ausscheidungsfreien Bereichen und den mit α_{KG} -Phase belegten β -Korngrenzen.⁸⁴
- Nach Auslagerung ergeben die durchgeführten Rissausbreitungsversuche niedrigere ΔK_{th} -Werte im Vergleich zu den untersuchten einphasigen β -Zuständen. Die höchsten Schwellenwerte der Ermüdungsrissausbreitung ergeben sich für das β -geglühte Gefüge. Die Duplex-Auslagerung führt im Vergleich zur technischen Wärmebehandlung trotz der Tatsache, dass bei feiner ausgeschiedenen α_s -Nadeln mehr α/β -Grenzflächen früher zur Delamination führen können, zu einem leicht verbesserten Rissausbreitungsverhalten. Gemäß **Kapitel 2.6.4** sollten Variationen der α_s -Ausscheidungsmorphologie grundsätzlich nur sehr bedingt das Wachstumsverhalten langer Risse beeinflussen können. Die α_s -Phase lässt sich ebenfalls nur wenig durch Variation der Auslagerparameter beeinflussen.

- Ein Vergleich des Werkstoffverhaltens im Zug- und Rissausbreitungsversuch offenbart einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Duktilität und dem Schwellenwert der Ermüdungsrissausbreitung. Ein solcher Zusammenhang wird ebenfalls von *Wagner* und *Gregory*⁷⁸ für die Bruchzähigkeit K_{IC} dokumentiert. Somit scheinen auf den β -Korngrenzen gebildete α_{KG} -Säume, die nachweislich die Duktilität der β -Titanlegierung reduzieren, auch den Widerstand gegen die Ermüdungsrissausbreitung zu bestimmen.^{28, 69}
- Der lichtmikroskopische Vergleich der Risspfade ergibt nahe ΔK_{th} einen interkristallinen Rissfortschritt beim β -Gefüge. Nach Duplexauslagerung erfolgt dieser transkristallin.
- Eine ausführliche Beschreibung des Gefügeeinflusses auf die mechanischen Eigenschaften von Ti-38644 findet sich in den entsprechenden Veröffentlichungen.^{209, 212}

4.1.3 Die hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al

Die hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) wurde als Schmiederohling ($\varnothing = 280$ mm, $h = 100$ mm) im $(\alpha+\beta)$ -rekristallisierten Zustand (s. **Bild 2.14**) bezogen. Wie die lichtmikroskopische Aufnahme einer nach *Kroll* geätzten Probe in **Bild 4.10a** zeigt, besteht das Gefüge aus einer β -Matrix mit globularen und plattenförmigen α_p -Phasenanteilen.

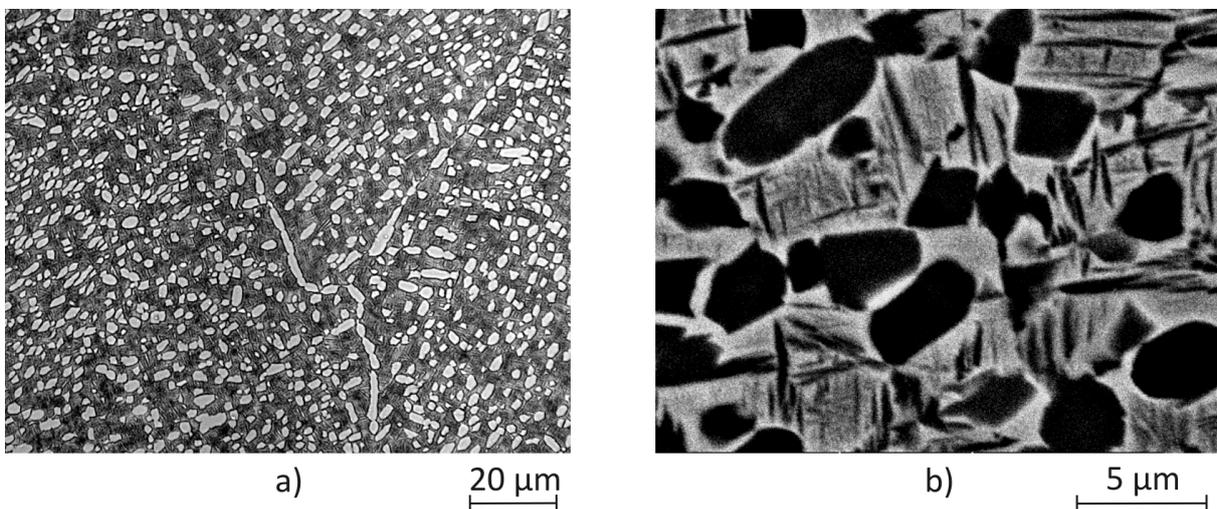


Bild 4.10: $(\alpha+\beta)$ -Gefüge in der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 im Lieferzustand: a) Lichtmikroskop (geätzt), b) Rasterelektronenmikroskop unter Nutzung des BSE-Kontrasts

Die Formierung von α -Ausscheidungsketten an den ehemaligen β -Korngrenzen resultiert aus einer zu trägen Abkühlung nach der Homogenisierung (s. **Tabelle 2.4**). Die REM-Aufnahme in **Bild 4.10b** zeigt eine globulare und plattenförmige α_p -Phase (48 Vol.-%) bis zu

einer Größe von ca. 5 μm . Über den mittleren Abstand der globularen α_{p} -Phase wurde eine mittlere β -Korngröße von zirka 5 μm ermittelt. Im Lieferzustand beträgt die *Vickers*-Härte 314 HV 0,2. Die mittlere Wasserstoffkonzentration liegt bei 0,3 At.-%. **Tabelle 4.6** enthält die chemische Zusammensetzung, das Molybdänäquivalent und den β -Transus von Ti-1023.

Tabelle 4.6: Chemische Zusammensetzung [Gew.-%] von Ti-1023 (*solute-lean*)

Al	V	Fe	Ti	Mo _{Äq}	T_{β} [°C]
2,96 – 3,05	9,84 – 9,86	1,78 – 1,79	<i>bal.</i>	9,5	792

Die technische Wärmebehandlung beginnt mit einer einstündigen Lösungsglühung im Vakuum bei $T_{\text{LG}} = 752 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\beta} - 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) zur Einstellung des α_{p} -Phasenanteils auf 23 Vol.-%. Zur Bildung der α_{KG} -Phase kommt es hierbei nicht. Lichtmikroskopisch hebt sich die α_{p} -Phase deutlich von der β -Matrix ab (s. **Bild 4.11a**). Auch rasterelektronenmikroskopisch (s. **Bild 4.11b**) lassen sich die β -Matrix und die globulare α_{p} -Phase gut differenziert darstellen.

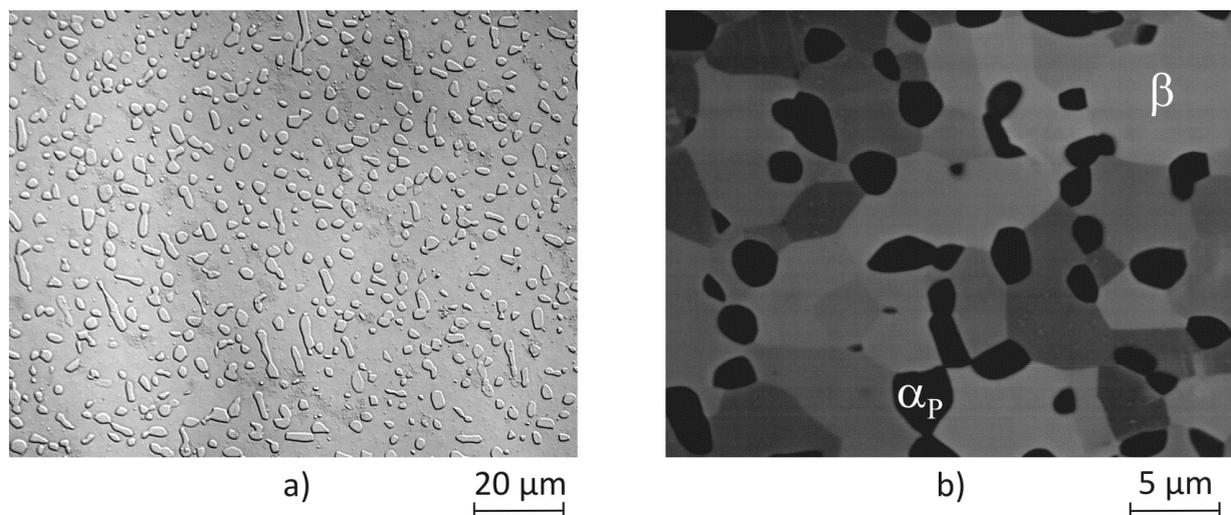


Bild 4.11: Gefüge der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 nach Lösungsglühung (1 h bei 752 $^{\circ}\text{C}$): a) Lichtmikroskopie (nicht geätzt, DIK), b) REM unter Nutzung des BSE-Kontrasts

Die plattenförmige α_{p} -Phase ist hingegen nicht mehr zu erkennen. Die im lösungsgeglühten Zustand durchgeführten EBSD-Messungen ergeben im Vergleich zum Lieferzustand keinerlei nennenswerte Vergrößerung der β -Körner ($\bar{d}_{\text{K},\beta} \approx 5 \mu\text{m}$). Die Reduktion der α_{p} -Phase führt jedoch zu einer leichten Abnahme der Härte auf 304 HV 0,2.

Die **Bilder 4.12a** und **b** belegen, dass die abschließende Auslagerung für 8 h bei 525 °C im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet zur feindispersen Ausscheidung der festigkeitssteigernden α_s -Phase führt, woraus ein Anstieg der *Vickers*-Härte auf 410 HV 0,2 resultiert. Die β - und α_p -Phase bleiben hierbei unverändert. An einzelnen β -Korngrenzen bildet sich die α_{KG} -Phase.

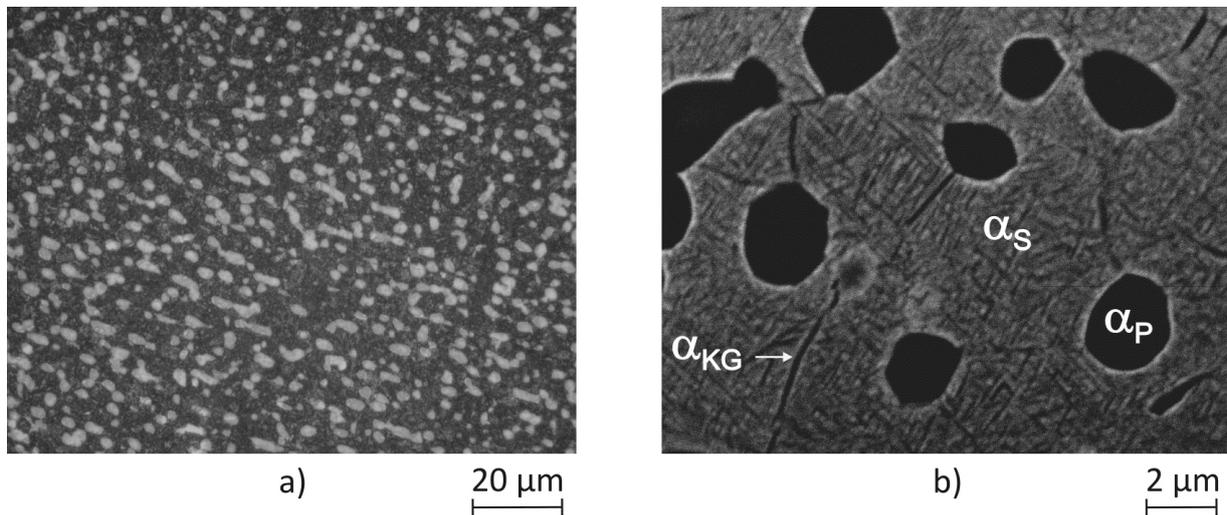


Bild 4.12: Referenzgefüge der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 nach technischer Wärmebehandlung: a) Lichtmikroskopie (*Kroll*-Ätzung), b) REM-Aufnahme (BSE-Kontrast)

Bild 4.13a zeigt die entlang der technischen Wärmebehandlungsrouten im Zugversuch ermittelten Spannungs-Dehnungs-Antworten von Ti-1023. **Tabelle 4.7** enthält die zugehörigen Festigkeits- und Verformungskennwerte. Ausgehend vom rekristallisierten Zustand (s. **Bild 2.14**) führt die $(\alpha+\beta)$ -Lösungsglühung mit langsamer Ofenabkühlung von T_{LG} zu einem Festigkeitsanstieg unter Einbuße an Duktilität. Die schnellere Vakuumabkühlung (s. **Bild 4.11b**) bewirkt gegenteiliges Werkstoffverhalten. Nach schneller Luft- bzw. Wasserabschreckung wird ein Abflachen der σ - ϵ -Kurve am Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich mit gleichzeitiger Absenkung von $R_{p0,2}$ beobachtet. **Bild 4.13b** dokumentiert das Bruchverhalten der technisch wärmebehandelten *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 unter Zugbeanspruchung. Die makroskopisch festgestellte Restduktilität zeigt sich im Bruchbild in einer typischen Wabenstruktur. **Bild 4.13c** verdeutlicht, dass es vereinzelt zum Aufreißen von Grübchen innerhalb solcher Bruchwaben kommt. Der ausscheidungsgehärtete Zustand offenbart gegenüber den anderen Zuständen einen deutlichen Festigkeitszuwachs bei gleichzeitigem Verlust an Duktilität.

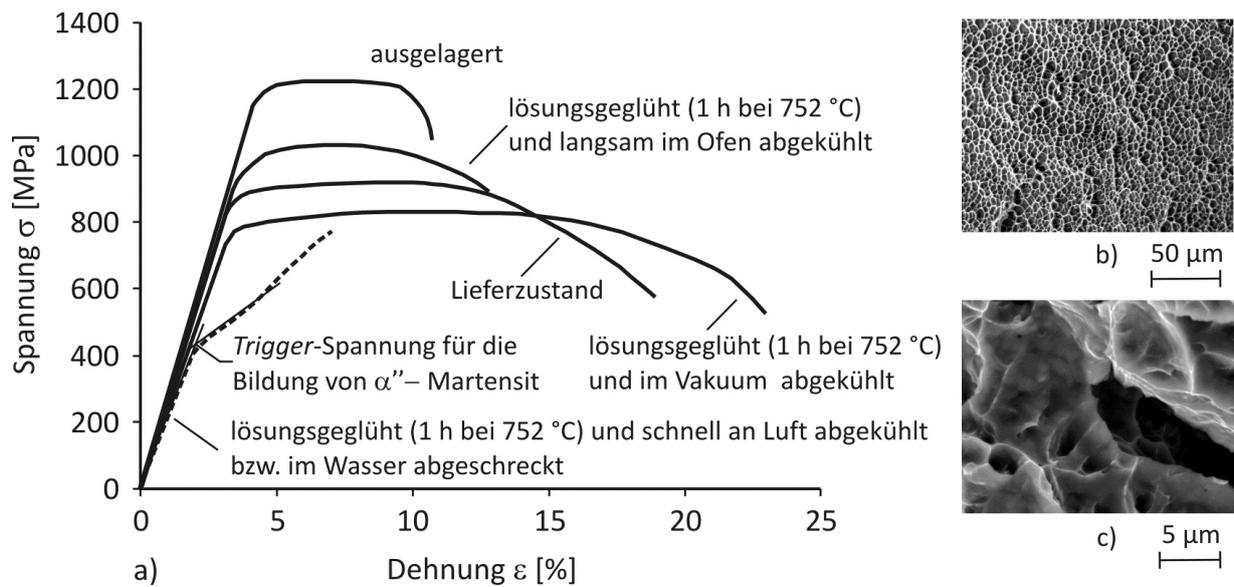


Bild 4.13: a) Spannung-Dehnungs-Antworten von Ti-1023 für die untersuchten Wärmebehandlungszustände. b) duktiler Wabenbruch und c) Rissbildung ausgehend von Grübchen

Tabelle 4.7: Zugversuchskennwerte der *near-β*-Titanlegierung Ti-1023

Wärmebehandlung	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	E [GPa]	ϵ_B [%]	Z [%]
Lieferzustand	915	844	95	18	58
lösungsgeglüht ^{*, (**)}	1028 (805)	922 (753)	92 (85)	10 (22)	---
lösungsgeglüht & ausgelagert	1223	1162	103	7	18

^{*}) nach langsamer Ofenabkühlung unter Bildung von α -Lamellen, ^{**}) nach Vakuumabkühlung

Die Ermittlung der Dauerfestigkeit erfolgte statistisch mit Hilfe des modifizierten Treppenstufenverfahrens, wie die **Bilder 4.14a** und **b** verdeutlichen.

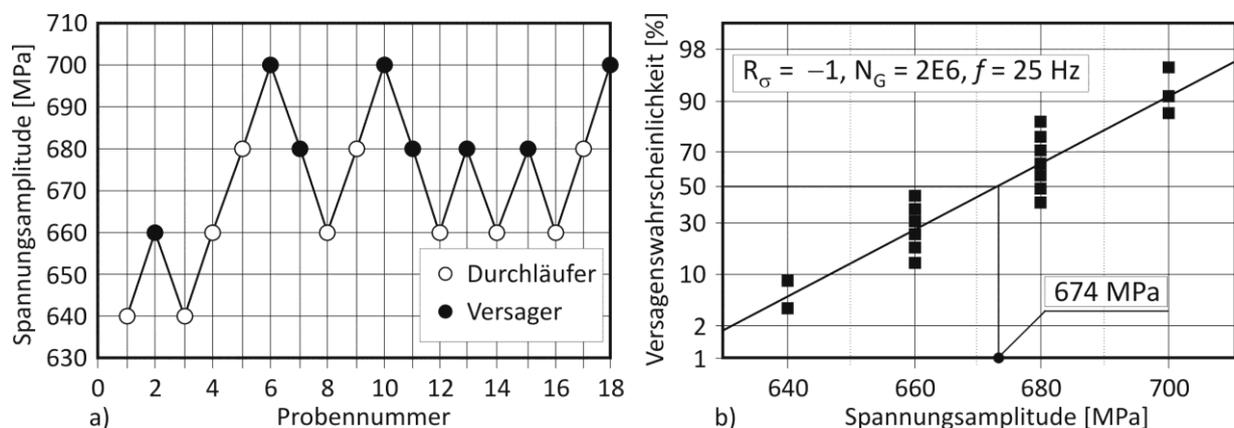


Bild 4.14: Bestimmung der Dauerfestigkeit an technisch wärmebehandeltem Ti-1023 unter Zug- / Druckbelastung: a) Spannungsabfolge und b) Wahrscheinlichkeitsnetz

Unter Zug- / Druckbeanspruchung ($R_\sigma = -1$, $f = 25$ Hz) ergibt sich der Mittelwert für die Dauerfestigkeit zu $\sigma_{D,50\%}^{\leftrightarrow} = 674$ MPa für das Referenzgefüge (s. **Bild 4.12**). Die Standardabweichung s beträgt 18 MPa. Unter Umlaufbiegebelast ($R_\sigma = -1$, $f = 50$ Hz) beträgt die Dauerfestigkeit $\sigma_{D,50\%}^{\circ}$ 710 MPa bei einer Standardabweichung von 21 MPa. Auf die Darstellung des Wahrscheinlichkeitsnetzes wird an dieser Stelle verzichtet. **Tabelle 4.8** fasst stattdessen die Ergebnisse der an Ti-1023 durchgeführten Ermüdungsversuche zusammen.

Tabelle 4.8: Dauerfestigkeit von Ti-1023 nach technischer Wärmebehandlung

HCF-Versuche ($N_G = 2 \cdot 10^6$)	Anzahl der Versuche ($R_\sigma = -1$)	$\sigma_{D,50\%}$ [MPa]	s [MPa]
Zug-/Druck \leftrightarrow	18	674	18
Umlaufbiegung \circ	18	710	21

Die **Bilder 4.15a bis c** zeigen die Bruchfläche einer Zug-Druckprobe der *near*- β -Titanlegierung. Nach **Bild 4.15a** erfolgt die Rissinitiierung an der Probenoberfläche. **Bild 4.15b** zeigt eine feinstrukturierte Ermüdungsbruchfläche und **Bild 4.15c** den duktilen Gewaltbruch.

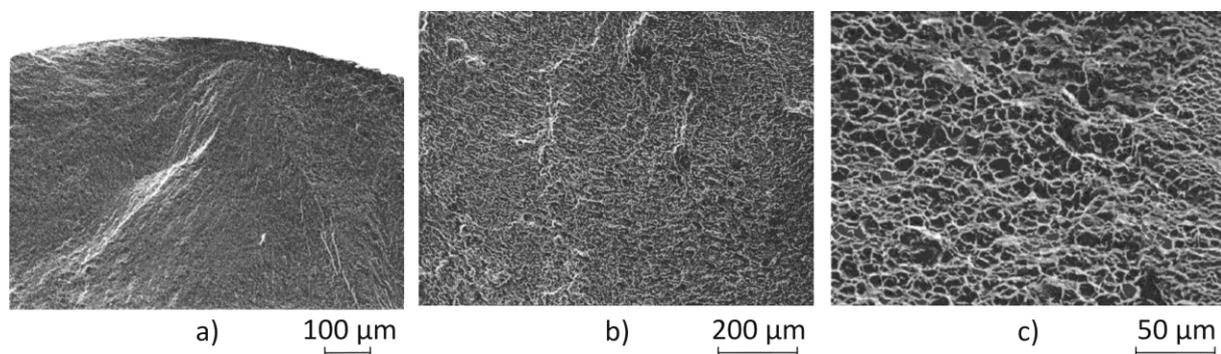


Bild 4.15: a) Rissinitiierungsort, b) Schwingbruchfläche, c) duktiler Wabenbruch einer unter Zug- / Druckbelastung ($\sigma_A = 660$ MPa, $N_B = 6 \cdot 10^4$) ermüdeten HCF-Probe aus Ti-1023

Tabelle 4.9 beschreibt die Rissausbreitung für die im Fall von Ti-1023 untersuchten Gefügestände in Form des Schwellenwertes ΔK_{th} sowie der *Paris*-Konstanten C_p und m .

Tabelle 4.9: Kennwerte des Langrisswachstums in Ti-1023 ($R_\sigma = 0,1$)

Gefügestand	ΔK_{th} [MPa \sqrt{m}]	C_p [nm / LW]	m
Lieferzustand (48 Vol. - % α_P)	3,1 bis 3,9	0,0265	3,185
lösungsgeglüht (23 Vol. - % α_P)	2,8 bis 3,1	0,053	2,94
technisch (23 Vol. - % $\alpha_P + \alpha_S$)	2,3 bis 2,5	0,104	3,53

In **Bild 4.16a** wird das Langrisswachstum bei niedrigen Schwingbreiten des Spannungsintensitätsfaktors in Abhängigkeit von den α_s - und α_p -Phasenanteilen verglichen. Demnach ergibt der Lieferzustand den größten Rissausbreitungswiderstand, gefolgt vom lösungsgeglühten Gefüge. Die α_s -Ausscheidungshärtung führt zu den niedrigsten Schwellenwerten ΔK_{th} .

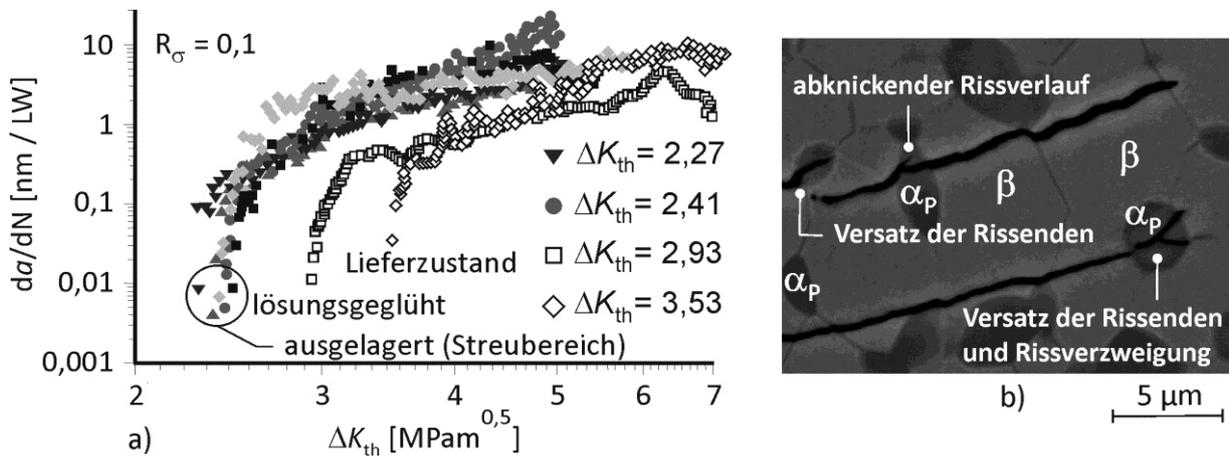


Bild 4.16: Langrisswachstum in Ti-1023: a) ($da/dN - \Delta K$)-Kurven im Bereich des Schwellenwertes für verschiedene Wärmebehandlungszustände, b) Einfluss der α_p -Phase auf den Rissfortschritt bei niedrigem ΔK -Wert (lösungsgeglühter Zustand mit 23 Vol.-% α_p -Phase)

Die für einen bestimmten Wärmebehandlungszustand ermittelten Rissausbreitungskurven liegen alle in einem engen Streuband (s. technisches Referenzgefüge in **Bild 4.16a**). Bei ΔK -Werten im Bereich des Schwellenwertes scheint insbesondere die globulare α_p -Phase dem Rissfortschritt einen erhöhten Widerstand entgegenzubringen (s. **Bild 4.16b**). Beispielsweise kommt der Riss innerhalb der weichen α_p -Phase (große plastische Zone) vollständig zum Erliegen, um im Anschluss an einer anderen Stelle mit geringerem Rissausbreitungswiderstand (z. B. β -Matrix) weiterzuwachsen (Versatz der Rissenden). Andernorts stoppt der Riss an der Phasengrenze β/α_p oder er umgeht die Ausscheidung (Abknicken des Risses). Beim Schneiden der globularen α_p -Phase verzweigt der fortlaufende Riss regelmäßig.

4.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

- Die *near- β* -Titanlegierung Ti-1023 wurde im Zustand nach ($\alpha+\beta$)-Rekristallisation bezogen. Der α_p -Phasenanteil liegt bei 48 Vol.-%. Die Formierung von Ausscheidungsketten wird auf eine zu niedrige Abkühlrate nach der β -Homogenisierung zurückgeführt.⁶⁹

- Ein Lösungsglühen unterhalb von T_β reduziert den α_p -Phasenanteil im ersten Schritt der technischen Wärmebehandlung auf 23 Vol.-%, wobei eine β -Kornvergrößerung unterbleibt. *Lohse*¹⁹⁶ wies einen Festigkeitsabfall in Ti-1023 nach β -Glühung als Folge einsetzender β -Kornvergrößerung nach. Auch die von *Kiese* und *Wagner*²¹³ durchgeführten Ermüdungsversuche ergeben die höchste Dauerfestigkeit für einen α_p -Phasenanteil von 15 Vol.-% (s. **Bild 2.16a**). Ein maximierter Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase führt aufgrund einer β -Kornvergrößerung und der sich bildenden α_{KG} -Phase hingegen nicht zu einer optimierten HCF-Lebensdauer. Die Steigerung des α_p -Phasenanteils auf 30 Vol.-% ergibt sowohl einen Abfall der 0,2 %-Dehngrenze als auch der Dauerfestigkeit.^{28, 213} Im Hinblick auf einen hohen Widerstand gegen die Bildung von Ermüdungsrissen gelten Gefüge mit einem geringen Anteil an α_p -Phase aufgrund ihres hohen Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase als überlegen, falls eine Ausscheidung von α_{KG} -Phase vermieden wird.²⁸ Solche Gefüge besitzen ein hohes Verhältnis v_F von Dauerfestigkeit zu Streckgrenze. Dieses liegt für die in dieser Arbeit an Ti-1023 durchgeführten Zug- / Druckversuche bei 0,55.
- Die technische Wärmebehandlung schließt mit der Auslagerung im Zweiphasengebiet zur Ausscheidung der festigkeitssteigernden α_s -Phase ab. Durch Vermeidung der spröden ω -Phase wird eine ausreichende Duktilität bei hoher Festigkeit gewahrt.⁸⁷
- Die im lösungsgeglühten Zustand an der *near*- β -Titanlegierung durchgeführten Zugversuche ergeben eine Verfestigung bei gleichzeitiger Duktilitätsabnahme nach langsamer Ofenabkühlung von T_{LG} aufgrund der Ausscheidung von lamellarer α_s -Phase. Eine deutlich schnellere Vakuumabkühlung lässt weder die Bildung von α_{KG} - noch α_s -Phase zu. Die Reduktion der α_p -Phase lässt den Werkstoff, wie von *Lohse*¹⁹⁶ ebenfalls beobachtet, entfestigen. Die abknickende σ - ε -Kurve nach rascher Luftabkühlung bzw. Wasserabschreckung von T_{LG} wird auf die Bildung von spannungsinduziertem α' -Martensit im elastischen Bereich zurückgeführt. Die im Plateau auftretende makroskopische Plastizität wird durch die bei der Martensitbildung auftretenden Verformungen verursacht.^{150–152}
- HCF-Versuche ($R_\sigma = -1$, $N_G = 2 \cdot 10^6$) führen zu einer statistischen Dauerfestigkeit von $\sigma_{D,50\%}^{\leftrightarrow} = 674$ MPa unter Zug- / Druck- bzw. $\sigma_{D,50\%}^{\curvearrowright} = 710$ MPa unter Umlaufbiegebelast. Beide Belastungsarten zu prüfen, erschien im Hinblick auf die von *Lohse*¹⁹⁶ im Fall von Ti-1023 thermohydrogen erzeugten Gefügegradienten als sinnvoll, um die Möglichkeit eines Vergleichs von technisch und thermohydrogen behandeltem Gefüge zu wahren.

- Im Vergleich zu den hochfesten β -Titanlegierungen (*solute-lean*) besitzen die hochstabilisierten β -Titanlegierungen (*solute-rich*) allgemein niedrigere Dauerfestigkeiten aufgrund ihrer Neigung zur inhomogenen Ausscheidung der α_s -Phase^{28, 69}. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für Ti-1023 ermittelten σ_D -Werte (23 Vol.-% α_p -Phase) liegen jedoch unterhalb der für Ti-38644 ermittelten Dauerfestigkeit. Durch fortschreitende Aushärtung hätte sich σ_D im Fall der hochfesten β -Titanlegierung jedoch sicherlich noch weiter steigern lassen. Die Dauerfestigkeit von Ti-1023 steigt zudem durch Reduktion der β -Korngröße, da geringe Gleitlängen für Versetzungen eine verzögerte Rissbildung bedingen.⁸³ In diesem Zusammenhang ist auch die α_{KG} -Phase als Rissinitiierungsort relevant, sodass die β -Korngröße nur bei interkristallinem Bruchverhalten die Dauerfestigkeit von Ti-1023 maßgeblich mitbestimmt. Bilden sich hingegen keine α_{KG} -Säume oder liegt ein sehr feines β -Gefüge vor, so wird die Obergrenze der Dauerfestigkeit durch Rissinitiierung in der weichen α_p -Phase festgelegt.^{28, 82} Der Widerstand der hochfesten *near- β* -Titanlegierung gegen die Bildung von Ermüdungsrissen wird zudem durch den Festigkeitsunterschied zwischen der weichen α_p -Phase und der ausgehärteten β -Matrix definiert.
- Den größten Widerstand gegen die Ermüdungsrissausbreitung zeigt Ti-1023 im Lieferzustand mit maximalem α_p -Phasenanteil. Die niedrigsten Schwellenwerte resultieren im ausscheidungsgehärteten Gefüge aufgrund einsetzender Delamination an den Phasengrenzen β/α_s .⁸⁵⁻⁸⁷ Auch nach der $(\alpha+\beta)$ -Lösungsglühung wurde ein Abfall von ΔK_{th} im Vergleich zum Lieferzustand festgestellt. Somit scheint die globulare α_p -Phase den Widerstand gegen die Ausbreitung langer Ermüdungsrisse zu bestimmen. Bei gleichem Anteil an α_p -Phase zeigt die reine β -Matrix einen höheren Rissausbreitungswiderstand als das ausscheidungsgehärtete Gefüge. Nach **Bild 2.17b** übt die Variation der Auslagerparameter nur einen sehr bedingten Einfluss auf ΔK_{th} aus. Eine Auslagerung im Bereich der kohärenten ω -Phase führt jedoch zu höheren ΔK_{th} -Werten durch eine veränderte Gleitverteilung.
- Im *Paris*-Gebiet wurde nur ein marginaler Gefügeeinfluss auf die Rissausbreitung festgestellt. Die ermittelten $(da/dN - \Delta K)$ -Kurven liegen in einem engen Streuband, wie auch *Jha* und *Ravichandran*^{214, 215} für verschiedene R_σ -Werte zeigen. Hier übt nach *Duerig et al.*⁸⁷ die Auslagertemperatur für $R_{p0,2} \approx \text{konst.}$ nur einen geringen Einfluss auf das Rissausbreitungsverhalten aus. Die globulare α_p -Phase ergibt im Vergleich zur lamellaren Morphologie einen erhöhten Rissausbreitungswiderstand im Bereich II der Kurve.^{28, 216}

4.2 Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen

4.2.1 Wasserstoffdiffusion in β -Titanlegierungen

Um die im thermohydrogenen Prozess erforderlichen (De-)Hydrogenationszeiten realitätsnah vorhersagen zu können, wurden die temperaturabhängigen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten D_H für diverse Gefügestände der β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 ermittelt. Zudem wurde der Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität von α - und β -Phase untersucht. Zur Einordnung der Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss von chemischer Zusammensetzung und Phasenstabilität auf die Wasserstoffdiffusion erfolgten komplementäre Untersuchungen an binären Ti-Mo und Ti-V Legierungen, auf die in dieser Arbeit nur kurz eingegangen wird. Vielmehr wird auf die entsprechenden Veröffentlichungen verwiesen.^{201–203,217} Die **Bilder 4.17a** und **b** zeigen α -Lamellen in den ehemaligen β -Körnern der beiden Titanlegierungen Ti-0,8Mo und Ti-2,12V. **Bild 4.17c** zeigt das einphasige β -Gefüge in Ti-21,45Mo. Die Zuordnung der untersuchten binären Titanlegierungen zu den bekannten Klassen erfolgte auf Basis des Umwandlungsverhaltens der stabilen und metastabilen Phasen während der langsamen Abkühlung bzw. schnellen Abschreckung auf RT nach vorausgegangener β -Glühung.²¹⁸

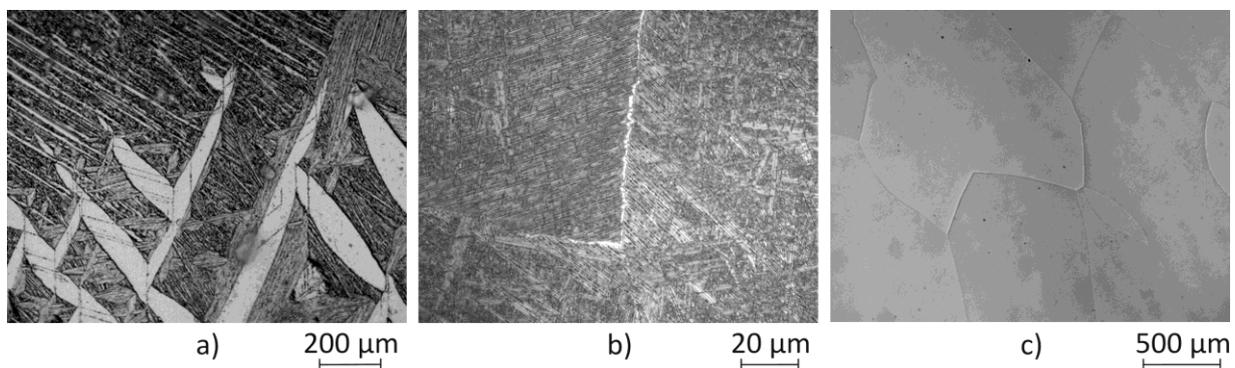


Bild 4.17: a) und b) α -Lamellen in Ti-0,8Mo und Ti-2,12V, c) β -Gefüge in Ti-21,45Mo

Bild 4.18 zeigt ein nach elektrochemischer Wasserstoffabscheidung in halbseitig isolierten Titanstabproben erzeugtes Stufenprofil der Wasserstoffkonzentration und ein nach 48-stündiger Luftauslagerung durch Wasserstoffdiffusion entstandenes Ausgleichsprofil. Die gestrichelte Kurve repräsentiert die Anfangsbedingung und die durchgehende Kurve das Ergebnis der zugehörigen Finite-Differenzen-Approximation. Die beiden Gefügaufnahmen belegen einen nur geringen Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität in der (α + β)-Titanlegierung Ti-7,7Mo. Eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration von 0,15 At.-% auf 3,66 At.-% scheint die im β -Korn ausgeschiedenen α -Nadeln nur rudimentär destabilisiert zu

haben. Die Symmetrie des Ausgleichsprofils ermöglicht die Kurvenanpassung nahezu aller Messpunkte. Die zugehörige *Matano*-Auswertung ergibt keinen Nachweis für eine Abhängigkeit des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten von der Wasserstoffkonzentration.

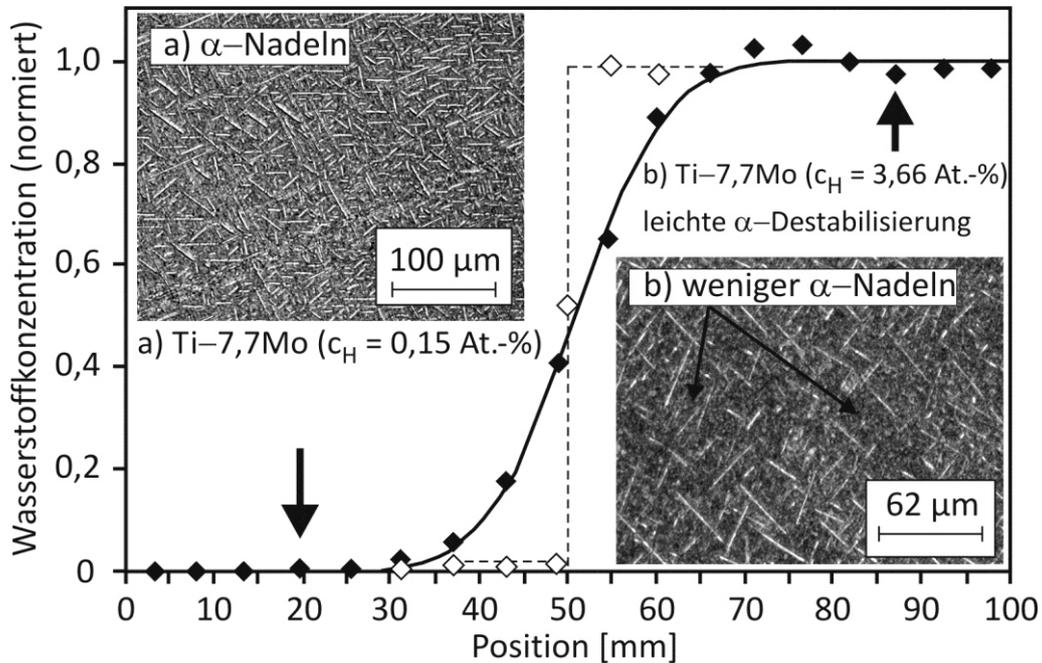


Bild 4.18: Treppenstufenprofil und diffusionskontrolliertes Ausgleichsprofil der Wasserstoffkonzentration in Ti-7,7Mo ($c_H = 3,66$ At.-%, $T_{DG} = 200$ °C, $t_{DG} = 48$ h)

Die **Bilder 4.19a** und **b** verdeutlichen die α -destabilisierende Wirkung des Wasserstoffs am Beispiel des duplex-ausgelagerten Gefüges der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 ($c_H = 11,97$ At.-%) nach einer Diffusionsglühung für $t_{DG} = 6$ h bei $T_{DG} = 700$ °C.

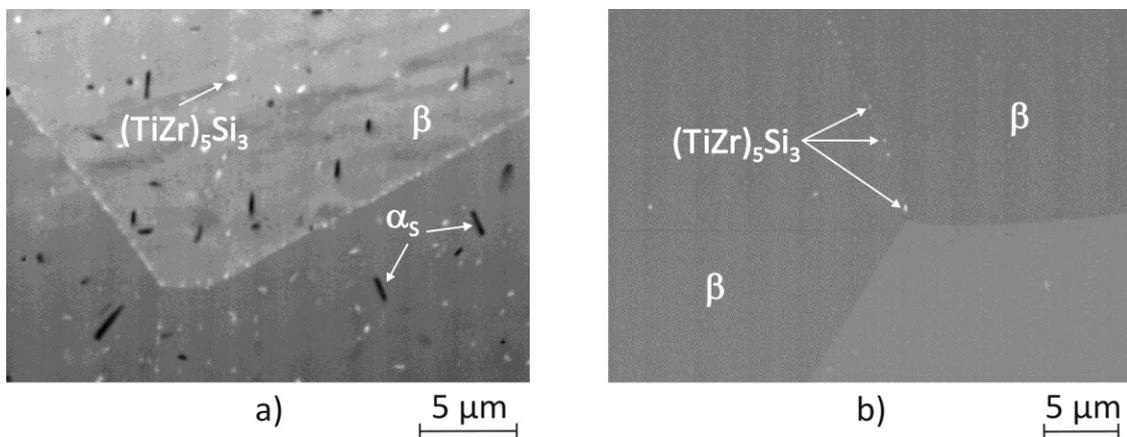


Bild 4.19: Gefüge in Ti-38644 (REM) nach elektrochemischer Hydrogenation und Diffusionsglühung für $t_{DG} = 6$ h bei $T_{DG} = 700$ °C : a) $c_H = 1,16$ At.-% und b) $c_H = 10,08$ At.-%

Während die Luftauslagerung ($T_{DG} \approx T_{\beta} - 80 \text{ °C}$) die α_s -Nadeln auf der isolierten Probenhälfte ($c_H = 1,16 \text{ At.-%}$) nicht vollständig auflöst, weist das Gefüge auf der hydrogenierten Probenseite ($c_H = 10,08 \text{ At.-%}$) reine β -Phase auf, sodass die Diffusionsglühung hier oberhalb der modifizierten Phasenübergangstemperatur $T_{\beta}(H)$ stattgefunden haben muss.

Die **Bilder 4.20a** und **b** vergleichen das technische Gefüge von Ti-1023 nach Hydrogenation ($c_H = 8,15 \text{ At.-%}$) und anschließender Diffusionsglühung ($t_{DG} = 12 \text{ h}$, $T_{DG} = 600 \text{ °C}$).

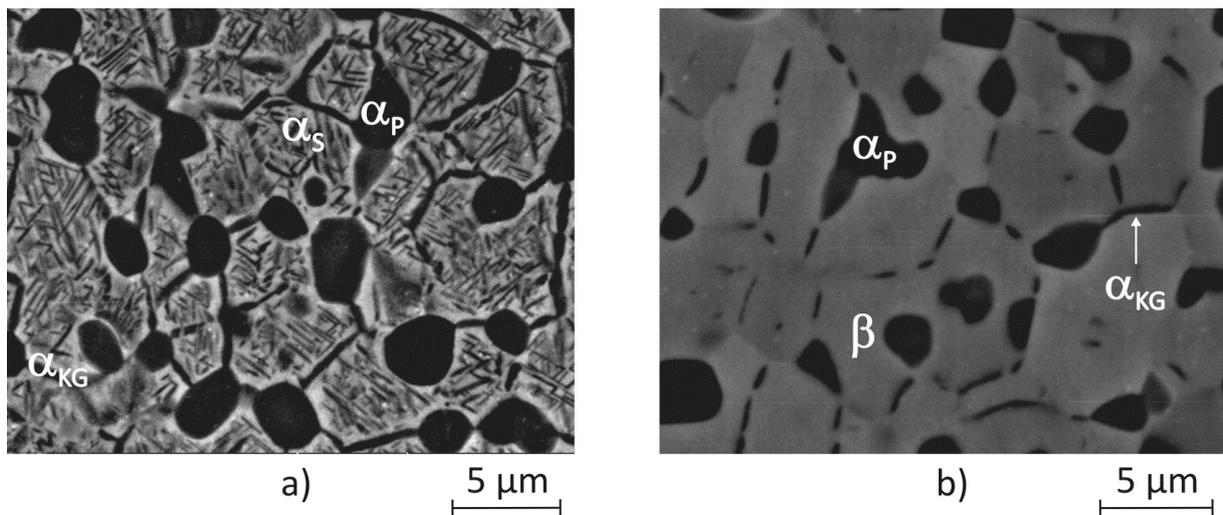


Bild 4.20: Gefüge in Ti-1023 nach elektrochemischer Hydrogenation und einer Diffusionsglühung für $t_{DG} = 12 \text{ h}$ bei $T_{DG} = 600 \text{ °C}$: a) $c_H = 0,6 \text{ At.-%}$ und b) $c_H = 7,59 \text{ At.-%}$

Während das Gefüge auf der isolierten Seite ($c_H = 0,6 \text{ At.-%}$) hohe Volumenanteile an α_s -Phase und bedingt durch die hohe Auslagertemperatur auch massiv α_{KG} -Säume aufweist, zeigt sich die α -destabilisierende Wirkung des Wasserstoffs auf der hydrogenierten Probenhälfte ($c_H = 7,59 \text{ At.-%}$) in der Auflösung der zuvor im β -Korn gebildeten α_s -Nadeln. Sowohl globulare α_p -Phase als auch α_{KG} -Phase werden kaum destabilisiert, so dass die Diffusionsglühung der *near*- β -Titanlegierung an dieser Stelle klar unterhalb von $T_{\beta}(H)$ erfolgte.

Die **Bilder 4.21a** und **b** zeigen je eine *Matano*-Auswertung zur Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D}_H für die beiden untersuchten β -Titanlegierungen. Nach Hydrogenation der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 ($0,14 \text{ At.-%} \leq c_H \leq 6,3 \text{ At.-%}$) und einer anschließenden zweistündigen Diffusionsglühung bei einer Temperatur von 800 °C ($T_{DG} > T_{\beta}$) bildet sich ein symmetrisches Diffusionsprofil gemäß **Bild 4.18**. Die zugehörige *Matano*-

Auswertung (s. **Bild 4.21a**) belegt einen von c_H nahezu unabhängigen \tilde{D}_H - Wert. Die in **Bild 4.21b** dargestellte *Matano*-Auswertung zeigt hingegen eine deutlicher ausgeprägte Abhängigkeit $\tilde{D}_H = f(c_H)$ im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 für den ausgelagerten Zustand nach 15-stündiger Diffusionsglühung bei $T_{DG} = 300$ °C. Die maximale Wasserstoffkonzentration beträgt 11,75 At.-% auf der hydrogenierten Stabhälfte. Die Werte des Interdiffusionskoeffizienten bewegen sich im Konzentrationsbereich $0,2 \leq C_H \leq 0,8$ zwischen $6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Durch Mittelwertbildung nach **Gleichung (4.1)** ergibt sich ein effektiver Wasserstoffdiffusionskoeffizient $D_{H,eff}$ von $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

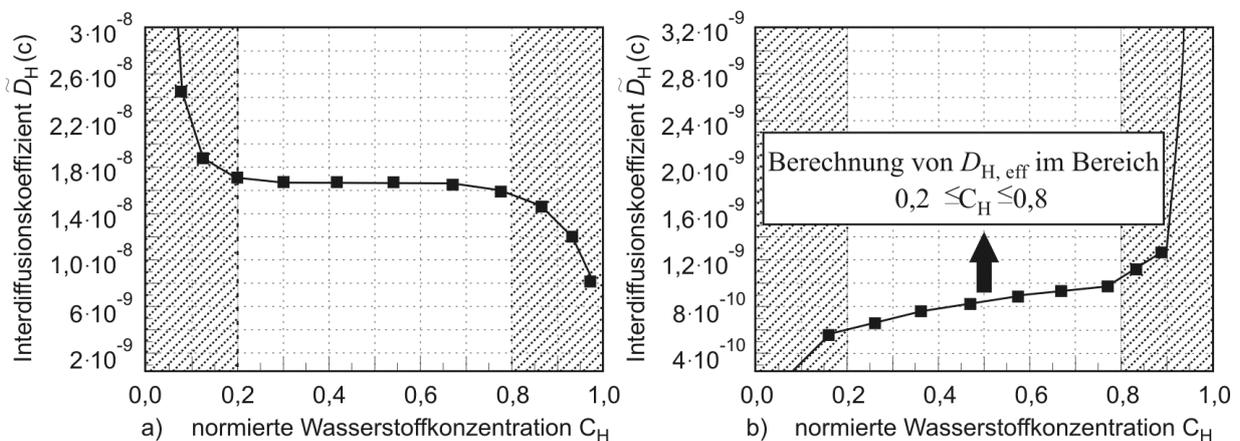


Bild 4.21: Graphische Auswertung des chemischen bzw. des Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D}_H nach *Matano*: a) Ti-1023 mit $c_{H,max} = 6,3$ At.-% ($t_{DG} = 2$ h, $T_{DG} = 800$ °C) und b) Ti-38644 mit $c_{H,max} = 11,75$ At.-% ($t_{DG} = 15$ h, $T_{DG} = 300$ °C)

$$D_{H,eff} = \frac{\int_{C_{H,min}=0,2}^{C_{H,max}=0,8} \tilde{D}_H(c) dc}{C_{H,max} - C_{H,min}} \quad (4.1)$$

Die Beschränkung auf einen Bereich der normierten Wasserstoffkonzentration von $0,2 \leq C_H \leq 0,8$ bei der Bestimmung von $D_{H,eff}$ erfolgte mit Blick auf die in **Kapitel 2.4.1** dargestellte Problematik der Bildung von Singularitäten an den beiden Integrationsgrenzen $C_{H,min} = 0$ bzw. $C_{H,max} = 1$. Die in den **Bildern 4.21a** und **b** schraffiert dargestellten grenznahen Bereiche des Diffusionsraums blieben konsequenterweise bei der Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten unberücksichtigt.

Die Temperaturabhängigkeit des Mittelwertes \bar{D}_H aus numerisch und analytisch bestimmten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten ist in **Bild 4.22** für die unterschiedlich wärmebehandelten β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 in Form eines *Arrhenius*-Diagramms über den Temperaturbereich $200\text{ °C} \leq T_{DG} \leq 800\text{ °C}$ dargestellt. Die **Tabellen 4.10** und **4.11** enthalten die zugehörigen Aktivierungsenergien der Diffusion Q und die Frequenzfaktoren D_0 .

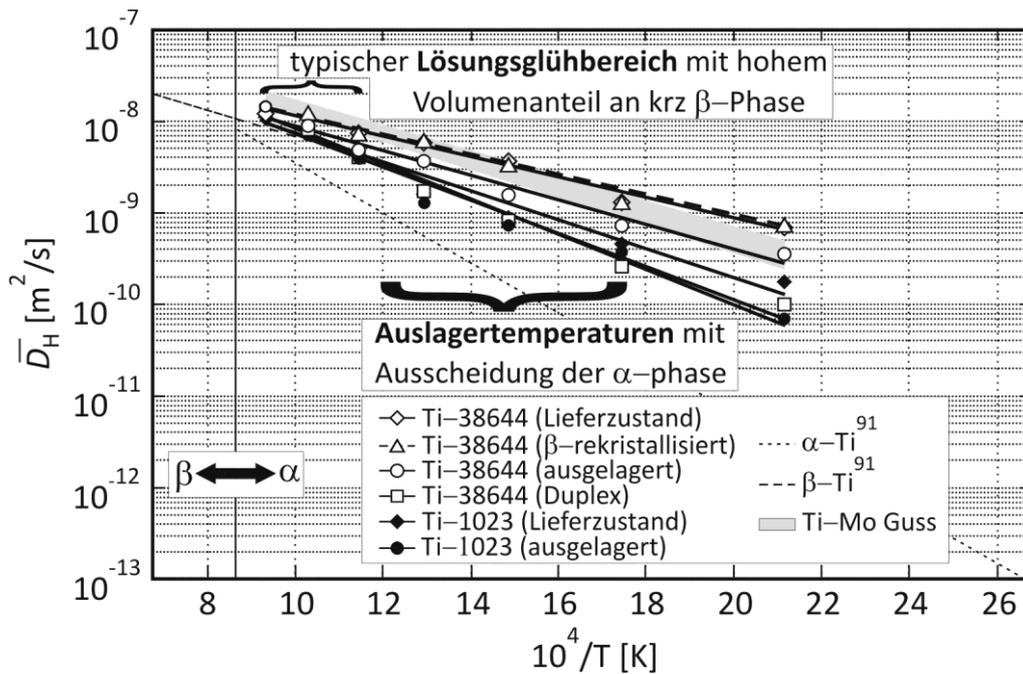


Bild 4.22: Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten \bar{D}_H in den verschieden wärmebehandelten metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023

Tabelle 4.10: Wasserstoffdiffusion in der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644

	Ti-38644 Lieferzustand	Ti-38644 rekristallisiert	Ti-38644 ausgelagert	Ti-38644 Duplex
	β ($\bar{d}_\beta = 62\ \mu\text{m}$)	β ($\bar{d}_\beta = 120\ \mu\text{m}$)	$\beta + \alpha_S + \alpha_{KG}$	$\beta + \alpha_S$ ($\bar{d}_\beta = 120\ \mu\text{m}$)
Q [kJ / mol]	20,79	20,53	25,78	34,09
D_0 [m^2/s]	10^{-7}	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.11: Wasserstoffdiffusion in Ti-1023 sowie in α - und β -Titan⁹¹

	Ti-1023 Lieferzustand	Ti-1023 ausgelagert	α -Titan ⁹¹	β -Titan ⁹¹
	$\beta + \alpha_P$ 48 Vol. - % α_P	$\beta + \alpha_P + \alpha_S$ 23 Vol. - % α_P	hdp α -MK	krz β -MK
Q [kJ / mol]	29,93	35,75	51,9	27,8
D_0 [m^2/s]	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Ergänzt werden die Angaben um die entsprechenden Werte für reines α - und β -Titan.⁹¹ Die Darstellung der Wasserstoffdiffusion in den Binärsystemen Ti–Mo und Ti–V in Form von *Arrhenius*-Diagrammen findet sich in den entsprechenden Veröffentlichungen.^{202, 203, 217} Stattdessen enthalten die **Tabellen 4.12** und **4.13** die im Fall von Ti–Mo und Ti–V ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie der Diffusion und den Frequenzfaktor.

Tabelle 4.12: Wasserstoffdiffusion im binären Titanlegierungssystem Ti–Mo

	Ti–0,8Mo	Ti–7,7Mo	Ti–21,45Mo	Ti–36,10Mo	Ti–49,66Mo
Q [kJ / mol]	51,38	34,62	29,05	28,6	25,92
D_0 [m ² /s]	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.13: Wasserstoffdiffusion im binären Titanlegierungssystem Ti–V

	Ti–2,12V	Ti–10,57Mo	Ti–19,66V	Ti–31,31V
Q [kJ / mol]	49,14	32,45	27,48	19,74
D_0 [m ² /s]	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$

Es wurde nachgewiesen, dass die für die einphasigen β -Zustände ermittelten \bar{D}_H -Werte allesamt in einem engen Bereich liegen. Mit steigender β -Stabilisierung der Titanlegierung bzw. mit abfallendem Volumenanteil der α -Phase sinkt die Aktivierungsenergie der Wasserstoffdiffusion, sodass Q sowohl durch die chemische Zusammensetzung als auch durch den Wärmebehandlungszustand direkt beeinflusst werden kann. Im Fall der untersuchten *near- α* -Titanlegierungen Ti–0,8Mo und Ti–2,12V fällt auf, dass die Werte für Q und D_0 genau im Bereich des α -MK von Reintitan liegen. Bezüglich der die Wasserstoffdiffusion beschreibenden Kenngrößen sind auch die reinen β -Zustände miteinander vergleichbar.

4.2.2 Zusammenfassung und Diskussion

- Die Bestimmung des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten erfolgte in Anlehnung an eine von *Holman et al.*⁹⁰ beschriebene Methode, die eine Trennung der Teilschritte Wasserstoffabsorption und -diffusion gemäß **Bild 2.18** sicherstellt. Ein Nachteil des Verfahrens liegt in der nur mäßigen Reproduzierbarkeit der erzielten Wasserstoffkonzentrationen.
- Neben den β -Titanlegierungen Ti–38644 und Ti–1023 wurden binäre Titanlegierungen der Systeme Ti–Mo und Ti–V untersucht. Diese lassen sich anhand des Umwandlungsverhaltens der stabilen und metastabilen Phasen in die bekannten Titanlegierungsklassen einteilen (s. **Kapitel 2.6.1**). Gemäß den Ausführungen von *Duwez* und *Taylor*²¹⁸ ergeben sich einphasige Gefügestände nach langsamer Abkühlung aus dem β -Gebiet durch Hinzulegen von mindestens 21,45 Gew.-% Mo bzw. 19,66 Gew.-% V.

- Die in Titanstabproben nach elektrochemischer Wasserstoffabscheidung und Luftauslagerung etablierten c_H -Profile wurden numerisch und mittels *Matano*-Methode ausgewertet.⁴⁸
- Mit steigendem β -Phasenteil kommt es unter ansonsten identischen Abscheidebedingungen zu einer reduzierten Wasserstoffaufnahme im Vergleich zu Gefügen mit hohem α -Phasenanteil. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu der höheren Wasserstofflöslichkeit des β -MK im Vergleich zum α -MK. Nach **Bild 2.23a** führt eine zunehmende Stabilisierung der α -Phase dazu, dass das Titansubstrat den Wasserstoff bei RT mehr und mehr als Hydrid bindet. Am plausibelsten erklärt der Einfluss der Titanoberfläche auf die Wasserstoffabsorption das phasenabhängige Abscheideverhalten des Wasserstoffs. Wie in **Kapitel 2.8** erläutert, führt die im Vergleich zur β -Phase bessere Aktivierbarkeit der α -Phase zu mehr aktiven Zentren für die Wasserstoffdissoziation auf den Probenoberflächen mit hohem α -Phasenanteil.¹¹¹ Gitterfehler stellen ebenfalls aktive Zentren dar.
- Bei beiden β -Titanlegierungen führt der hinzulegierte Wasserstoff zu einer raschen Destabilisierung von α_S -Phase und α_{KG} -Phase. Die globulare α_p -Phase zeigt sich aufgrund einer lokalen Anreicherung des Aluminiums während der Luftauslagerung resistenter gegenüber den wasserstoffbedingten Phasenumwandlungsreaktionen. Abhängig von der Diffusionsglühtemperatur wird auch die Bildung der intermetallischen α_2 -Phase erwogen.
- Die *Matano*-Auswertungen ergeben für die in den untersuchten Titanlegierungen realisierten Wasserstoffkonzentrationen allgemein keine ausgeprägte Abhängigkeit $\tilde{D}_H = f(c_H)$ und die Symmetrie der ermittelten c_H -Profile gestattet in diesen Fällen die saubere numerische Approximation der Messwerte.^{34,47} Während sich bei den einphasigen β -Gefügen keine Abhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten von der Wasserstoffkonzentration feststellen lässt, führt die Zunahme von c_H bei den Gefügen mit hohem α -Phasenanteil mehr und mehr zu Abweichungen von einem konstanten Verlauf $\tilde{D}_H(c_H)$. Die *Matano*-Auswertungen enthüllen in denjenigen Fällen eine Abhängigkeit $\tilde{D}_H = f(c_H)$, wo die Hydrogenation zu Phasenumwandlungen führt, die eine Bindung des Wasserstoffs (Hydride) oder eine Umverteilung der Legierungselemente nach sich ziehen. *Christ et al.*²⁰⁰ stellten einen von c_H unabhängigen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten für die *near- α* -Titanlegierung IMI 834 und weitere verschiedenartige β -Titanlegierungen im Temperaturbereich $40\text{ °C} \leq T_{DG} \leq 500\text{ °C}$ für Wasserstoffkonzentrationen $c_H < 2820\text{ Masse-ppm}$ fest. Die erzielten Wasserstoffkonzentrationen und die ermittelten D_H -Werte variieren trotz identischer Abscheideparameter je nach Legierung und Gefügezustand ebenfalls erheblich.

- Die *Arrhenius*-Darstellung eines aus den Ergebnissen der Finite-Differenzen- und *Matano*-Methode gemittelten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_H = f(T)$ verdeutlicht die wesentlich höhere Wasserstoffmobilität im β -Kristallgitter. Die im Temperaturbereich $200\text{ °C} \leq T_{DG} \leq 800\text{ °C}$ für die einphasigen β -Gefüge ermittelten \bar{D}_H -Werte lassen sich sehr gut durch *Arrhenius*-Geraden anpassen. Ein Vergleich der einzelnen Kurven zeigt einen Abfall von \bar{D}_H mit zunehmendem α -Phasenanteil im Bereich der Auslagertemperaturen, während die Kurven mit Annäherung an T_β alle zusammenlaufen. Dieses Verhalten wird mit einer erschwerten Wasserstoffdiffusion ($D_H^\alpha \ll D_H^\beta$) im α -MK aufgrund der geringeren Anzahl an vorhandenen Zwischengitterplätzen erklärt.^{90, 91} Nach *Pound*²¹⁹ bewegt sich der Wasserstoff vorwiegend im β -MK. Ein zunehmender Anteil an α -Phase führt zu einer Umverteilung der Legierungselemente, die wiederum mit dem interstitiell im β -MK diffundierenden Wasserstoff interagieren. Im Bereich von T_β wird die Wasserstoffdiffusion durch eine kontinuierliche β -Phase dominiert. Kristallstruktur und Korngröße, innere Spannungen, Leerstellen- und Legierungselementkonzentrationen sowie die vorhandenen stabilen und metastabilen Phasen sind diejenigen Faktoren, welche die Wasserstoffdiffusion in Titanlegierungen maßgeblich beeinflussen.^{219–221}
- Für $T \rightarrow \infty$ laufen die *Arrhenius*-Geraden bei einem Frequenzfaktor von $D_0 \approx 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$ zusammen. Eine Zunahme des α -Phasenanteils resultiert in einem Anstieg der Aktivierungsenergie Q für die Wasserstoffdiffusion im Zwischengitter des Titans. Wie von *Christ et al.*²⁰⁰ an der stabilen β -Titanlegierung Ti-35V-15Cr nachgewiesen, liegen auch die in dieser Arbeit für die einphasigen β -Zustände dokumentierten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten im Bereich der von *Wasilewski et al.*⁹¹ für reines β -Titan bezifferten D_H -Werte. Die für die *near- α* -Titanlegierungen Ti-0,8Mo und Ti-2,12V ermittelten Aktivierungsenergien sind mit den für reines α -Titan ermittelten Aktivierungsenergien vergleichbar.⁹¹ Die von *Christ et al.*²⁰⁰ im Vergleich zum α -MK des Reintitans bei der *near- α* -Titanlegierung IMI 834 festgestellte niedrigere Aktivierungsenergie der Wasserstoffdiffusion wird mit einer dichten α -Lamellenanordnung und einer durch die Legierungselemente bedingten Gitterverzerrung erklärt. Im Fall von Ti-1023 wird der nadelartigen α_s -Phase hingegen kein großer Einfluss auf die Wasserstoffdiffusion beigemessen. Dennoch sind die für die technisch wärmebehandelte *near- β* -Titanlegierung ($\beta + \alpha_P + \alpha_S$) dokumentierten D_H -Werte mit den für die *near- α* -Titanlegierung IMI 834 erzielten Ergebnissen ver-

gleichbar. Ein Erklärungsansatz liegt in der Barrierewirkung einer kontinuierlich gebildeten α_s -Phase auf die Mobilität des Wasserstoffs. In gleicher Weise können natürlich auch die kontinuierlich entlang der β -Korngrenzen gebildeten α_{KG} -Säume wirksam werden.

- Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergeben, dass die Phasenordnung und weitere intrinsische Faktoren die Wasserstoffmobilität in einer Titanlegierung bestimmen, wobei die Zuordnung der beobachteten Effekte schwierig ist. Die von *Christ et al.*²⁰¹ mit Zunahme der β -Stabilisierung dokumentierte Erhöhung des effektiven Wasserstoffdiffusionskoeffizienten wird in dieser Arbeit nur mit Einschränkung bestätigt, da sich bei identischer Auslagertemperatur bei der duplex-ausgelagerten Titanlegierung Ti-38644 ($Mo_{\text{Äq}} = 16$) niedrigere \bar{D}_H -Werte ergeben als im Fall von Ti-1023 (LZ, $Mo_{\text{Äq}} = 9,5$).
- Für den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich $200\text{ °C} \leq T_{\text{DG}} \leq 800\text{ °C}$ bleibt bei den Gefügeständen mit einem hohen α -Phasenanteil zu hinterfragen, ob die erzielten \bar{D}_H -Werte, wie bei *Lohse*¹⁹⁶ im Fall von Ti-4,5Fe-6,8Mo-1,5Al und Ti-1023 geschehen, alle durch eine einzige Gerade angepasst werden können oder ob nicht doch ein Sprung in dem Temperaturbereich zu verzeichnen ist, wo der einphasige β -Zustand zunehmend dominant wird. *Christ et al.*²⁰⁰ stellt die bei $40\text{ °C} \leq T_{\text{DG}} \leq 500\text{ °C}$ für diverse Titanlegierungen ermittelten D_H -Werte ebenfalls als *Arrhenius*-Geraden dar, wobei sich die Untersuchungen wie bei *Holman et al.*⁹⁰ nur auf den Stabilitätsbereich der α -Phase beschränken.

4.2.3 Numerische Simulation der Wasserstoffdiffusion in β -Titanlegierungen

Die numerische Simulation der diffusionsgesteuerten Wasserstoffaufnahme und -abgabe in β -Titanlegierungen erfolgte unter Zuhilfenahme der experimentell ermittelten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten (s. **Kapitel 4.2.1**). Komplementär zur Finite-Differenzen-Methode kam die Finite-Elemente-Methode zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen in komplexen Probengeometrien zum Einsatz. Die **Bilder 4.23a** bis **c** verdeutlichen radialsymmetrische Diffusionsprozesse bei der Hydrogenation von Rundproben ($\varnothing = 12\text{ mm}$) mit Hilfe der in der Programmierumgebung MATLAB® V6.5 R13 vorimplementierten PDE-Funktion. **Bild 4.23a** zeigt die Vernetzung des Diffusionsraums. Die Anfangs- und Randbedingungen (1. Art nach *Dirichlet*) sehen zum Zeitpunkt $t \geq 0$ eine konstante Konzentration ($C_{H, \text{max}} = 1$) der diffundierenden Spezies auf den Randelementen sowie $C_{H, \text{min}} = 0$ im Inneren des Diffusionsraums vor. Bei einer Kernkonzentration von mehr als 99 % der Randkonzentration endet die Simulation und die Simulationsdauer, die physikalisch der zum Erreichen des Sättigungs-

gleichgewichts benötigten Diffusionszeit entspricht, wird festgehalten. Das Simulationsergebnis (s. **Bild 4.23b**) bildet die Grundlage für die reproduzierbare Realisierung definierter (De-)Hydrogenationszustände. Zudem stellt es die homogene Wasserstoffverteilung in den Probenquerschnitten während des THP durch eine realitätsnahe Abschätzung der hierzu erforderlichen Prozesszeiten sicher. Im dargestellten Beispiel beträgt die Konzentration im Mittelpunkt des radialsymmetrischen Diffusionsraums gerade 50 % der Randkonzentration. Betrag und Richtung der ebenfalls dargestellten Pfeile deuten einen vom Probenrand zum Probenkern hin abnehmenden Diffusionsfluss (Lösung des 1. *Fickschen* Gesetzes) an.

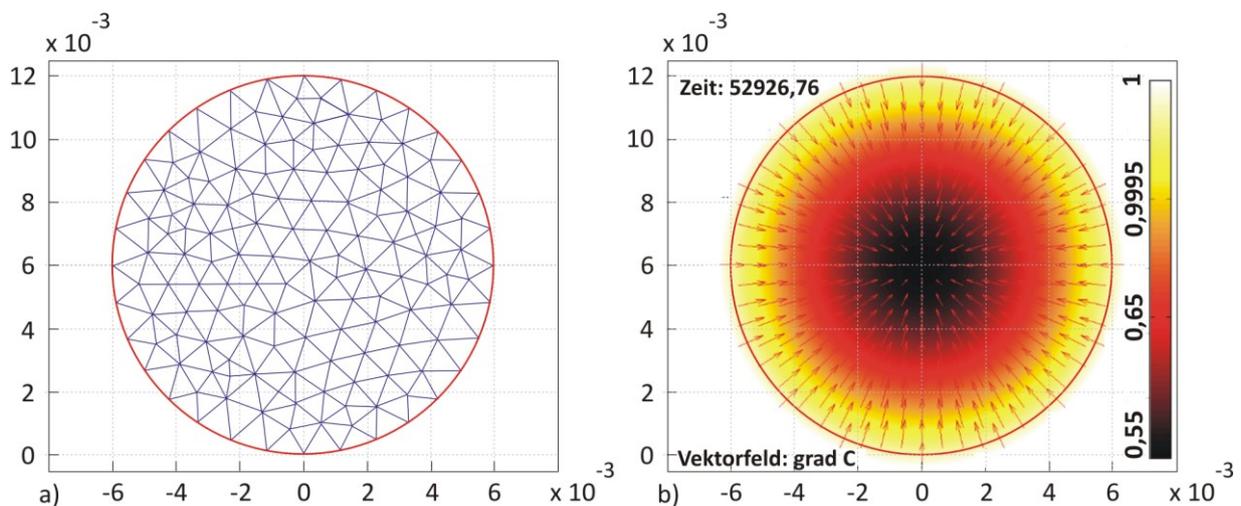


Bild 4.23: Finite-Elemente-Simulation radialsymmetrischer Diffusionsvorgänge: a) Vernetzung des Diffusionsraums, b) Darstellung der Konzentrationsverteilung einer Spezies

Die **Bilder 4.24a** bis **d** verdeutlichen die Verwertung von CAD-basierten Daten mit Hilfe der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics®. Während die **Bilder 4.24a** und **b** eine Vernetzung der Geometrie von Zug- und Rissausbreitungsprobe darstellen, zeigen die **Bilder 4.24c** und **d** ein eingefrorenes Simulationsergebnis, das den Konzentrationsverlauf innerhalb verschiedener in den Proben verlaufender Ebenen beschreibt. Die Auswertung der Diffusionsvorgänge gestaltet sich durch Auswahl der vorimplementierten partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Wärmeleitung (s. **Kapitel 2.4.1**) und nach Formulierung adäquater Anfangs- und Randbedingungen im Vergleich zum hohen Implementierungsaufwand bei der Finiten-Differenzen-Methode einfacher. Mit Blick auf **Bild 4.22** erfolgt die Zusammenfassung der Simulationsergebnisse für die beiden β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 zweckmäßigerweise auch in Form von *Arrhenius*-Auftragungen der Simulationszeit (Ordinatenwert) über den Kehrwert der absoluten Temperatur. Dies ist in **Bild 4.25** exemplarisch für die Hydrogenation von Rundproben mit Radien von 2 mm bis 6 mm dargestellt.

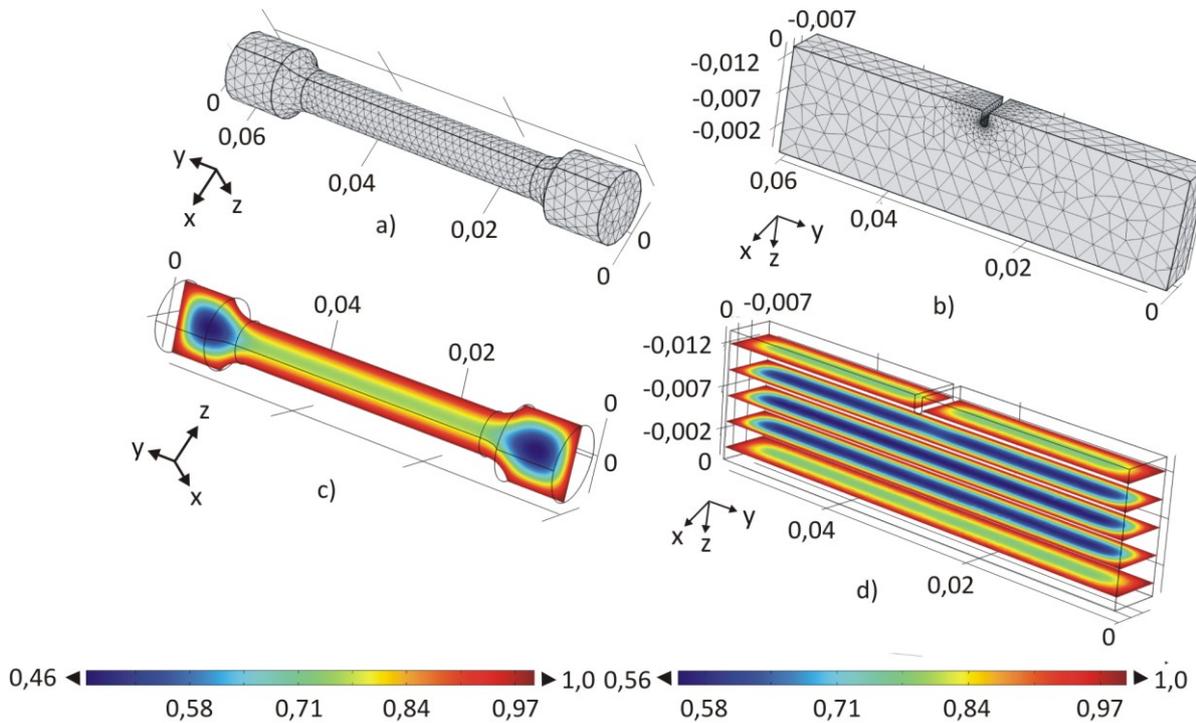


Bild 4.24: Finite-Elemente-Simulation von Diffusionsvorgängen: a) und b) Vernetzung importierter CAD-Geometrien von Zug- und Rissausbreitungsprobe, c) und d) Darstellung des Simulationsergebnisses in ausgewählten Schnittebenen

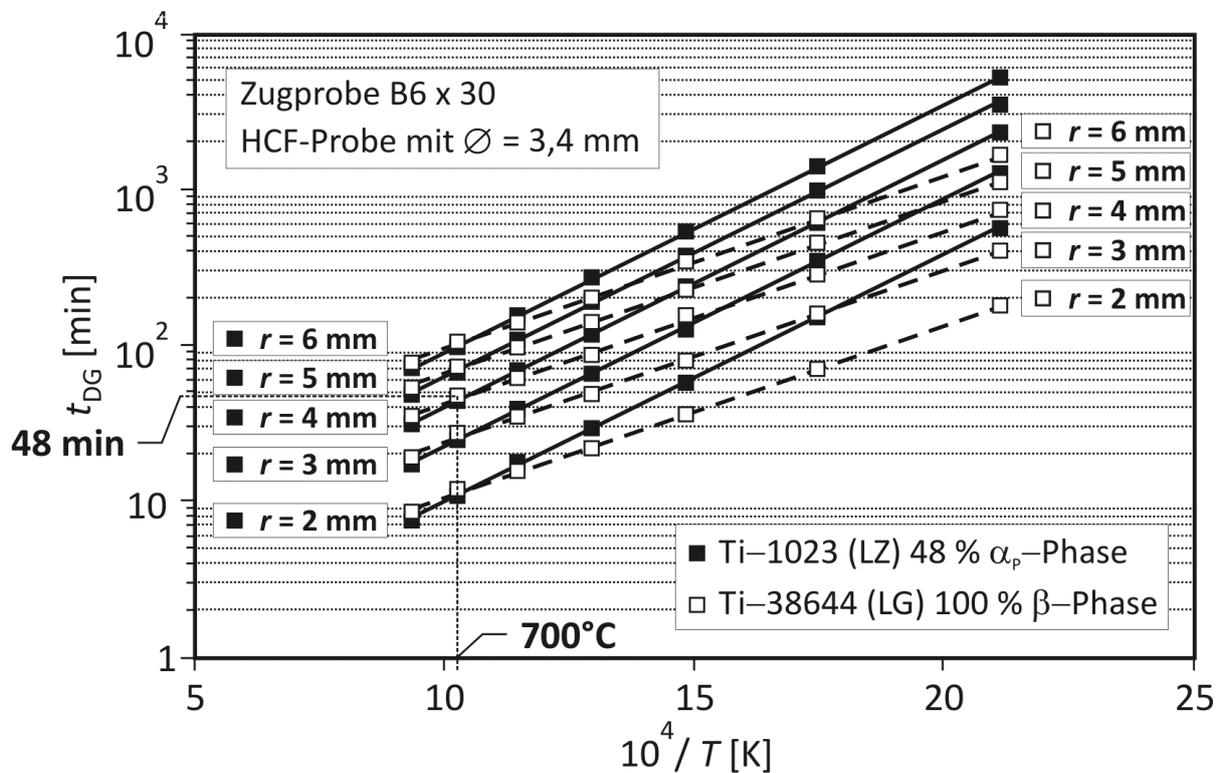


Bild 4.25: Arrhenius-Darstellung der zur Hydrogenation von Rundproben erforderlichen Glühzeiten bei einer rein diffusionskontrollierten Wasserstoffaufnahme

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

- Zur numerischen Simulation der diffusionsgesteuerten Wasserstoffaufnahme und -abgabe in den zur thermohydrogenen Behandlung vorgesehenen Probengeometrien kam die Finite-Elemente-Methode zum Einsatz. Im Vergleich zur Finite-Differenzen-Methode ergibt die Nutzung vorgefertigter Module innerhalb der MATLAB® oder COMSOL® Simulationsumgebung einen deutlich geringeren Implementierungsaufwand. *Lohse*¹⁹⁶ oder *Christ et al.*²⁰⁰ treffen bei der Verwendung der Finite-Differenzen-Methode vereinfachende Annahmen, die z. B. die Reduktion des Diffusionsproblems auf einen eindimensionalen Vorgang erlauben. Mit Blick auf die thermohydrogene Behandlung zur Eigenschaftsoptimierung komplexer Bauteile würde der Einsatz der Finite-Differenzen-Methode eine Vervielfachung des Implementierungsaufwandes und drastische Restriktionen bei der Wahl der Orts- und Zeitschrittweite bedeuten (Stabilitätskriterium).^{49, 50} So ist die Finite-Elemente-Methode für praktische Problemstellungen die Methode der Wahl.
- Die numerische Ermittlung der für eine rein diffusionsgesteuerte (De-)Hydrogenation der verwendeten Proben erforderlichen Glühzeiten t_{DG} basiert auf den experimentell bestimmten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten (s. **Kapitel 4.2.1**). Es erschien zweckmäßig, t_{DG} in Abhängigkeit von der Glühtemperatur T_{DG} in einem *Arrhenius*-Diagramm darzustellen. Höhere Temperaturen führen naturgemäß zu kürzeren Glühzeiten. Eine Veränderung der Probenabmessungen äußert sich in einer Parallelverschiebung der *Arrhenius*-Geraden.

4.2.5 Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen mit technischer Oberfläche

Die zeitkontinuierliche Beschreibung der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen erfolgte mit Hilfe der in **Kapitel 3.3.4** beschriebenen volumetrischen Messapparatur. Parallel hierzu wurden weitere Hydrogenationsversuche in einer durchströmten Vakuumglühapparatur unter Verwendung von He/H₂-Gasgemischen durchgeführt (s. **Kapitel 3.3.7**). Beginnend mit den technischen Oberflächen wird die volumetrisch ermittelte Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme in β -Titansubstraten nachfolgend vorgestellt. Im Anschluss werden die Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die Wasserstoffaufnahme bei Temperaturen $T \leq 600$ °C beschrieben, die sich durch das galvanische Abscheiden von Pd- bzw. PdNi-Katalysatorschichten im Fall von β -Titanlegierungen ergeben. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Wasserstoffaufnahme in den beiden untersuchten Legierungssystemen Ti-38644 und Ti-1023 in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffpartialdruck durch Gegenüberstellung der zugehörigen *Sieverts*-Kurven.

Die **Bilder 4.26a** und **b** beschreiben die Wasserstoffaufnahme in Ti-38644 und Ti-1023 bei $T_{\text{Hyd}} = 800 \text{ °C}$ für Werte des Wasserstoffpartialdrucks von $20 \text{ mbar} \leq p_{\text{H}_2} \leq 100 \text{ mbar}$.

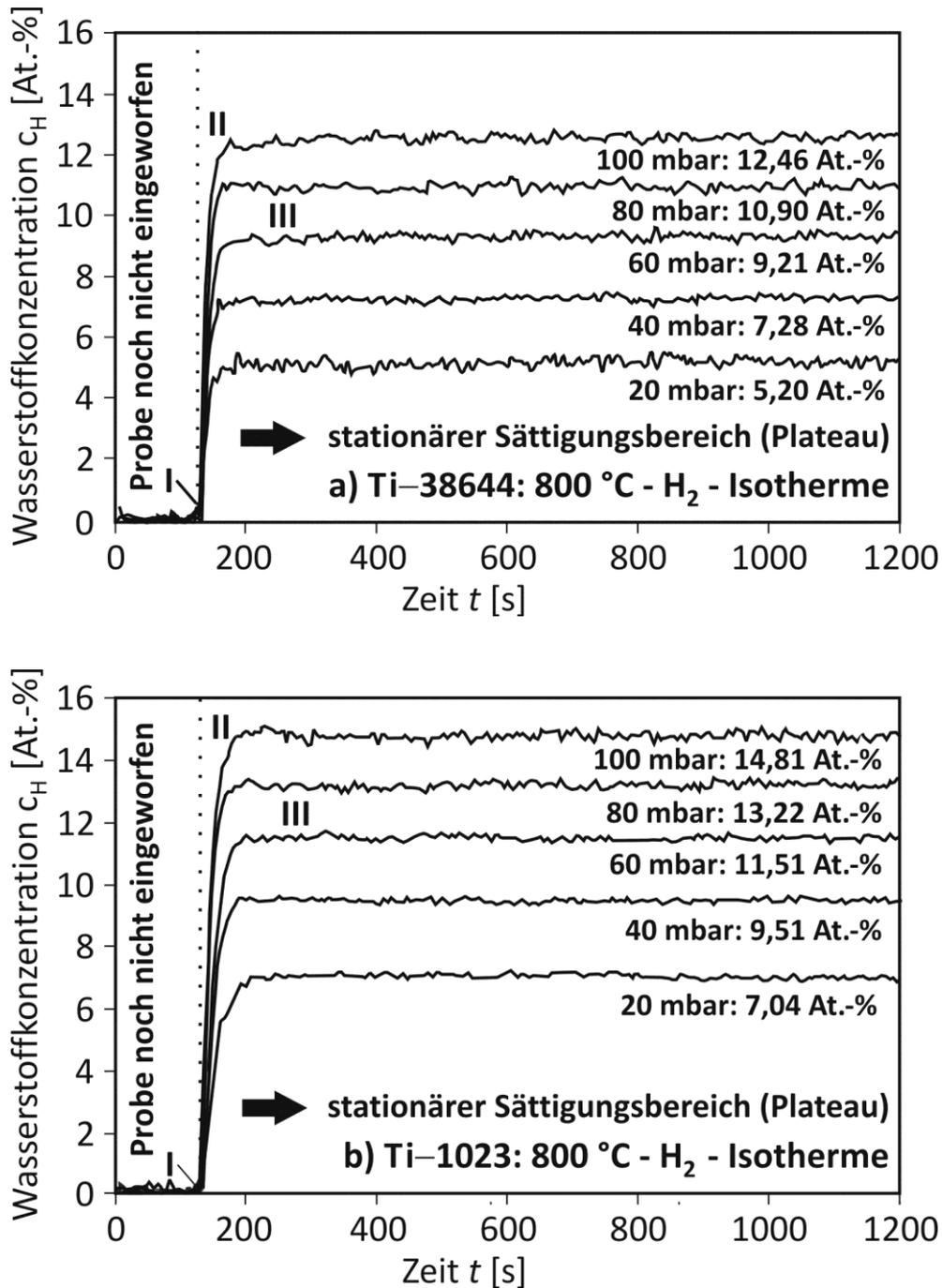


Bild 4.26: Isotherme Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} = 800 \text{ °C}$, $20 \text{ mbar} \leq p_{\text{H}_2} \leq 100 \text{ mbar}$):

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und b) hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023

Jeder Versuch startet mit dem Probeneinwurf ca. 120 s nach Beginn der Messwerterfassung. Die dargestellten Hydrogenationsisothermen (H_2 -Isothermen) zeichnen sich unabhängig von p_{H_2} durch eine etwa 10 s – 20 s andauernde Inkubationsphase aus (Bereich I), bevor spontan

die Wasserstoffabsorption an den Substratgrenzflächen einsetzt (Bereich II). Eine Abnahme von p_{H_2} bedingt in Bereich II eine abgeschwächte Wasserstoffabsorptionsrate $\dot{c}_{\text{H,ab}}$. Die Wasserstoffaufnahme endet bei Erreichen eines von p_{H_2} und T_{Hyd} abhängigen stationären Bereichs III (Plateau oder Sättigung). Die als Wasserstofflöslichkeit bezeichneten Sättigungskonzentrationen nehmen mit Zunahme des Wasserstoffpartialdrucks gemäß dem *Sieverts-Gesetz* zu. Die Plateaubstände benachbarter H_2 -Isothermen nehmen im entsprechenden Verhältnis ab. Ein Vergleich der im Fall von Ti-38644 und Ti-1023 ermittelten H_2 -Isothermen ergibt eine abfallende Wasserstofflöslichkeit mit steigender β -Stabilisierung des Legierungssystems unter identischen Hydrogenationsbedingungen. In Abhängigkeit von p_{H_2} liegt diese bei $T_{\text{Hyd}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen 5,2 At.-% und 12,46 At.-% im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung bzw. 7,04 At.-% und 14,81 At.-% im Fall der hochfesten β -Titanlegierung.

Die **Bilder 4.27a** und **b** verdeutlichen, dass ein Absenken der Hydrogenationstemperatur um $100 \text{ }^\circ\text{C}$ keinen signifikanten Einfluss auf Bereich I der Volumetriekurven ausübt. Flachere Kurvenverläufe im Bereich II der H_2 -Isothermen weisen jedoch auf einen Abfall der Wasserstoffabsorptionsrate hin. Zum Erreichen der Sättigungszustände (Bereich III) wird hierdurch mehr Zeit benötigt. Im Fall von Ti-38644 beträgt die Wasserstofflöslichkeit abhängig von p_{H_2} 9,81 At.-% bis 21,17 At.-%. Für Ti-1023 bewegen sich die entsprechenden $c_{\text{H,GGW}}$ -Werte im Konzentrationsbereich 12,02 At.-% bis 22,63 At.-%.

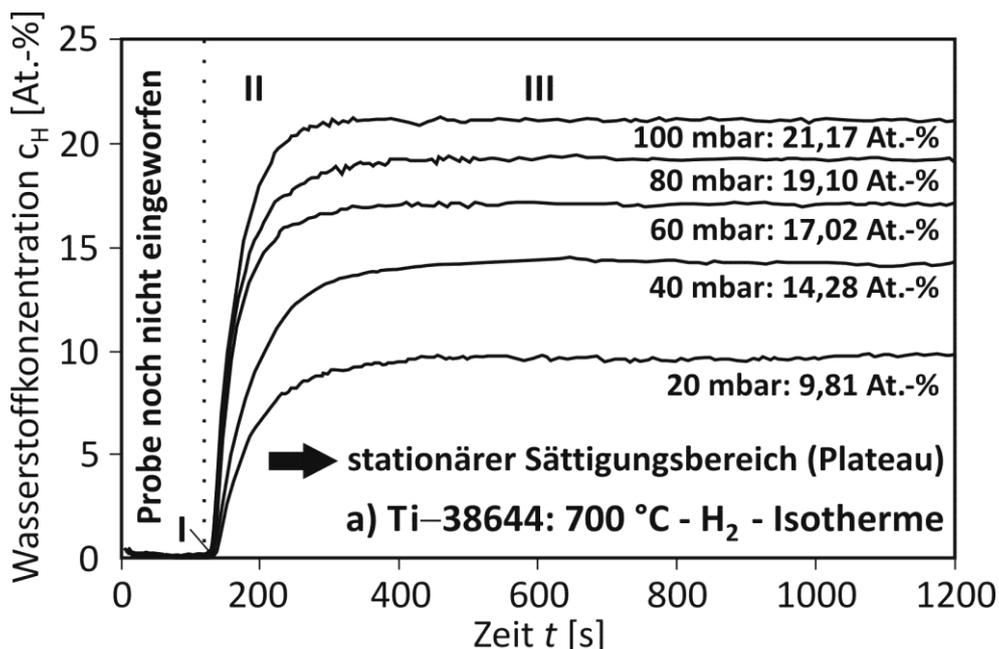


Bild 4.27: a) Isotherme Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ mbar} \leq p_{\text{H}_2} \leq 100 \text{ mbar}$) in hochstabilisierter β -Titanlegierung Ti-38644

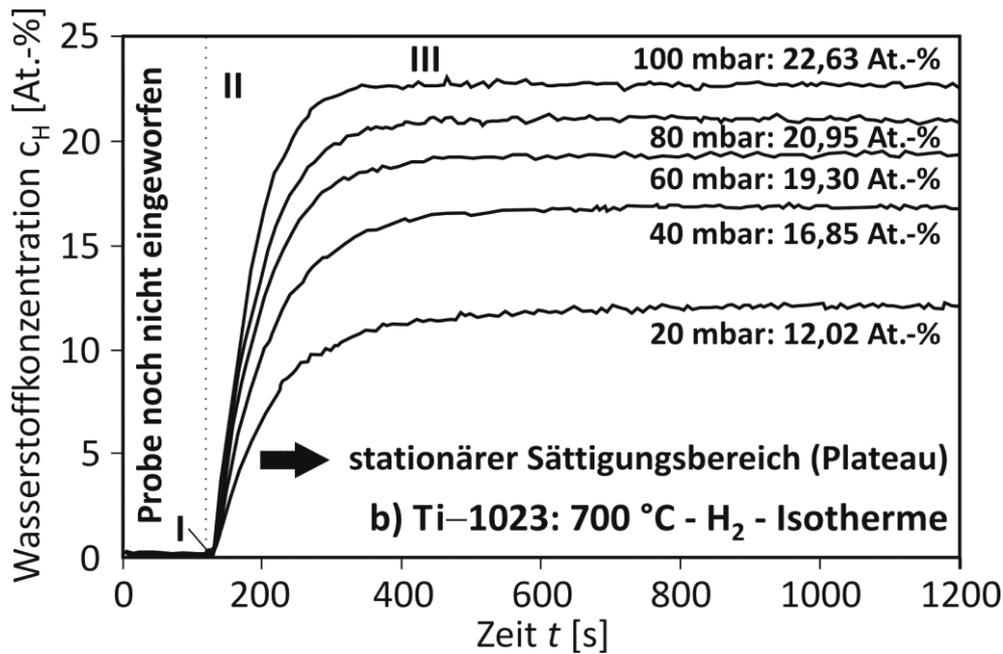


Bild 4.27: b) Isotherme Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} = 700 \text{ °C}$, $20 \text{ mbar} \leq p_{\text{H}_2} \leq 100 \text{ mbar}$) in hochfester β -Titanlegierung Ti-1023

Die **Bilder 4.28a** und **b** zeigen die Wasserstoffaufnahme in Ti-38644 und Ti-1023 nach einer weiteren Absenkung der Hydrogenationstemperatur auf $T_{\text{Hyd}} = 600 \text{ °C}$ unmittelbar in den Stabilitätsbereich der legierungsspezifischen Oberflächenpassivierung der beiden β -Titansubstrate. Gemäß den Ausführungen in **Kapitel 2.8** wirkt sich diese stark inhibierend auf die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls an der Substratoberfläche aus. Durch den fortschreitenden Oberflächeneinfluss wird für das Erreichen stationärer Zustände deutlich mehr Zeit erforderlich. Im Sättigungszustand bewegt sich die Wasserstofflöslichkeit abhängig vom Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} zwischen 17,79 At.-% und 28,82 At.-% im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644. Der Einfluss der β -Stabilität auf die Wasserstoffaufnahme einer β -Titanlegierung zeigt sich in deutlich höheren Werten für die Wasserstofflöslichkeit, die im Fall der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 zwischen 20,66 At.-% und 33,99 At.-% liegen. Für die beiden untersuchten β -Titanlegierungen ergeben die *Sieverts*-Versuche eine deutliche Zunahme der Wasserstofflöslichkeit im Bereich III der Volumetrie-kurven nach sukzessiver Absenkung der Hydrogenationstemperatur T_{Hyd} .

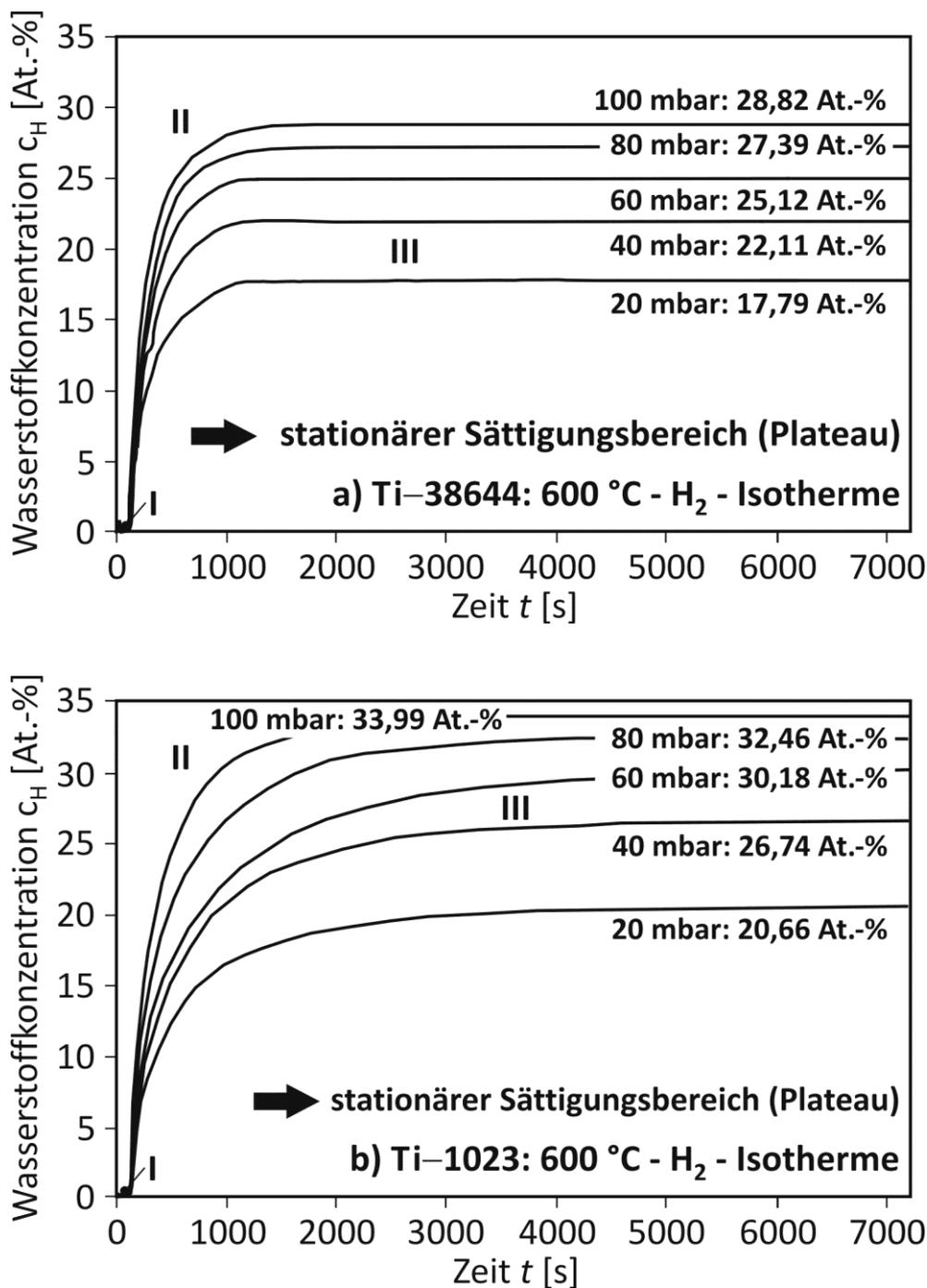


Bild 4.28: Isotherme Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} = 600 \text{ °C}$, $20 \text{ mbar} \leq p_{\text{H}_2} \leq 100 \text{ mbar}$) :

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und b) hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023

Die **Bilder 4.29a** und **b** sowie **4.30a** und **b** verdeutlichen den Einfluss von T_{Hyd} auf die Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme im Fall von Ti-38644 und Ti-1023 anhand der isobaren Darstellung des Hydrogenationsverhaltens. Aus Übersichtsgründen werden nur die Kurven für $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ mbar}$ und $p_{\text{H}_2} = 40 \text{ mbar}$ gezeigt. Entsprechende Darstellungen bei Wasserstoffpartialdrücken von 20 mbar, 60 mbar und 80 mbar sind in der Literatur zu finden.²⁰⁶

Die Kurven verdeutlichen, wie sehr ein Absenken der Hydrogenationstemperatur die Wasserstofflöslichkeit in beiden β -Titanlegierungen erhöht. Die Kinetik der Wasserstoffabsorption (s. Bereich II) wird hingegen in beiden Fällen deutlich abgeschwächt.

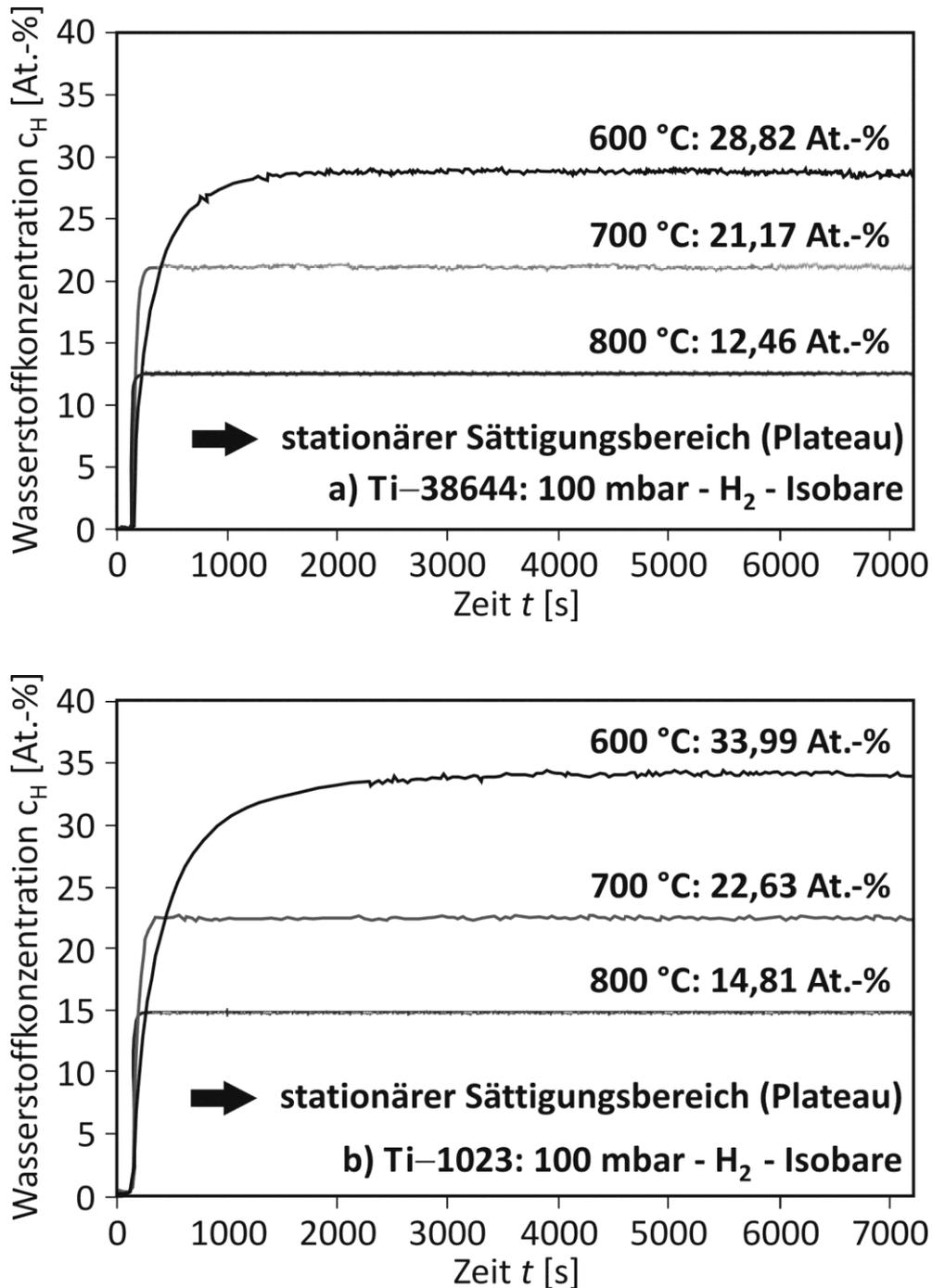


Bild 4.29: Isobare Wasserstoffaufnahme ($p_{H_2} = 100$ mbar, $600\text{ °C} \leq T_{Hyd} \leq 800\text{ °C}$):

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und b) hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023

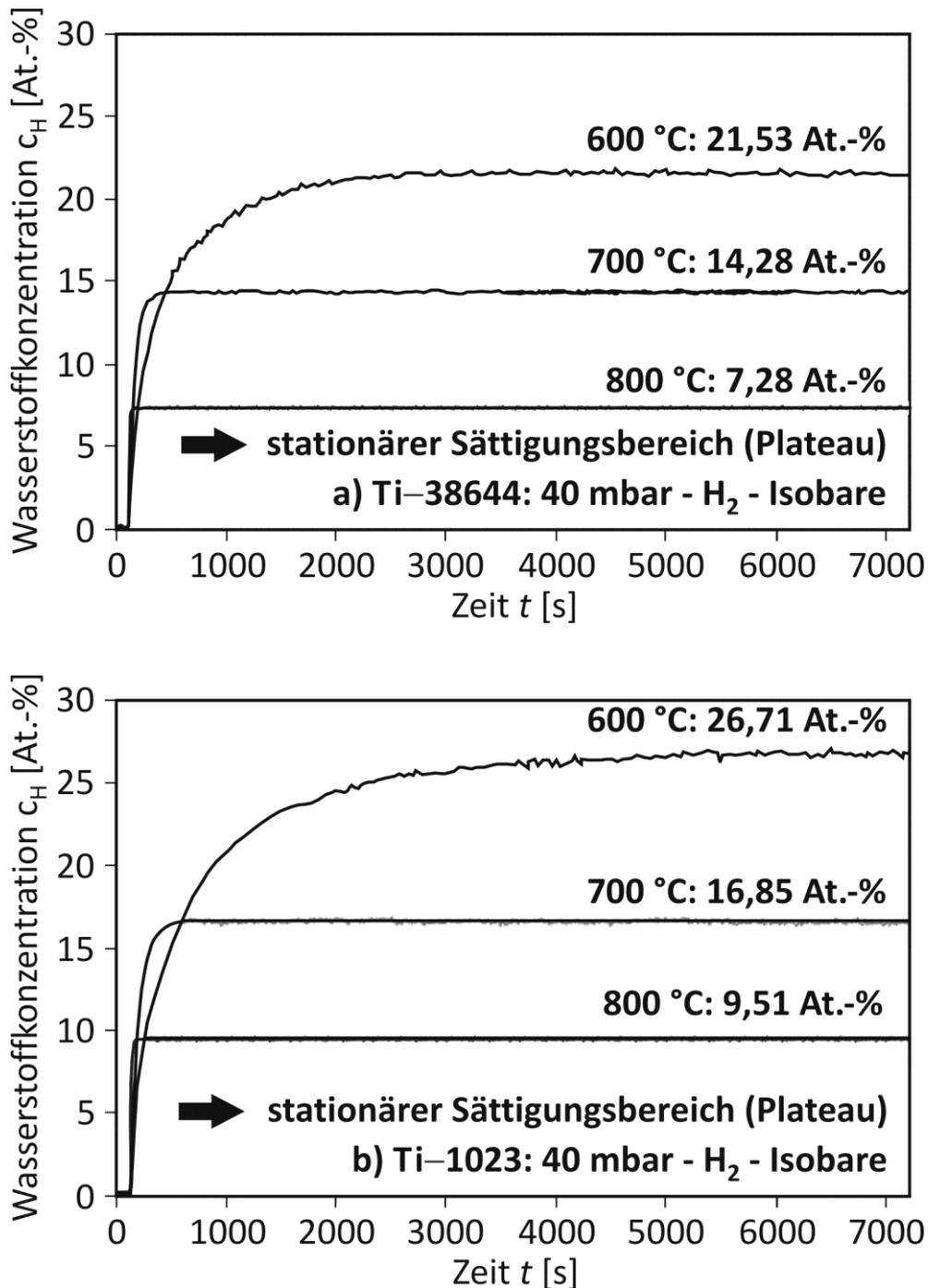


Bild 4.30: Isobare Wasserstoffaufnahme ($p_{\text{H}_2} = 40 \text{ mbar}$, $600 \text{ °C} \leq T_{\text{Hyd}} \leq 800 \text{ °C}$):

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und b) hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023

Die Wasserstoffaufnahme wird insbesondere bei der Hydrogenation im Stabilitätsbereich der Oberflächenpassivierung ($\leq 600 \text{ °C}$) sehr stark gehemmt, während ein Absenken der Hydrogenationstemperatur von 800 °C auf 700 °C die Kinetik der Wasserstoffabsorption sowohl bei der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 als auch bei der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 im Verhältnis weniger stark zu beeinträchtigen vermag.

Den Einfluss von p_{H_2} und T_{Hyd} auf die einsetzende Wasserstoffabsorption sollen abschließend eine isotherme (s. **Bilder 4.31a** und **b**) und eine isobare Darstellung der Wasserstoffaufnahme (s. **Bilder 4.32a** und **b**) in den beiden β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 verdeutlichen. Jeweils dargestellt ist der Zeitraum von Beginn der Messwertaufzeichnung an bis zu dem Erreichen der legierungsspezifischen Sättigungszustände.

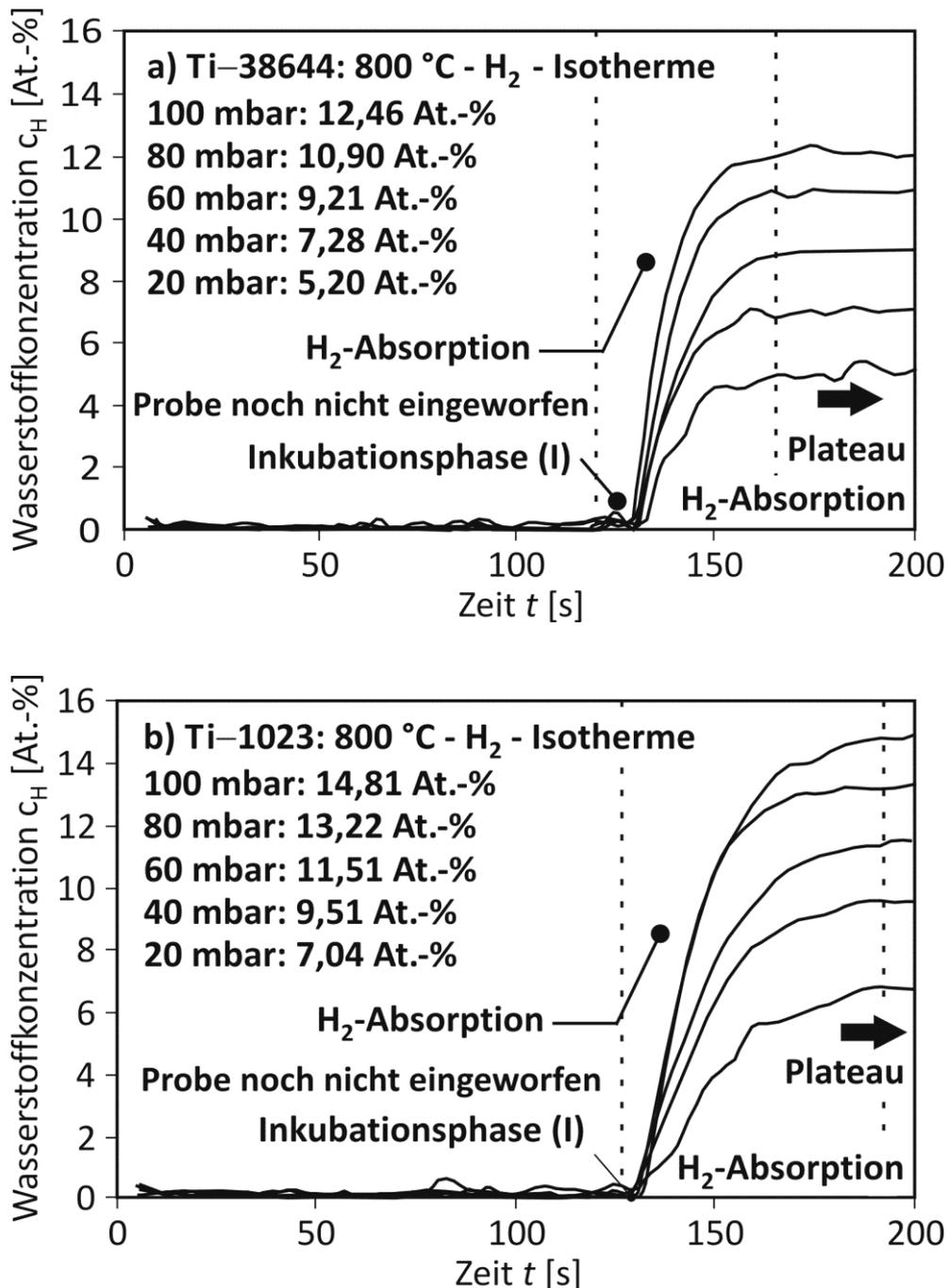


Bild 4.31: Einfluss von p_{H_2} auf die Kinetik der Wasserstoffaufnahme bei $T_{\text{Hyd}} = 800 \text{ °C}$:

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und b) hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023

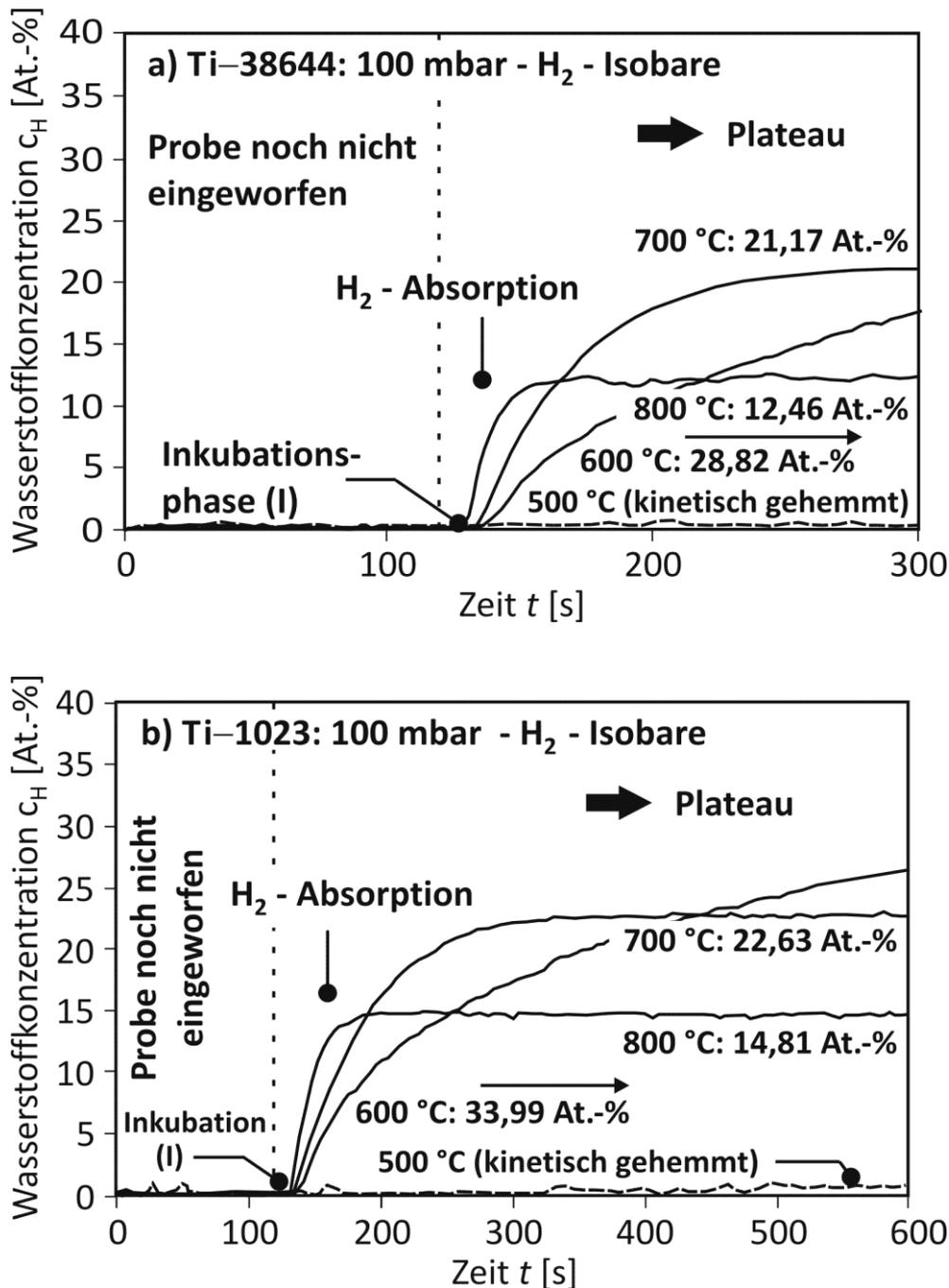


Bild 4.32: Einfluss von T_{Hyd} auf die Kinetik der Wasserstoffaufnahme bei $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ mbar}$:

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und b) hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023

Während bei einer Temperatur von 800 °C die dargestellte Zeitspanne unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck zum Erreichen der Sättigungszustände ausreicht, gelingt die Etablierung des thermodynamischen Gleichgewichts bei $T_{\text{Hyd}} \leq 600 \text{ °C}$ in dieser Zeit nicht. Auch bei einer Hydrogenationstemperatur von 700 °C offenbart sich eine im Vergleich zu $T_{\text{Hyd}} = 800 \text{ °C}$ trägere Kinetik der Wasserstoffaufnahme in den beiden untersuchten Legierungssystemen.

4.2.6 Oberflächentechnologien für eine Verbesserung der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen

Zur galvanischen Abscheidung katalytisch auf die Wasserstoffdissoziation wirkender Pd-, PdNi- und Ni-Schichten wurden die β -Titanoberflächen im ersten Schritt elektrochemisch in einer hochalkalischen Lösung entfettet und anschließend (elektro-)chemisch aktiviert. Die Auswahl der Aktivierungsmethode (s. **Tabelle 3.2**) erfolgte für beide β -Titanlegierungen durch Bewertung der erzielten Oberflächentopographie und des Abscheideverhaltens des Wasserstoffabsorbers. Die Beschichtungsverfahren (s. **Tabelle 3.3**) wurden letztendlich anhand der im volumetrischen Versuch realisierten Wasserstoffabsorptionsraten bewertet.

Die chemische Aktivierung der β -Titanoberflächen in einer Chrom- / Flusssäurelösung ($\text{CrO}_3 + \text{HF}$) ergibt eine ausgeprägte Topographie mit guten Voraussetzungen für ein haftfestes und gleichmäßiges Beschichten. Die Bildung schlickähnlicher Lösungsrückstände ließ jedoch von der weiteren Verwendung dieser Aktivierungslösung absehen. Die Verwendung der von AIMT N.V. bezogenen salpeter- und flusssäurehaltigen Aktivierungslösung führt bei Ti-38644 aufgrund des hohen HF-Anteils lokal zu starken Substrataufzehrungen (*pin holes*), wie die **Bilder 4.33a** und **b** verdeutlichen. Eine Anpassung der Prozessparameter brachte keine Kontrolle über das Aktivierungsverhalten. Da die Bildung von Rissen in den zur thermohydrogenen Behandlung vorgesehenen Proben ausgehend von solchen Vertiefungen nicht auszuschließen ist, wurde diese Aktivierungsmethode ebenfalls nicht weiter verfolgt. Die Aktivierung beider β -Titansubstrate mittels HSO-Titanbeize ($\text{HBF}_4 - \text{NaNO}_3$) führt zu einer gleichmäßig strukturierten Oberfläche mit guten Voraussetzungen für das Abscheiden galvanischer Schichten. Bei der Aktivierung zweiphasiger Titansubstrate besteht während des chemischen Abtrags jedoch die Gefahr der Bildung von Kryolith (Na_2AlF_6).²²² Das Entfernen des Kryoliths erfordert einen weiteren aufwendigen Behandlungsschritt mit 50%iger Schwefelsäure. Deshalb wurde die Aktivierung der Titanoberflächen mittels Tetrafluorborsäure ebenfalls nicht weiter in Betracht gezogen. Bei Verwendung des Elektrolyten Actane® FL erfolgte der Titanabtrag stromführend bei $|j_K| = 0,1 \text{ mA} / \text{mm}^2$. Wie die **Bilder 4.33c** und **d** zeigen, schafft die selektive Oxidation der unedleren α -Phase beste Voraussetzungen für die mechanische Verankerung von Pd- und Ni-Keimen auf der Oberfläche der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023. Die Oberflächentopographie der einphasigen β -Titanlegierung Ti-38644 ist nach Aktivierung mit Actane® FL hingegen nur schwach ausgeprägt.

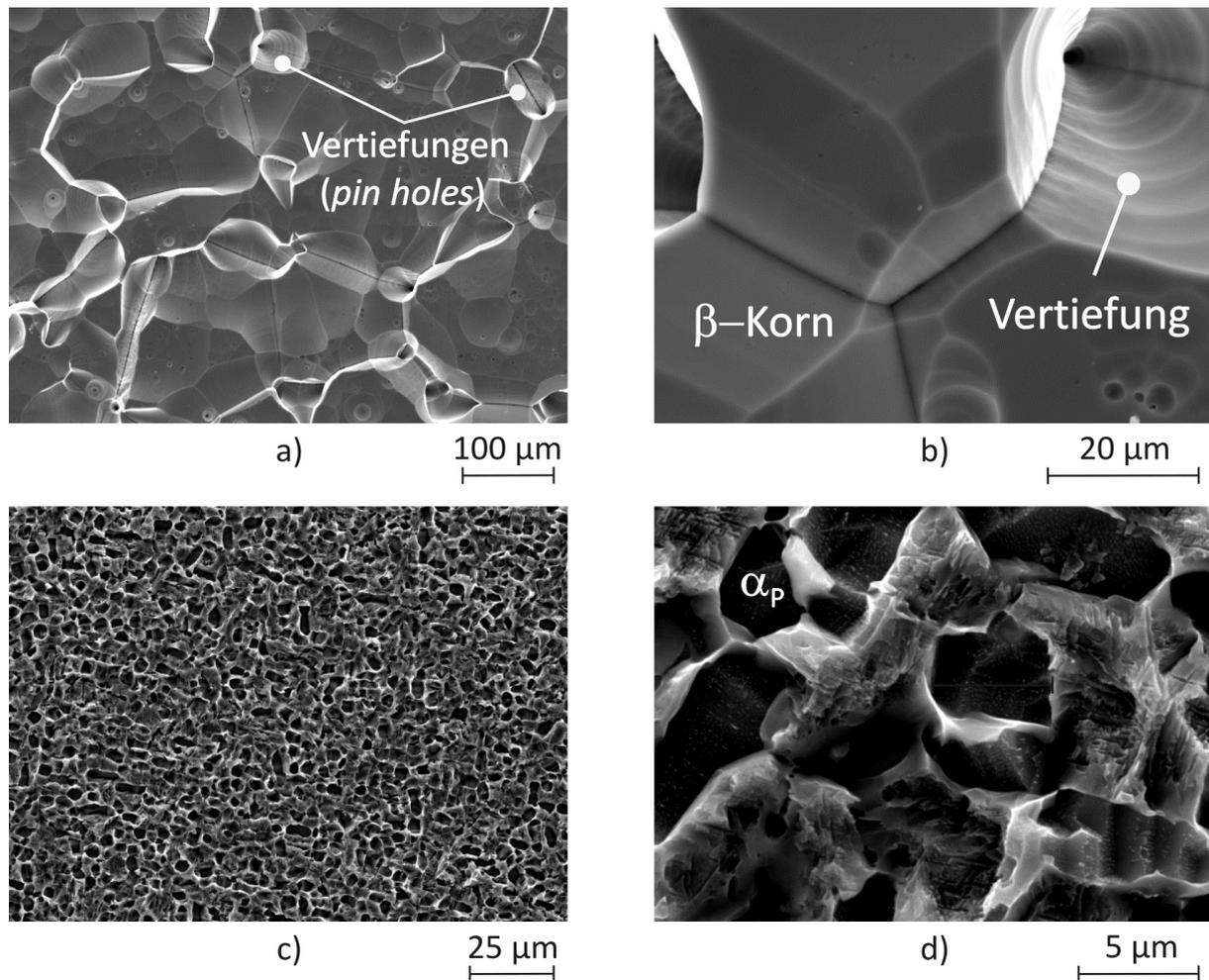


Bild 4.33: Oberflächentopographie aktivierter β -Titansubstrate: a) und b) stark lokalisierter chemischer Abtrag bei Ti-38644, c) und d) optimal strukturierte Oberfläche von Ti-1023

Auf die β -Titanoberflächen wurden galvanisch dünne Pd-, PdNi (80 : 20) und Ni-Schichten aufgebracht. Die Beschichtungen wurden a) auf Basis der Haftung, Gleichmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der Abscheidung sowie b) anhand der im beschichteten Zustand für beide β -Titanlegierungen realisierten Wasserstoffabsorptionsraten bewertet. Bei Ti-38644 führt fast jeder Versuch, die Wasserstoffabsorber auf dem β -Gefüge abzuscheiden, bereits nach kurzer Zeit zur Delamination aufgewachsener Schichtfragmente. Nach Vorauslagerung ermöglicht die selektive Oxidation der unedleren α -Phase ein gutes Abscheiden des Wasserstoffabsorbers auf der Substratoberfläche.

Die **Bilder 4.34a** und **b** zeigen die Abscheidung von Reinpalladium (Pallacor® HT) auf der hochstabilisierten β -Titanlegierung nach einer vorherigen 24-stündigen Auslagerung im Vakuum bei einer Temperatur von 480 °C.

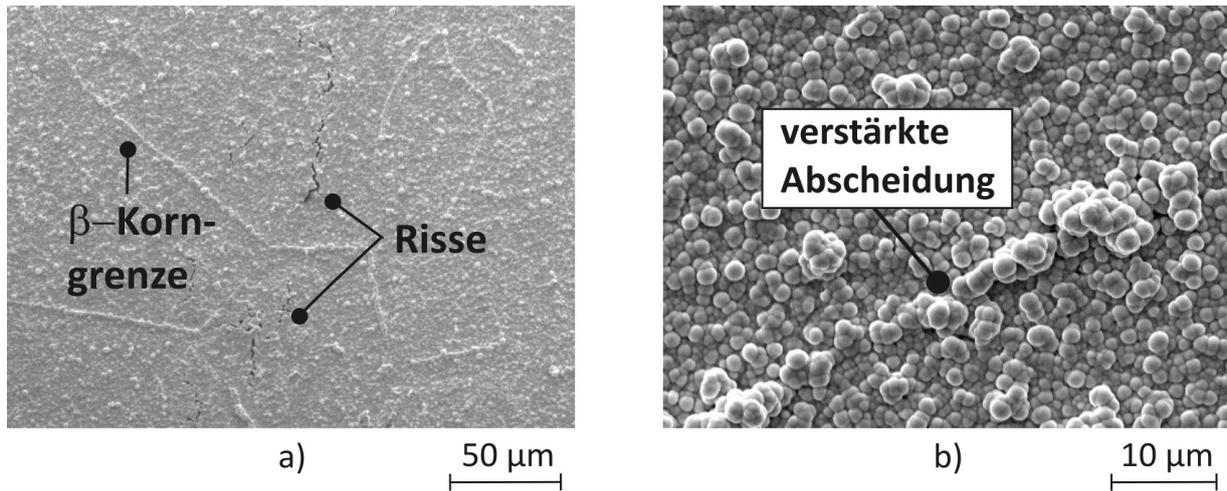


Bild 4.34: Palladiumabscheidung auf Ti-38644: a) homogen und vollständig beschichtete Titanoberfläche, b) bevorzugtes Wachstum der Palladiumkeime an den Substratkorngrenzen

Die Keimbildung erfolgt für eine Dauer von einer Minute bei einer Abscheidestromdichte von $0,5 \text{ mA} / \text{mm}^2$. Eine Abscheidestromdichte von $0,1 \text{ mA} / \text{mm}^2$ führt zum Keimwachstum und nach maximal zwei Minuten zu einer gleichmäßig abgeschiedenen, flächendeckenden und festhaftenden Palladiumschicht auf den β -Titanoberflächen. Eine deutlich verstärkte Abscheidung des Wasserstoffabsorbers erfolgt sichtbar an den Substratkorngrenzen. Die Bilder weisen auf ein kolumnares Wachstum der Pd-Keime hin. An einzelnen Stellen befindet sich bereits eine weitere Lage des Wasserstoffabsorbers auf der darunterliegenden geschlossenen Schicht. Die Palladiumkeime bilden sich an bevorzugten Stellen auf der Oberfläche des β -Titansubstrats. Die vollständige Bedeckung erfolgt durch laterales Wachstum und das Schließen der noch vorhandenen Lücken. Mit Hilfe von REM-Untersuchungen ergeben sich Palladiumschichtdicken von etwa $1 \text{ }\mu\text{m}$ bis $2 \text{ }\mu\text{m}$. In der Schicht finden sich Risse.

Die **Bilder 4.35a** und **b** lassen eine dicht und homogen abgeschiedene Schicht aus Reinpalladium auf der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 erkennen. Die während des Aktivierens durch das Herauslösen der globularen α_p -Phase entstandenen Kavitäten werden nach und nach von den Palladiumkugeln aufgefüllt. Durch die im Lieferzustand zusätzlich vorhandenen α_p -Platten lassen sich solche Oberflächen insgesamt sehr gleichmäßig aktivieren.

Die ebenfalls untersuchten Beschichtungssysteme auf PdNi- und Ni-Basis zeigen im Vergleich zum Reinpalladium ein gutmütigeres Abscheideverhalten. Eine Zunahme des Nickelgehaltes verbessert die Schichtanhaftung auf beiden β -Titansubstraten. Grundsätzlich lassen sich die Gefüge mit steigendem Volumenanteil an α -Phase besser beschichten.

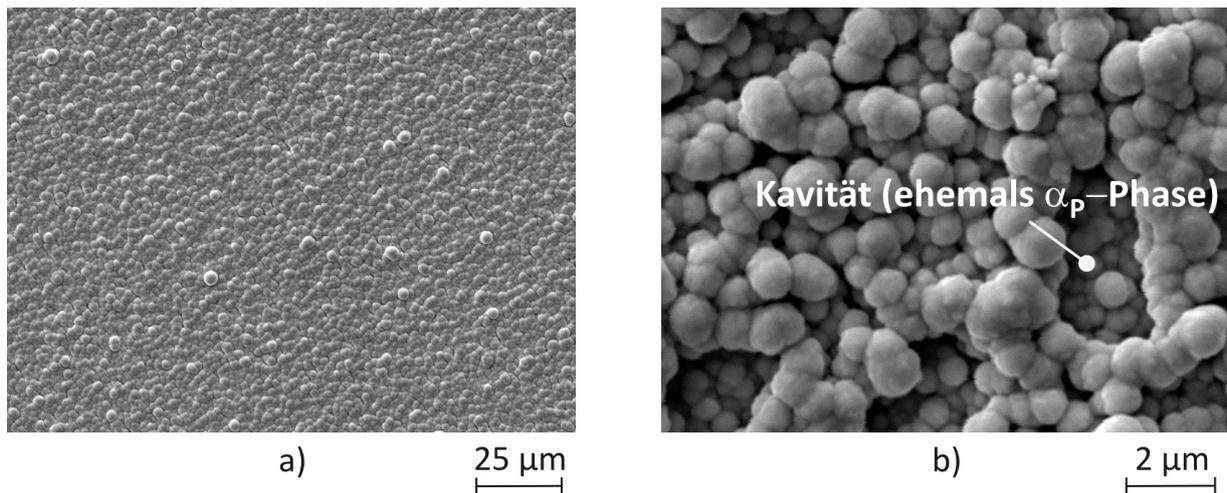


Bild 4.35: Palladiumabscheidung auf Ti–1023: a) homogene festhaftende Pd-Beschichtung, b) Auffüllen der beim Aktivieren durch Herauslösen der α_p -Phase entstandenen Kavitäten

4.2.7 Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen mit beschichteter Oberfläche

Der Einfluss der auf beiden β -Titansubstraten abgeschiedenen Wasserstoffabsorber auf die Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme wurde bei einer Temperatur von 600 °C und bei einem Wasserstoffpartialdruck von 100 mbar volumetrisch untersucht. Die **Bilder 4.36a** und **b** belegen bei beiden β -Titanlegierungen eine Absenkung der Wasserstoffabsorptionsraten im Bereich II der Volumetriekurve nach galvanischer Vernickelung im Vergleich zur technischen Probenoberfläche. Eine diesbezüglich stark verbesserte Wasserstoffaufnahme ergibt jedoch die Verwendung von PdNi (80 : 20) bzw. von Reinpalladium als Absorberwerkstoff. Die Verwendung der nickelhaltigen Pd-Lösung führt gegenüber dem Reinpalladium sowohl bei Ti–38644 als auch bei Ti–1023 zu einer Verbesserung des Absorptionsverhaltens.

Die **Bilder 4.37a** und **b** zeigen den Einfluss von auf den beiden β -Titansubstraten abgeschiedenen Pd- bzw. PdNi-Schichten auf die Wasserstoffabsorption bei $T_{\text{Hyd}} = 500$ °C. Nach Absenken der Temperatur zeigen die mit Reinpalladium beschichteten Substratoberflächen das bessere Absorptionsverhalten, während die nickelhaltige Beschichtung die Kinetik der Wasserstoffaufnahme weniger beschleunigt. Die dargestellten Volumetriekurven verdeutlichen einen starken Einfluss der Aktivierungs- und Abscheideparameter auf die Kinetik der Wasserstoffaufnahme im Fall des nickelhaltigen Wasserstoffabsorbers. Bei technischer Oberfläche gelangt bei $T_{\text{Hyd}} = 500$ °C kaum Wasserstoff in die beiden β -Titansubstrate.

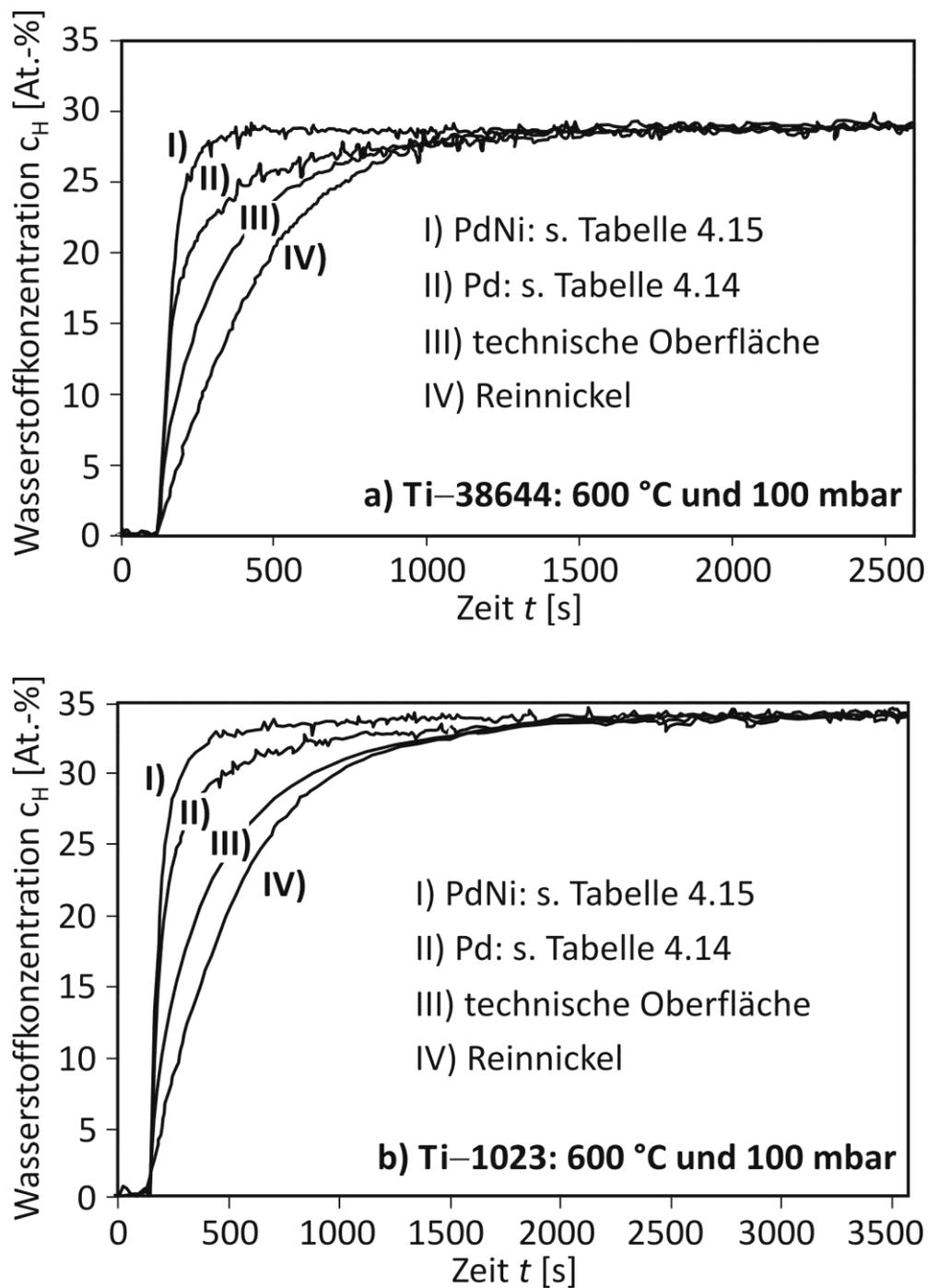


Bild 4.36: Einfluss der Beschichtung auf die Wasserstoffabsorptionsrate bei $T_{\text{Hyd}} = 600 \text{ °C}$:

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644, b) *near*- β -Titanlegierung Ti-1023

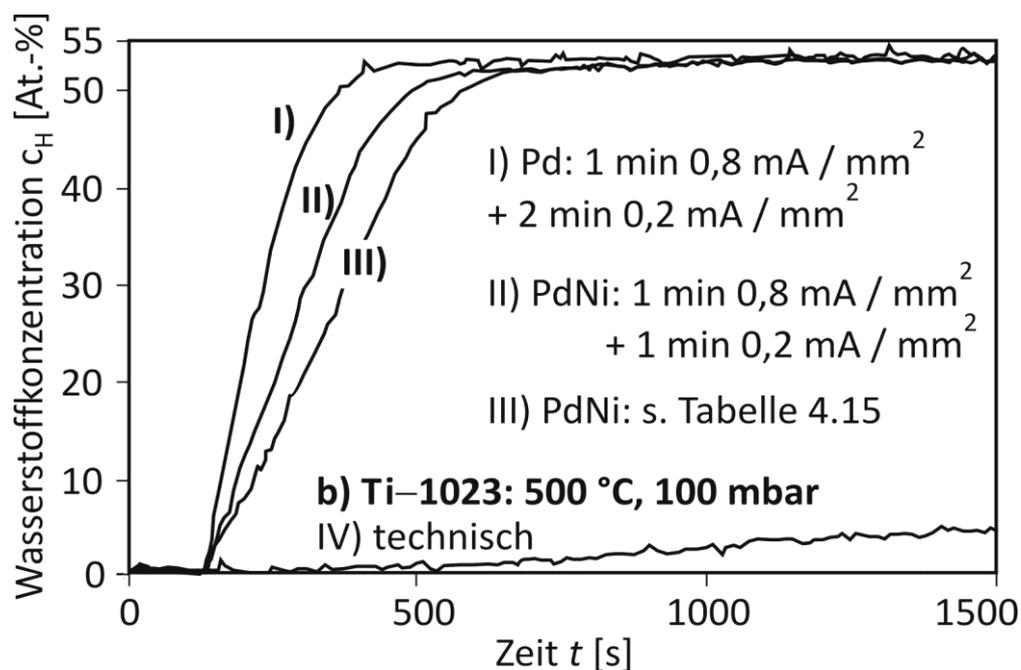
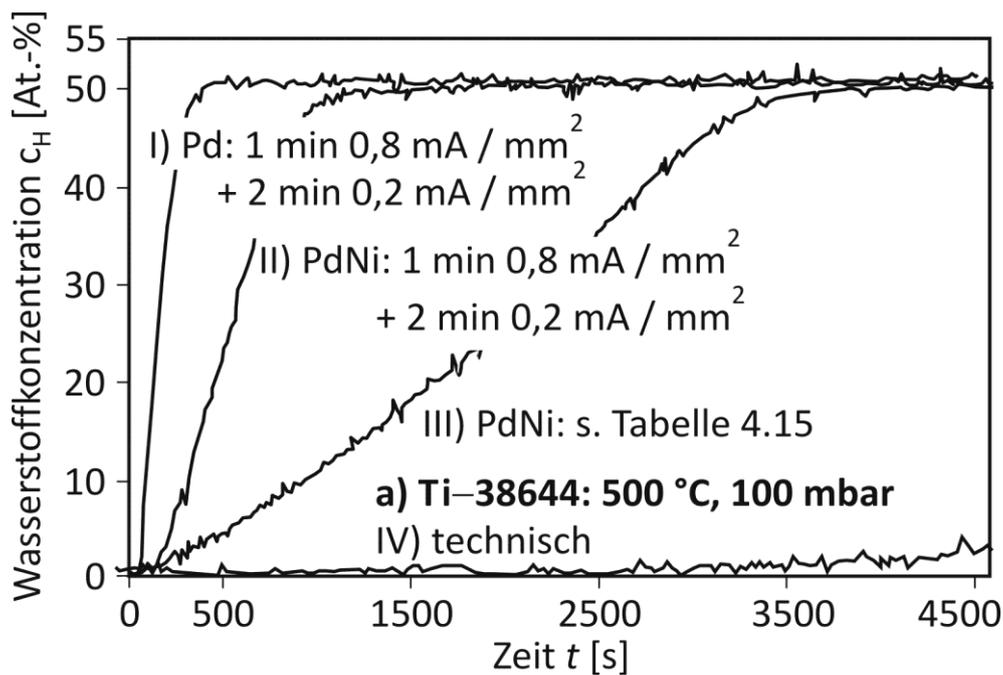


Bild 4.37: Einfluss der Beschichtung auf die Wasserstoffabsorption bei $T_{\text{Hyd}} = 500 \text{ °C}$:

a) hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644, b) *near*- β -Titanlegierung Ti-1023

Die **Tabellen 4.14** und **4.15** fassen abschließend die gewählten Prozessparameter für das Abscheiden von Pd- bzw. PdNi-Schichten auf Ti-38644 und Ti-1023 (Klammerwerte) zusammen. Die hierdurch realisierten Schichtdicken liegen im Fall von Reinpalladium im Bereich von 1 μm bis 2 μm . Mit dem nickelhaltigen Elektrolyten lassen sich trotz kürzerer Abscheideperioden höhere Schichtdicken erzielen als bei der Verwendung von Reinpalladium.

Tabelle 4.14: Reinpalladiumabscheidung auf β -Titanlegierungen

Prozessschritt	Entfetten <u>Enprep</u> TM	Aktivieren Actane® FL	Keimbildung Pallacor® HT	Schichtwachstum Pallacor® HT
Dauer [min]	2	5 (2)	1	2
Stromdichte [mA / mm ²]	0,1	0,1	0,5	0,1
Badtemperatur	RT	RT	40 °C	40 °C

Tabelle 4.15: Abscheidung von PdNi-Schichten auf β -Titanlegierungen

Prozessschritt	Entfetten <u>Enprep</u> TM	Aktivierung Actane® FL	Keimbildung Palladex®	Schichtwachstum Palladex®
Dauer [min]	2	5 (2)	1	2 (1)
Stromdichte [mA / mm ²]	0,1	0,1	0,5	0,2
Badtemperatur	RT	RT	50 °C	50 °C

Die Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme wurden bei einer Hydrogenationstemperatur von 500 °C an den mit Reinpalladium beschichteten β -Titansubstraten fortgesetzt. Die Darstellung der für die verschiedenen Wasserstoffpartialdrücke ermittelten Volumetriekurven erfolgt in den **Bildern 4.38a** und **b**. Im Vergleich zur Wasserstoffaufnahme an den technischen Titanoberflächen bei $T_{\text{Hyd}} = 600$ °C (s. **Bilder 4.28a** und **b**) ergeben sich trotz einer um 100 °C abgesenkten Hydrogenationstemperatur deutlich höhere Wasserstoffabsorptionsraten bei den mit Palladium beschichteten Proben. Die Reduktion von p_{H_2} führt auch im beschichteten Zustand zu einer trägeren Wasseraufnahme. Unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck werden die Sättigungszustände bei der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 eher erreicht als bei der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023. Bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb von 60 mbar liegen die Volumetriekurven der beiden Werkstoffe im Sättigungszustand (Plateaubereich) auffällig eng nebeneinander. Ein Vergleich mit der jeweiligen isobaren Darstellung (s. **Bilder 4.29a** und **b**) verdeutlicht die enorme Zunahme der Plateaubstände bei Absenkung von T_{Hyd} von 600 °C auf 500 °C.

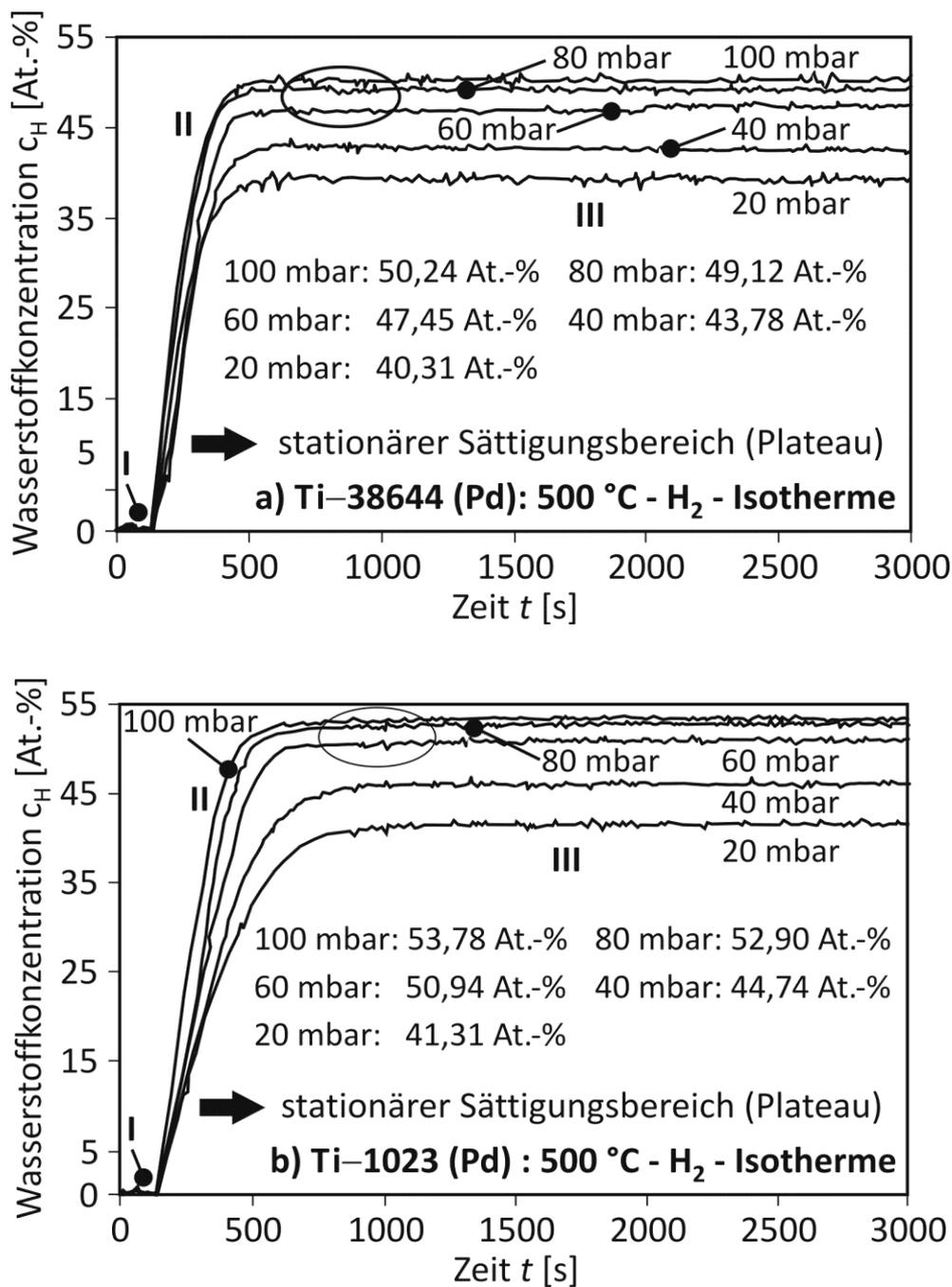


Bild 4.38: a) Isotherme Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} = 500 \text{ °C}$, $20 \text{ mbar} \leq p_{\text{H}_2} \leq 100 \text{ mbar}$) :

a) Ti-38644 (mit Palladium beschichtet) und b) Ti-1023 (mit Palladium beschichtet)

Bild 4.39a stellt am Beispiel der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 die für die technische und mit Palladium beschichtete Oberfläche volumetrisch ermittelte Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} = 500 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ mbar}$) dem mittels Finite-Differenzen-Methode berechneten idealen diffusionskontrollierten Absorptionsprozess gegenüber. Demnach führt die Abscheidung von Reinpalladium durch Beschleunigung des Oberflächenanteils an der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme (s. **Bild 2.18**) zu einer deutlich verbesserten Absorptionskinetik. Das

Erreichen des stationären Zustandes nach 500 s bedeutet im Vergleich zum reinen Diffusionsvorgang dennoch nahezu das Zehnfache an Zeit. Auch nach dem Abscheiden wird die Wasserstoffaufnahme in den beiden β -Titanlegierungen durch die Gegebenheiten an der Grenzfläche zwischen Wasserstoffabsorber und Substrat beeinflusst. Die **Bilder 4.39b** und **c** stellen die silber-weiße Oberfläche einer Zugprobe aus Ti-1023 nach Abscheidung einer Reinpalladiumschicht einer nicht beschichteten (bereits getesteten) Zugprobe gegenüber.

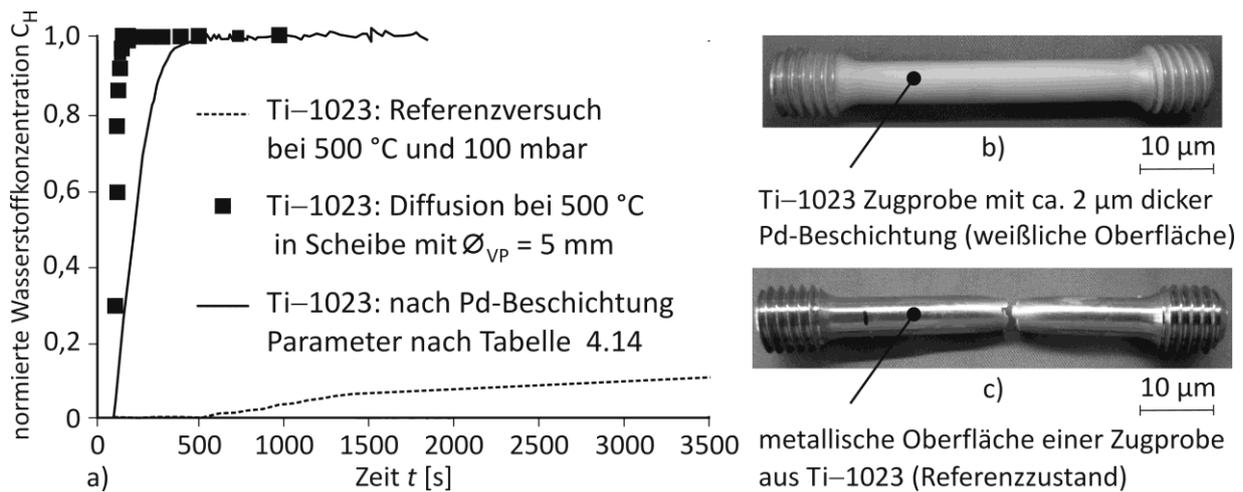


Bild 4.39: a) reale und diffusionskontrollierte Aufnahme von Wasserstoff in Ti-1023 bei $T_{\text{Hyd}} = 500$ °C und $p_{\text{H}_2} = 100$ mbar, b) galvanisch abgeschiedenes Reinpalladium auf Zugprobe aus Ti-1023, c) Zugprobe aus der *near*- β -Titanlegierung mit technischer Oberfläche

4.2.8 Sieverts-Darstellung der Wasserstofflöslichkeit in Ti-38644 und Ti-1023

In Anlehnung an die Arbeiten von *Lohse*¹⁹⁶ sowie *Decker* und *Christ*²²³ zeigen die **Bilder 4.40a** und **b** den Zusammenhang zwischen Wasserstoffpartialdruck und den in beiden β -Titanlegierungen erzielten Wasserstofflöslichkeiten als *Sieverts*-Kurven $c_H = f(\sqrt{p_{\text{H}_2}})$. Temperaturabhängig ergibt sich bis $c_H \approx 20$ At.-% ein ideales Lösungsverhalten des Wasserstoffs im Titanlegierungsgitter (*Sieverts*-Verhalten). Darüber hinaus flachen die Kurvenverläufe ab, was auf eine Abweichung vom *Sieverts*-Verhalten hindeutet. Mit Abnahme der Temperatur und Zunahme des Wasserstoffpartialdrucks wird mehr Wasserstoff im Mischkristallgitter gelöst. Unter identischen Hydrogenationsbedingungen dokumentieren die *Sieverts*-Kurven höhere Wasserstofflöslichkeiten für die hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023 im Vergleich zu der hochstabilisierten und damit höher legierten β -Titanlegierung Ti-38644.

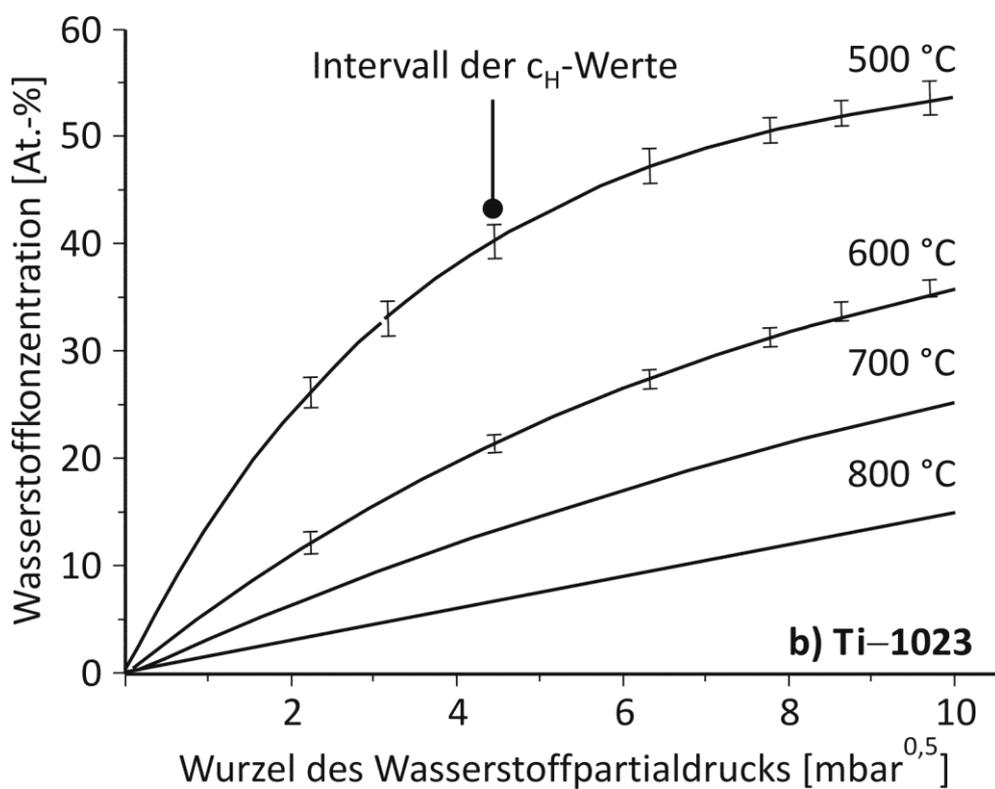
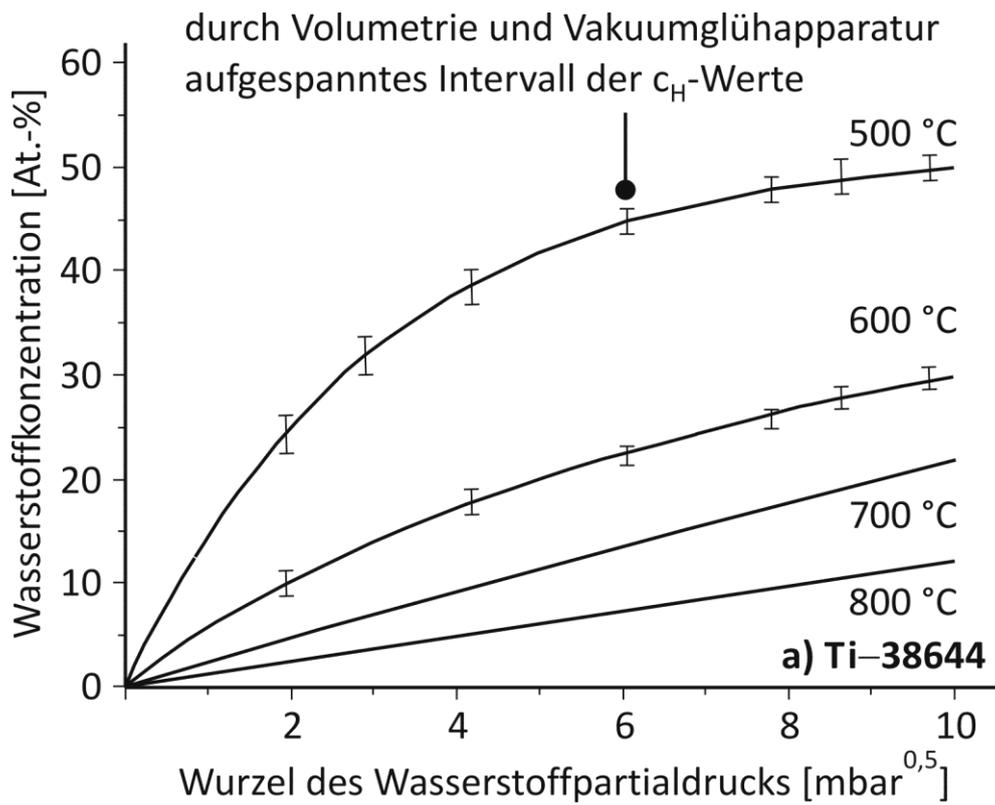


Bild 4.40: Sieverts-Darstellung der Wasserstoffaufnahme für $500\text{ °C} \leq T_{\text{Hyd}} \leq 800\text{ °C}$ und für Wasserstoffpartialdrücke bis 100 mbar in a) Ti-38644 und b) Ti-1023

4.2.9 Zusammenfassung und Diskussion

- Die an Ti–38644 und Ti–1023 durchgeführten volumetrischen Messungen ergeben in Übereinstimmung mit den Ausführungen von *Prüßner et al.*¹¹⁸, dass die Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen aus den Bereichen I) Inkubationsphase zur Auflösung der Oberflächenpassivierung, II) spontan einsetzende Wasserstoffabsorption nach dem Zeitgesetz von *Hofmann und Auer*⁹³ und III) Sättigungszustand, der ein Gleichgewicht der Terme für die Hin- und Rückreaktion in **Gleichung (2.32)** beschreibt, besteht. Die Inkubationsphase, welche der Bereitstellung aktiver Zentren auf den Substratoberflächen dient, dauert mit Abnahme der Hydrogenationstemperatur länger. Die von T_{Hyd} und p_{H_2} abhängigen Sättigungskonzentrationen werden als Wasserstofflöslichkeiten interpretiert, da ein für die Hydridbildung typisches Abknicken der Kurvenverläufe im Plateaubereich, so wie von *Decker und Christ*²²³ beschrieben, nicht erkannt wird. Ein Überschreiten der Löslichkeitsgrenze im Phasendiagramm muss jedoch zur Hydridbildung führen. Ist die Kinetik von Hydridbildung und -wachstum ausreichend träge, so könnte die im Volumetrierversuch zugestandene Zeitspanne von 2 h zum Nachweis nicht ausgereicht haben.
- Mit Zunahme der Hydrogenationstemperatur erfolgt die Wasserstoffaufnahme in den für die Volumetrierversuche verwendeten Scheibenproben zunehmend diffusionskontrolliert. Die zwischen Ti–38644 und Ti–1023 für $T_{\text{Hyd}} = \text{konst.}$ zum Erreichen der Sättigung festgestellten Zeitunterschiede können somit auf Abweichungen beim Wasserstoffdiffusionskoeffizienten zurückgeführt werden. Auch das unterschiedliche Aktivierungsverhalten der beiden β -Titanlegierungen übt hier einen Einfluss aus. Der hemmende Einfluss der Substratoberfläche auf die Kinetik der Wasserstoffabsorption zeigt sich nach Absenken der Temperatur in den Stabilitätsbereich der Oberflächenpassivierung ($T_{\text{Hyd}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Im Bereich II der Volumetriekurve verhält sich die Wasserstoffabsorptionsrate unter isothermen Bedingungen gemäß dem von *Hofmann und Auer*⁹³ formulierten Zusammenhang direkt proportional zum Wasserstoffpartialdruck.¹¹⁸ Im Plateaubereich führt die Zunahme von p_{H_2} bei höheren Temperaturen ($T_{\text{Hyd}} \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$) in der Regel zu einer das ideale Lösungsverhalten zweiatomiger Gase (*Sieverts*-Verhalten) in Metallen kennzeichnenden charakteristischen Zunahme der Wasserstofflöslichkeit.^{106–108} Hingegen führt eine Zunahme von p_{H_2} nach Absenkung der Temperatur auf $T_{\text{Hyd}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ mehr und mehr zu Abweichungen vom *Sieverts*-Verhalten. Einerseits könnte die träge Kinetik der Hydridbildung eine Erklärung liefern. Andererseits darf angenommen werden, dass die Interaktion zwi-

schen dem interstitiell gelösten Wasserstoff und den Legierungselementatomen zunehmend an Bedeutung gewinnt. Bei Annäherung an die Löslichkeitsgrenze stehen nicht mehr genügend Einlagerungsplätze für die H^+ -Ionen im Kristallgitter zur Verfügung. Die für $T_{Hyd} = 500\text{ °C}$ und $p_{H_2} \geq 80\text{ mbar}$ sehr eng beieinander liegenden Plateaus der einzelnen Volumetrikurven (s. **Bilder 4.38a** und **b**) werden deshalb mit dem Erreichen der temperaturabhängigen legierungsspezifischen Wasserstofflöslichkeit im β -MK erklärt. Bei einem Vergleich mit dem Ti-H Phasendiagramm (s. **Bild 2.19a**) scheint dies eine realistische Annahme zu sein. Die im Vergleich zu Ti-1023 niedrigere Wasserstofflöslichkeit in Ti-38644 ergibt sich demnach aus dem höheren Gehalt an (hydridbildenden) Legierungselementen (Zr, V) im β -MK.^{102, 144 – 146} **Bild 2.23b** bestätigt für weitere Titanlegierungen eine mit steigender β -Stabilisierung abfallende Wasserstofflöslichkeit. Die β -stabilisierenden Legierungselemente werden nahezu vollständig im β -MK gelöst und treten dort in Wechselwirkung mit dem interstitiell gelösten Wasserstoff.^{116–118} Bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze wird der Wasserstoff dann nur noch als Hydrid gebunden. Die Bildung von Hydriden ist gemäß **Bild 2.23a** der Grund für eine bei niedriger Temperatur verstärkte Wasserstoffaufnahme in Titanlegierungen mit hohem α -Phasenanteil. Die Kinetik von Hydridbildung und -wachstum entscheidet, wieviel Wasserstoff zu einem bestimmten Zeitpunkt vom Titansubstrat bereits aufgenommen wurde (zeitabhängiges Verhalten).

- Die isobare Darstellung der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen verdeutlicht die mehr und mehr diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme bei Zunahme der Hydrogenationstemperatur. Eine Herabsetzung der Wasserstoffabsorptionsrate ergibt sich hingegen nach Absenkung der Hydrogenationstemperatur durch den zunehmenden Einfluss der Substratoberfläche. Mit steigendem Bedeckungsgrad durch Titanoxide (auch Oxidspinelle) wird die Dissoziation der H_2 -Moleküle erschwert.^{88, 118} Deshalb erfolgten die volumetrischen Untersuchungen zur Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme in β -Titanlegierungen im Temperaturbereich $600\text{ °C} \leq T_{Hyd} \leq 800\text{ °C}$ an technischen Oberflächen. Bei $T_{Hyd} = 500\text{ °C}$ wurden die Proben hingegen katalytisch beschichtet. Nach *Senkov* und *Froes et al.*^{2, 123} erfolgt die Wasserstoffaufnahme in Titanlegierungen bei Temperaturen oberhalb von 600 °C nahezu spontan.
- Das Abscheiden von Reinpalladium, Palladium-Nickel (80 : 20) und Nickel erfolgte bei beiden β -Titansubstraten elektrochemisch und umfasste die Schritte a) kathodisches Entfetten, b) elektrochemisches Aktivieren und c) kathodisches Abscheiden der Katalysatorschicht. Das kathodische Entfetten führt gegenüber dem chemischen Entfetten zu kürzeren

Prozesszeiten und reproduzierbaren Ergebnissen. Das Aktivieren in einer fluoridhaltigen Lösung ergibt im Fall von Ti-1023 eine gut ausgeprägte Oberflächentopographie. Für den reinen β -Zustand in Ti-38644 führt das Aktivieren hingegen zu einer schwach strukturierten Oberfläche. Zudem entstehen lokal trichterartige Vertiefungen, die an die Bildung von *pin holes* erinnern und vermutlich von Siliziumkarbiden ausgehen. Ein Volumenanteil von 50 % an unedlerer α_p -Phase ergibt deutlich bessere Möglichkeiten zur Aktivierung der *near*- β -Titanlegierung. Dies wurde gemäß den von *Thoma*¹¹¹ formulierten Selektivitätsregeln auch erwartet und führte zu dem Gedanken, die Aktivierbarkeit der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 durch Überführung des Werkstoffs in den zweiphasigen Zustand (Auslagern) optimieren zu können. Durch Wahl einer alkalischen Aktivierungslösung wird der fortschreitenden Passivierung der Titanoberflächen entgegengewirkt. Das Vernickeln metallischer Substrate ist auch bei Bildung einer Passivschicht industrieller Standard. Dementsprechend lässt sich Reinnickel auf beiden β -Titansubstraten festhaftend abscheiden. Die im Vergleich zur technischen Oberfläche ab $T_{Hyd} \leq 600$ °C schlechtere Wasserstoffabsorption des vernickelten Zustandes wird auf das endotherme Lösungsverhalten des Nickels für Wasserstoff zurückgeführt. Eine Vernickelung der Proben im Rahmen eines thermohydrogenen Prozesses ist somit nicht zielführend.

- Ein haftfestes und homogenes Abscheiden von Reinpalladium auf den Oberflächen einphasiger β -Titansubstrate misslingt aufgrund unzureichender Möglichkeiten einer thermodynamisch stabilen Keimbildung. Diese erfolgt laut *Kanani*¹⁰⁹ bevorzugt an energetisch günstigen Stellen wie Korn- und Phasengrenzen oder Versetzungsstrukturen, die bei dem reinen β -Gefüge von Ti-38644 scheinbar nur in unzureichender Zahl vorhanden sind. Hieraus resultiert das bessere Abscheideverhalten der *near*- β -Titanlegierung im Vergleich zur hochstabilisierten β -Titanlegierung. Dennoch gelingt *Senemmar*¹⁷ die erfolgreiche Abscheidung von Reinpalladium aus einer Palladium P-Salz-Lösung auf der einphasigen β -Titanlegierung Alloy-CTM. Bei der in dieser Arbeit untersuchten hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 gelingt das Palladinieren erst nach vorheriger Auslagerung.
- Die Koexistenz von edler β - und unedler α -Phase als auch das Vorhandensein von Gitterfehlern (Korngrenzen, Versetzungsanordnungen, usw.) wurden als notwendige Voraussetzung für ein haftfestes und gleichmäßiges Veredeln von β -Titanoberflächen identifiziert. Durch selektive Oxidation können sich die Palladiumkeime gut auf der strukturierten Oberfläche mechanisch verankern. Dies zeigt sich auch in der verstärkten Abscheidung entlang der nach Auslagerung durch α_{KG} -Phase belegten Korngrenzen von Ti-38644.

- Die Abscheidung von Reinpalladium führt bei beiden β -Titansubstraten zu einer linear über der Zeit zunehmenden Schichtdicke, wobei mit fortschreitender Zeit ein lokales Abplatzen der Schicht zu beobachten ist. Dies wird im Fall von Ti-38644 auf die schlecht aktivierbaren ausscheidungsfreien Bereiche zurückgeführt. Denkbar ist auch das Entstehen innerer Spannungen innerhalb der wachsenden Schicht, die zur Rissbildung (s. **Bild 4.34**) oder zu Abplatzungen führen. Eine Begrenzung der Schichtdicke auf maximal 2 μm reduziert die geschilderten Phänomene bei beiden β -Titanlegierungen. Eine festhaftende und dichte Beschichtung der Substratwerkstoffe ist wichtig, damit eine dauerhafte Trennung der Reaktionspartner die erneute (Re-)Passivierung verhindert. Daher gilt es Abplatzungen (Substratoberfläche) und Risse (Schichtdicke) nach Möglichkeit zu vermeiden.
- Durch Abscheiden von Reinpalladium wird die Kinetik der Wasserstoffaufnahme bei beiden β -Titanlegierungen deutlich verbessert. Eine numerische Simulation beweist, dass sich eine diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme auch im Pd-beschichteten Zustand nicht erzielen lässt. Im Volumetrieversuch ergibt sich je nach T_{Hyd} das Zwei- bis Zehnfache der zum Erreichen der Sättigungsgleichgewichte benötigten reinen Diffusionszeiten (s. **Bilder 4.25** und **4.39a**) unter Verwendung dünner Scheibenproben ($h_{\text{VP}} = 0,5 \text{ mm}$). Diese Zeitdifferenzen wurden bei der Festlegung der im THP erforderlichen Prozesszeiten als Korrekturterme berücksichtigt, auch wenn beim Übergang zu größeren Proben der zum Erreichen der Sättigung erforderliche Diffusionsanteil zu und der Absorptionsanteil an der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme (s. **Bild 2.18a**) abnehmen muss.
- Die Verwendung eines PdNi-Mischelektrolyten (80 : 20) bietet eine brauchbare Kompromisslösung hinsichtlich einer guten Haftung und einer im Vergleich zur technischen Oberfläche verbesserten Kinetik der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme. Die höhere Duktilität der PdNi-Schichten verhindert die Bildung von Rissen.
- Ein Vergleich der Volumetrikurven von beschichteten und nicht beschichteten Proben ergibt eine Verschlechterung der Wasserstoffaufnahme mit fortschreitender Hydrogenationsdauer. Dies wird auf das verstärkte Aufwachsen von Titanoxiden bei höheren Temperaturen zurückgeführt und verdeutlicht den Stellenwert einer festhaftenden und dichten Abscheidung des Wasserstoffabsorbers, da dieser neben der Optimierung der Wasserstoffabsorption auch die Bildung von Oxiden auf den Substratoberflächen dauerhaft unterdrückt.
- Das bei niedrigen Temperaturen mit Zunahme von $\sqrt{p_{\text{H}_2}}$ beobachtete Abweichen der *Sieverts*-Kurven vom idealen Lösungsverhalten zweiatomiger Gase in Metallen wird mit der Annäherung an die spezifische Löslichkeitsgrenze im β -MK erklärt.

4.3 Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität in β -Titanlegierungen

Die Erkenntnisse zur Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme ermöglichen die reproduzierbare Etablierung definierter spezifischer Hydrogenationszustände in den beiden untersuchten β -Titanlegierungen und hierüber die Untersuchung des Wasserstoffeinflusses auf die Stabilität der Hochtemperaturphase. Die Schlüsselrolle von Hydriden bei der thermohydrogenen Behandlung von Titanlegierungen (s. **Kapitel 2.10**) veranlasste jedoch weitere Untersuchungen zur Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei hohen Wasserstoffkonzentrationen jenseits der Stabilitätsgrenzen des β -MK. Wie bereits bei der Arbeit von Lohse¹⁹⁶ liegt der Bestimmung der modifizierten Phasenübergangstemperatur $T_{\beta}(H)$ auch in der vorliegenden Arbeit der vollständig homogenisierte einphasige β -Zustand zugrunde.

Im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 erfolgte eine erste Eingrenzung der technischen Phasenübergangstemperatur T_{β} über die Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC-Analyse). Die direkt am Ingot bzw. am fertigen Strang (100 % β -Phase) aufgenommenen Aufheiz- und Abkühlkurven lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. **Bild 4.41** veranschaulicht hingegen, dass die Wärmetönung beim duplex-ausgelagerten Gefüge ($\beta + \alpha$) ausreicht, um endotherme Peaks ausgehend von den Temperaturen 548 °C bzw. 744,3 °C während des Aufheizens der Titanproben (durchgehende Kurve) hervorzurufen. Beim erneuten Abkühlen aus dem Stabilitätsbereich der β -Phase auf RT bleiben die mittels Hochtemperatur-DSC aufgenommenen Kurven (gestrichelt) erneut unauffällig.

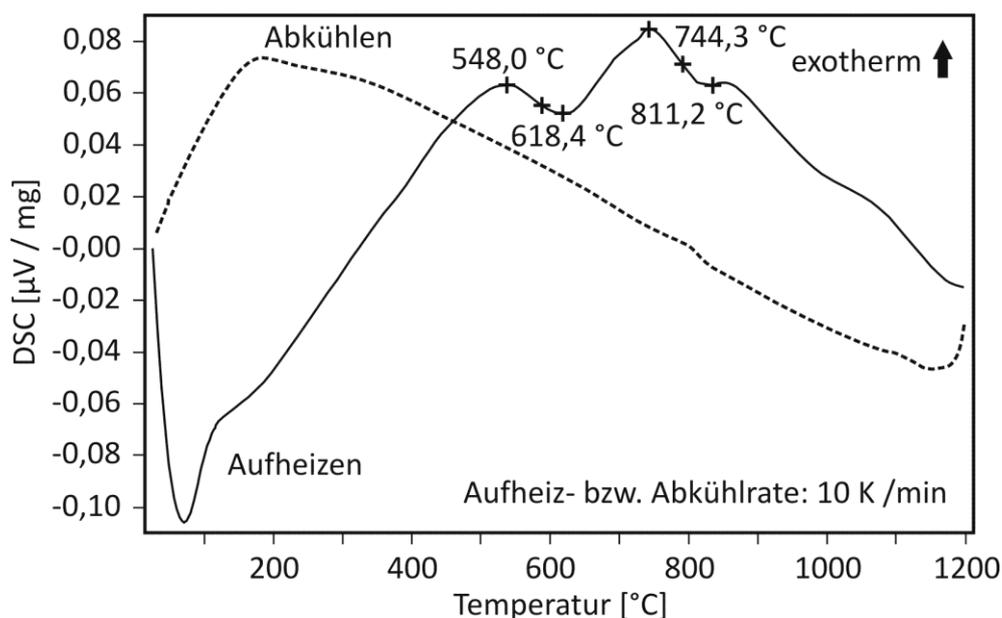


Bild 4.41: DSC-Analyse von Ti-38644 nach Duplex-Auslagerung zur Bestimmung von T_{β}

Auf Basis der DSC-Analysen erfolgte die Eingrenzung von T_β durch REM-Untersuchungen an metallographischen Schliffen im Temperaturbereich 740 °C bis 820 °C. Die **Bilder 4.42a** bis **d** erläutern die Vorgehensweise bei der Festlegung von T_β bzw. $T_{\beta(H)}$ und der Phasengrenze $\beta \Rightarrow \beta + \text{Hydrid}$ ausgehend vom einphasigen β -Zustand in Ti-38644.

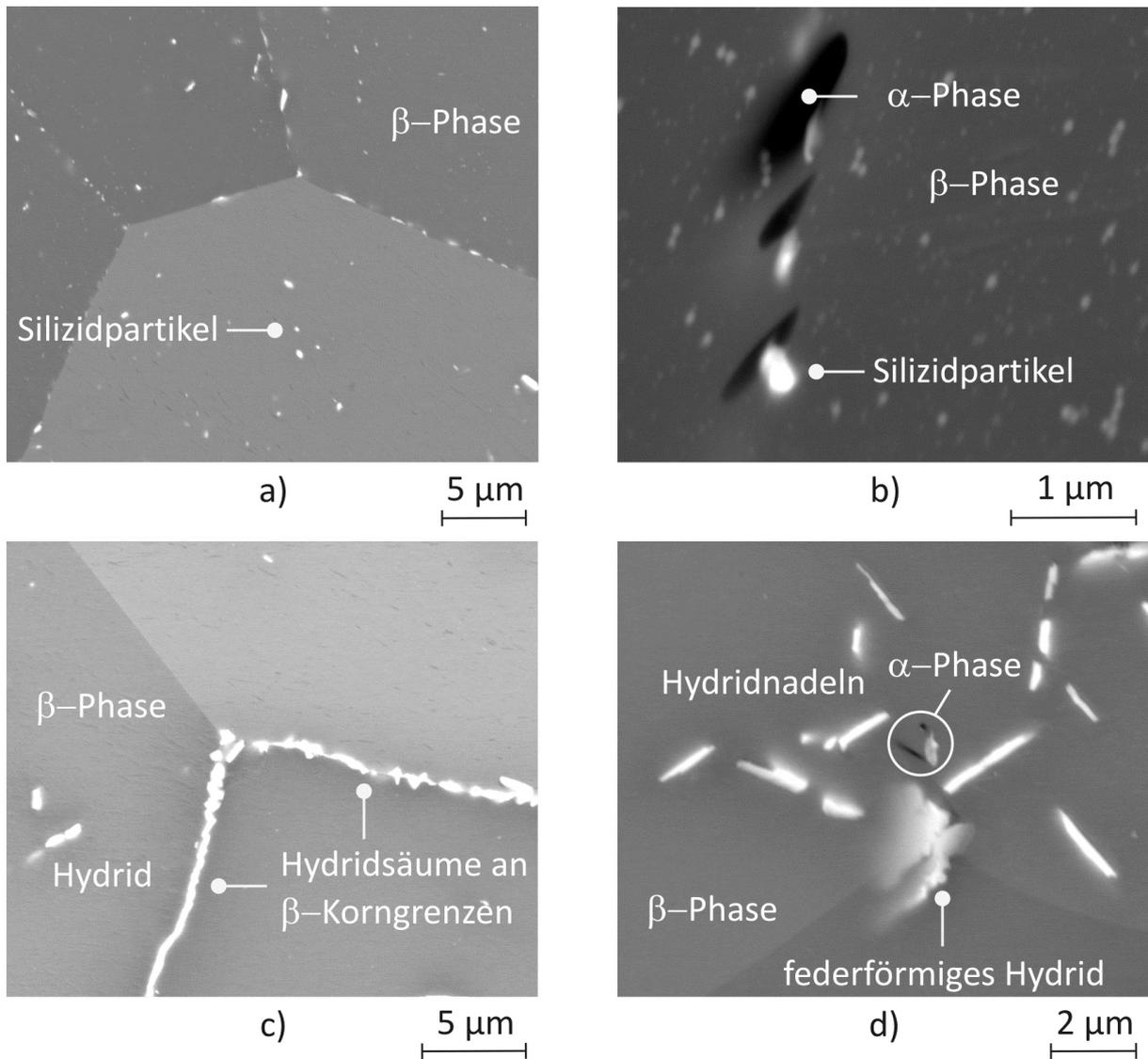


Bild 4.42: a) β -Phase in Ti-38644 ($c_H = 10,83 \text{ At.-%}$, $t_A = 24 \text{ h}$, $T_A = 570^\circ\text{C}$), b) α - und β -Phase nach Absenken von T_A um 20°C , c) Hydridbildung ($c_H = 13,3 \text{ At.-%}$) nach Auslagerung ($t_A = 24 \text{ h}$, $T_A = 560^\circ\text{C}$), d) α -Phase und Hydride nach Absenken von T_A auf 540°C

Bild 4.42a zeigt das für 24 h bei $T_A = 570^\circ\text{C}$ ausgelagerte β -Gefüge ($c_H = 10,83 \text{ At.-%}$). Im β -MK bilden sich bereits während des Lösungsglühens zahlreiche Silizide. **Bild 4.42b** belegt, dass eine Absenkung von T_A um 20°C bei $c_H = \text{konst.}$ zum Nachweis der α -Phase

an den β -Korngrenzen führt. Der modifizierte β -Transus $T_{\beta}(H)$ wird zwischen der höchsten Temperatur, bei welcher der Nachweis der α -Phase gelang, und der niedrigsten Temperatur, bei welcher dieser Nachweis misslang, zu 560 °C gemittelt. In gleicher Weise ergibt sich ein Wert für den technischen β -Transus T_{β} von 780 °C. Das Hinzulegen von 10,83 At.-% Wasserstoff senkt den β -Transus in Ti-38644 somit um ca. 220 °C ab. **Bild 4.42c** zeigt entlang der β -Korngrenzen gebildete Hydridsäume in der hochstabilisierten β -Titanlegierung ($c_H = 13,3$ At.-%) nach 24-stündiger Auslagerung bei 560 °C. Ein Absenken von T_A um 20 °C führt zum Nachweis der α -Phase (s. **Bild 4.42d**). Ein Abknicken der Phasengrenzlinien deutet im Bereich $10,83 \text{ At.-%} \leq c_H \leq 13,3 \text{ At.-%}$ auf die Existenz eines eutektoiden Punktes (P_{eut}) hin. Die Hydridnadeln gehen bevorzugt von den sphärischen Siliziden aus.

Bild 4.43 zeigt das Ergebnis einer an Ti-38644 durchgeführten röntgenographischen Untersuchung ($c_H = 22$ At.-%, $t_A = 24$ h, $T_A = 650$ °C). Im Vergleich zum β -Gefüge zeigt das Beugungsspektrum die Bildung einer Hydridphase und eine leichte Verschiebung der β -Peaks zu höheren Winkeln 2θ hin. Ebenso weiten einzelne β -Peaks auf. Die Intensität der β -Peaks nimmt hingegen mit steigendem Volumenanteil an Hydriden ab.

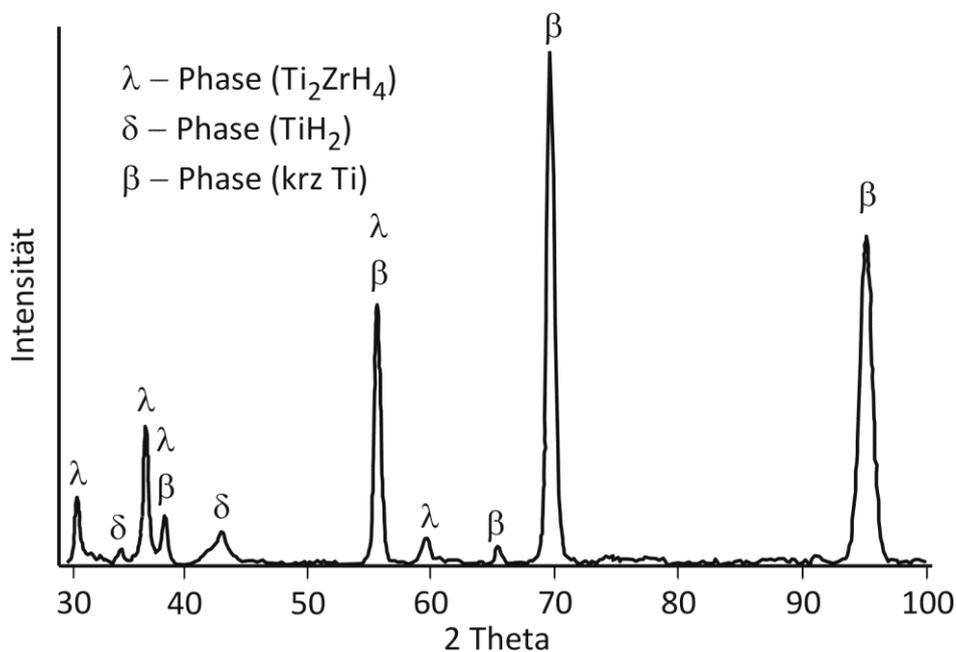


Bild 4.43: Röntgendiffraktogramm von Ti-38644 nach Hydrogenation des einphasigen β -Zustandes auf $c_H = 22$ At.-% und anschließender Auslagerung für 24 h bei 650 °C

Im Elementkontrast des Rasterelektronenmikroskops stellen sich zwei unterschiedliche Morphologien der im β -MK gebildeten Hydride dar. Die **Bilder 4.44a** und **b** zeigen einerseits

unterschiedlich große nadelförmige Hydride mit einer bestimmten Vorzugsorientierung innerhalb der β -Körner. Andererseits fallen feder- oder fächerförmige Hydride auf.

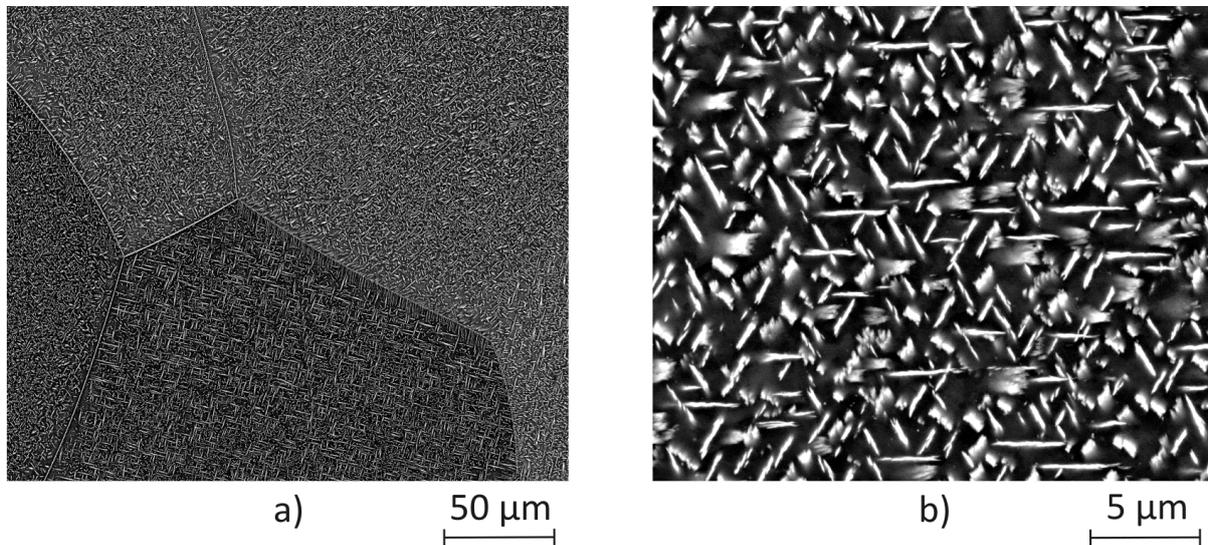


Bild 4.44: Gefüge in Ti-38644-1,1H im Elementkontrast des REM: a) homogen im β -MK ausgeschiedene Hydride, b) nadel- und fächerförmige Hydridmorphologien

Die Auswertung aller Gefügestände von Ti-38644 fasst **Bild 4.45** zusammen. Bei $c_H = 13,3 \text{ At.-%}$ liegt die Phasengrenze $\beta / \beta + \lambda$ bei einer Temperatur von $570 \text{ }^\circ\text{C}$.

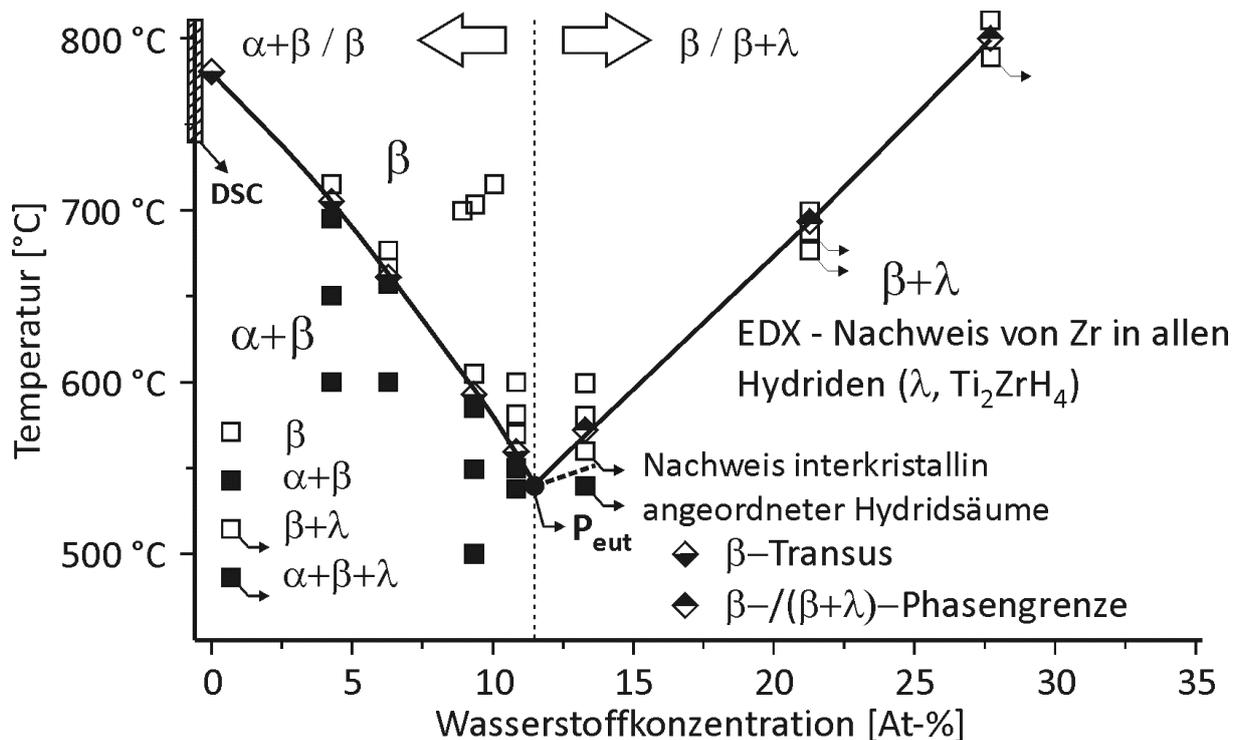


Bild 4.45: Einfluss von Wasserstoff auf die Phasenstabilität in Ti-38644

Der eutektoide Punkt liegt im Schnittpunkt der experimentell ermittelten Phasengrenzl意思ien $\alpha + \beta / \beta$ und $\beta / \beta + \lambda$ bei $c_{\text{H, eut}} \approx 12 \text{ At.-%}$ und einer eutektoiden Temperatur von $T_{\text{eut}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Festlegung der modifizierten Phasenübergangstemperatur $T_{\beta}(\text{H})$ erfolgt auf Basis von insgesamt fünf experimentell ermittelten Stützpunkten. Für die Identifikation der Löslichkeitsgrenze des β -MK ($\beta / \beta + \lambda$) wurden zusätzlich drei Stützpunkte rasterelektronenmikroskopisch ermittelt. Begleitende EDX-Untersuchungen ergeben sehr hohe Intensitäten an Zirkon innerhalb der gefundenen wasserstoffinduzierten Phasen. Unter Berücksichtigung der hohen Wasserstofflöslichkeit des β -Titans (s. **Bild 2.19a**) und mit Blick auf die Arbeiten von *Macin* und *Christ*^{224–226} wird auf die Existenz eines Mischhydrids vom Typ $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{H}_z$ (z. B. Ti_2ZrH_4) geschlossen, welches im nachfolgenden Text als λ -Phase bezeichnet wird. Die thermohydrogene Behandlung der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 erfolgte, wie in **Kapitel 4.4** noch näher gezeigt wird, unter strenger Bezugnahme auf die in **Bild 4.45** definierten Phasengrenzen.

Die Bestimmung des modifizierten β -Transus erfolgte im Fall der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 auf identische Art und Weise. Ausgehend vom zweiphasigen Lieferzustand, welcher gemäß **Bild 4.10** neben der β -Phase auch die α_{p} -Phase enthält, wurden die Proben hydrogeniert und anschließend durch eine Lösungsglühung bei $T_{\text{LG}} = 780 \text{ }^\circ\text{C}$ oberhalb von $T_{\beta}(\text{H})$ vollständig homogenisiert. Hierbei wurde die bereits von *Lohse*¹⁹⁶ beschriebene Vergrößerung des β -Matrixgefüges beobachtet. Die auf diese Weise vorbehandelten Proben wurden dann ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen im Bereich des vermuteten β -Transus ausgelagert, um das resultierende Gefüge anschließend mittels Rasterelektronenmikroskop bewerten zu können. Exemplarisch belegt **Bild 4.46a**, dass eine 24-stündige Luftauslagerung bei einer Temperatur von $710 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Wasserstoffkonzentration von $c_{\text{H}} = 9,35 \text{ At.-%}$ nicht zur Ausscheidung der α -Phase führt. Nach Absenken der Auslagertemperatur um $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{A}} = 690 \text{ }^\circ\text{C}$) scheidet sich hingegen die α -Phase an den Tripelpunkten der β -Korngrenzen aus, wie in **Bild 4.46b** veranschaulicht wird. **Bild 4.46c** belegt die Bildung wasserstoffinduzierter Phasen (Hydride) entlang der β -Korngrenzen bei einer Wasserstoffkonzentration von $c_{\text{H}} = 37,5 \text{ At.-%}$ nach einer 24-stündigen Auslagerung bei $T_{\text{A}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach einer Absenkung der Auslagertemperatur auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter die eutektoide Temperatur) kommt es ausgehend von den Hydriden zur Ausscheidung sehr feiner α -Nadeln. **Bild 4.46d** veranschaulicht, dass die Hydridnadeln, ausgehend von den kontinuierlich belegten β -Korngrenzen, gerichtet in das Matrixkorn hineinwachsen.

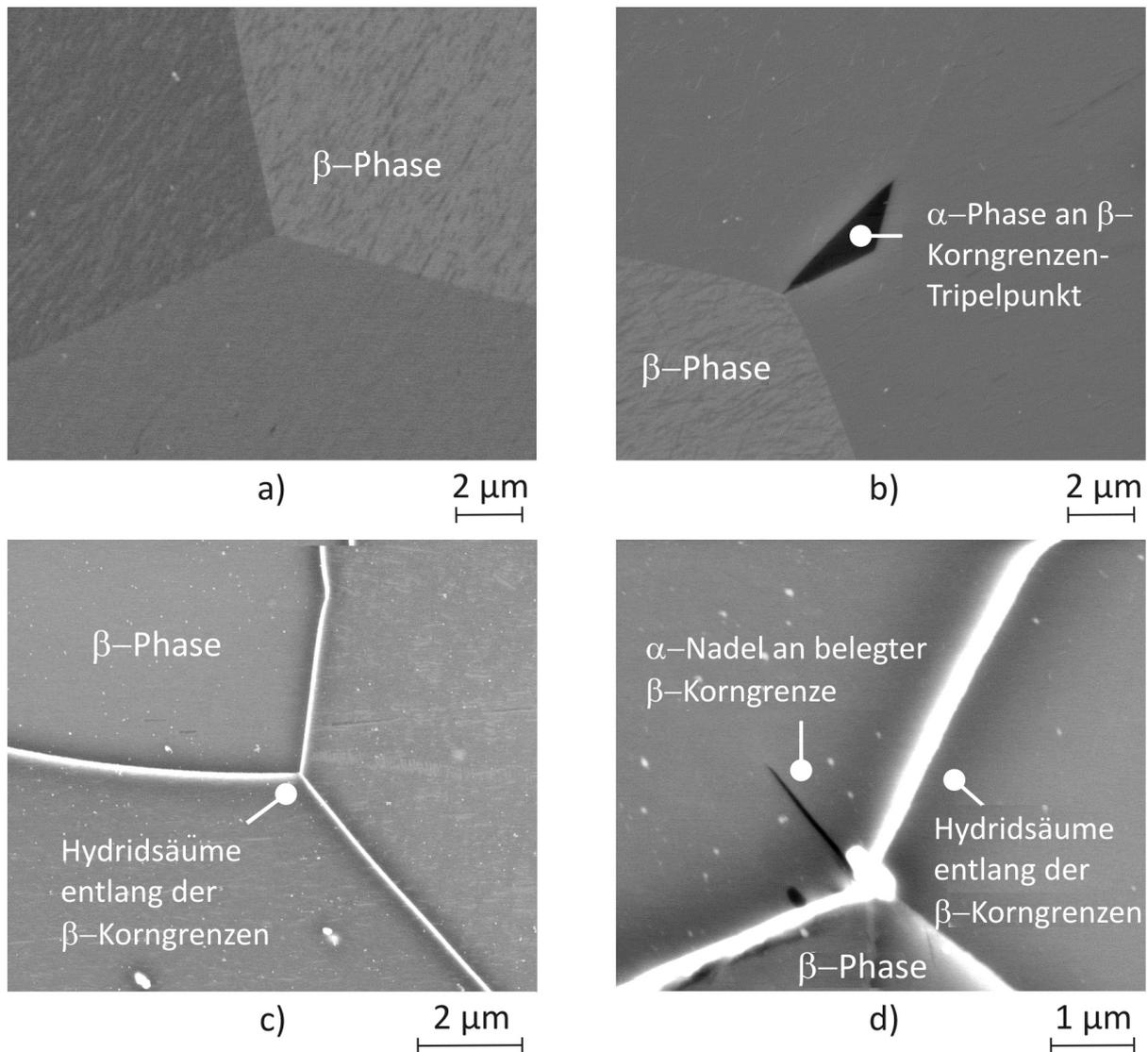


Bild 4.46 a) β -Phase in Ti-1023 ($c_H = 9,35 \text{ At.-%}$, $t_A = 24 \text{ h}$, $T_A = 710^\circ\text{C}$), b) α - und β -Phase nach Absenken von T_A um 20°C , c) Hydridbildung ($c_H = 37,5 \text{ At.-%}$) nach Auslagern ($t_A = 24 \text{ h}$, $T_A = 650^\circ\text{C}$), d) α -Phase und Hydride nach Absenken von T_A auf 500°C

Die Ergebnisse aller zum Einfluss des Wasserstoffs auf die Phasenstabilität in der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 durchgeführten Untersuchungen fasst **Bild 4.47** zusammen. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs führt zu einem Abfall von $T_\beta = 794^\circ\text{C}$ um mehr als 200°C ($c_H \approx 23 \text{ At.-%}$). Ab einer eutektoiden Temperatur von etwa 580°C geht die Kurve in einen horizontalen Verlauf über. Die Bildung von Hydriden (δ -Phase) wurde sowohl unter- als auch oberhalb von T_{eut} ab einer Wasserstoffkonzentration von $c_H \geq 32 \text{ At.-%}$ (gestrichelte Linie) festgestellt. Unterhalb der eutektoiden Temperatur bleibt ein Großteil der β -Phase thermodynamisch stabil, während sich α - und δ -Phase ausscheiden.

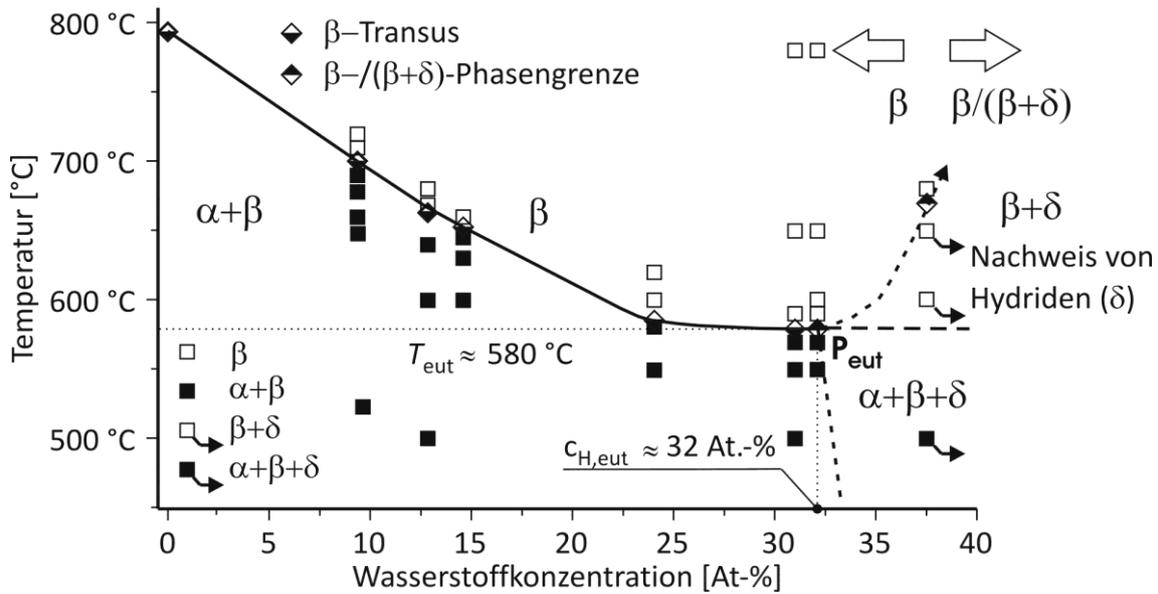


Bild 4.47: Einfluss von Wasserstoff auf die Phasenstabilität in Ti–1023

4.3.1 Zusammenfassung und Diskussion

- Der Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität in den β -Titanlegierungen Ti–38644 und Ti–1023 wurde in dieser Arbeit mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie untersucht. *Lohse*¹⁹⁶ rechtfertigt den Einsatz des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) mit dem geringen Volumenanteil an α -Phase in der Nähe der $(\alpha+\beta)/\beta$ -Phasengrenze. Zudem weisen *Froes et al.*¹²³ auf eine mit steigender Wasserstoffkonzentration zunehmend träge Kinetik der Phasenumwandlung $\beta \Rightarrow \alpha$ aufgrund der verzögernden Wirkung des im Zwischengitter des β -MK gelösten Wasserstoffs auf die Legierungselementdiffusion hin. Aus diesen Gründen erschien die Nachweisführung der α -Phase in unmittelbarer Nähe zu $T_\beta(\text{H})$ mittels TEM wenig aussagekräftig, da die Wahrscheinlichkeit, eine ausgeschiedene α -Nadel im durchstrahlbaren Bereich der Probe zu finden, als gering eingestuft wurde.
- Die von *Lohse*¹⁹⁶ für *Low Cost Beta* (LCB®) und Ti–1023 entwickelten THP sehen eine Gefügeoptimierung auf Basis eines abgesenkten β -Transus vor. Folgerichtig wurde die Lage von $T_\beta(\text{H})$ bis zu $c_{\text{H}} \approx 22 \text{ At.-%}$ bestimmt. Im Fall der hochfesten *near*- β -Titanlegierung Ti–1023 schließt sich zu höheren Wasserstoffkonzentrationen ein Plateaubereich an, wie **Bild 4.47** belegt. In der vorliegenden Arbeit wurde der Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität auch bei deutlich höheren c_{H} -Werten untersucht, um die Reaktion der Hydridbildung in die thermohydrogene Prozessgestaltung miteinbeziehen zu können.
- Der Vorgehensweise von *Lohse*¹⁹⁶ folgend wurde der Ermittlung der Phasengrenzlinien bei beiden β -Titanlegierungen der einphasige β -Zustand zugrunde gelegt. Die auf diese Weise

gewonnenen Daten zum Wasserstoffeinfluss auf die Phasenstabilität (s. **Bild 4.45**) wurden zur thermohydrogenen Behandlung der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 unmittelbar angewandt, da auch hier die Hydrogenation der reinen β -Phase erfolgt. Bei der thermohydrogenen Behandlung der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 führt eine Hydrogenation des zweiphasigen Gefüges ($\beta+\alpha_p$) jedoch zu deutlichen Abweichungen beim Einfluss des Wasserstoffs auf die Phasenstabilität. Dies wird mit dem Vorhandensein der α_p -Phase und der heterogenen Verteilung von α - und β -Stabilisatoren sowie mit einer durch die Wasserstoffbeaufschlagung verursachten Umverteilung der Legierungselemente erklärt. Deshalb finden die in **Bild 4.47** für Ti-1023 zusammengefassten Daten zum Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der β -Phase nur eingeschränkt Verwendung im THP.

- Eine erste Eingrenzung von T_β erfolgte bei Ti-38644 mittels DSC-Analyse. Eine ausreichende Wärmetönung wurde jedoch nur beim ($\alpha+\beta$)-Gefüge erzielt. Die während des Aufheizens bei 811,2 °C abgeschlossene Phasenumwandlung liegt oberhalb der Literaturwerte für T_β .^{28, 69} Dies deutet auf eine für die ($\alpha+\beta$)-Phasenumwandlungskinetik zu hohe Aufheizrate (10 K / min) hin. Zur differenzierteren Bestimmung von $T_\beta(H)$ wurde die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs zeigt sich in einer mittleren Absenkung von T_β um ca. 20 °C je At.-% H bis $c_{H, eut} \approx 12$ At.-%. Die weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration führt zur Hydridbildung an β -Korngrenzen sowie ausgehend von Siliziden. Die Festlegung der Löslichkeitsgrenze $\beta \Rightarrow \beta + \lambda$ erfolgte genauso wie die Bestimmung des β -Transus. Der Schnittpunkt beider Phasengrenzlinien ermöglicht die Etablierung eines eutektoiden Punktes im modifizierten Zustandsdiagramm bei $T_{eut} = 540$ °C und $c_{H, eut} \approx 12$ At.-%.
- Im Fall der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 ($T_\beta = 794$ °C) liegen der Bestimmung des Wasserstoffeinflusses auf die Phasenstabilität $T_\beta(H)$ und der thermohydrogenen Behandlung unterschiedliche Gefügestände zugrunde. Die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs führt zu einem mittleren Abfall des β -Transus um 9 °C je hinzulegiertem At.-% H auf $T_{eut} \approx 580$ °C. Wie bereits von *Qazi et al.*¹⁵⁵, *Kerr et al.*¹⁵⁶ oder *Ilyin et al.*¹⁸⁵ für Ti-64-xH dargestellt, fällt die Phasengrenze $\alpha + \beta / \beta$ auch bei Ti-1023 für $c_H \geq 25$ At.-% nicht weiter ab. Ab $c_H \geq 32$ At.-% setzt die Bildung von Hydriden beiderseits von T_{eut} ein. Ein Vergleich der verschiedenen Titanlegierungen untereinander führt zu einem mit

- steigender α -Stabilisierung höheren Wert für die eutektoide Temperatur. Trotz höherer β -Stabilisierung erfordert die Absenkung von T_β auf T_{eut} ein Mehr an interstitiell gelöstem Wasserstoff ($c_{\text{H, eut}} \approx 15 \text{ At. - \%}$ bei Ti-64V-xH) bei der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023.
- Die Hydridbildung setzt im Fall der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 an den Korngrenzen des homogenisierten β -Gefüges ein. Da mit Fe (β -eutektoid) und V (β -isomorph) keine hydridbildenden Legierungselemente vorhanden sind, wird mit Blick auf die Arbeiten von *Macin* und *Christ*²²⁴⁻²²⁶ die Bildung von reinem Titanhydrid (TiH_2) vermutet.
 - Zur Bestimmung des Wasserstoffeinflusses auf die Phasenstabilität wurde in der vorliegenden Arbeit mit $t_A = 24 \text{ h}$ eine im Vergleich zu *Lohse*¹⁹⁶ ($t_A = 5 \text{ h}$) deutlich längere Auslagerzeit gewählt, um mit Blick auf das ZTU-Verhalten der hydrogenierten α - und β -Phase unerwünschte Phasenumwandlungen während der thermohydrogenen Behandlung mit Gewissheit ausschließen zu können. Die β/α -Umwandlungsnasen in den ZTU-Diagrammen beider β -Titanlegierungen (s. **Bilder 3.2** und **3.3**) verdeutlichen eine Zunahme der zur Ausscheidung der α -Phase erforderlichen Glühzeiten mit Annäherung an T_β . Zudem muss die im hydrogenierten Zustand zunehmend träge Kinetik der Phasenumwandlung $\beta \Rightarrow \alpha$ mit steigender Wasserstoffkonzentration beachtet werden.^{2, 123}
 - Trotz der Unterschiede beim $\text{Mo}_{\text{Äq}}$ quantifiziert *Lohse*¹⁹⁶ einen fast gleichen Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der β -Phase in Ti-1023 und LCB®. Die Existenz einer eutektoiden Temperatur wird für $c_{\text{H}} \leq 22 \text{ At. - \%}$ bei keiner der beiden β -Titanlegierungen bestätigt. Die vorliegende Arbeit belegt im Fall von Ti-1023, dass eine Erhöhung von c_{H} über den von *Lohse*¹⁹⁶ untersuchten Konzentrationsbereich den β -Transus nicht weiter absenkt. Im Vergleich zur *near*- β -Titanlegierung ergeben die an Ti-38644 durchgeführten Untersuchungen einen stärkeren Abfall von $T_\beta(\text{H})$ bis zum Erreichen des eutektoiden Punktes P_{eut} , ohne dass sich ein Plateau bildet. Mit Erreichen von P_{eut} setzt Hydridbildung ein. Dieses Verhalten wird mit dem hohen Anteil an β -stabilisierenden Legierungselementen und mit dem Einfluss des hydridbildenden Legierungselementes Zirkon im β -MK erklärt.^{28, 69} Der im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 hinzulegierte Wasserstoff führt im Vergleich zu Ti-1023 und zu der von *Qazi et al.*¹⁵⁵ untersuchten ($\alpha+\beta$)-Titanlegierung Ti-64 zu einem stärkeren Abfall der Phasenübergangstemperatur je At.-% hinzulegierten Wasserstoffs. Dieses Verhalten kann nach *Banja*⁷⁵ durch den erhöhten Anteil an β -eutektoiden Legierungselementen in Ti-38644 wie z. B. Cr erklärt werden.

4.4 Thermohydrogene Behandlung von β -Titanlegierungen

Die thermohydrogene Behandlung zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften der β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 geht von den in **Kapitel 2.10** aufgeführten THP-Varianten aus. Die Möglichkeit, definierte Hydrogenationszustände reproduzierbar in beliebigen Proben einzustellen, und die Kenntnis des Wasserstoffeinflusses auf die Phasengleichgewichte ermöglichen die Realisierung zielführender thermohydrogener Prozessstrategien.

4.4.1 *Hi-Read-Konzept (Hydride-induced Rearrangement of Dislocations): Thermohydrogene Behandlung von Ti-38644*

Im ersten Schritt (S_1) erfolgt die vollständige Rekristallisation der hochstabilisierten β -Titanlegierung für 30 min bei 920 °C. (s. Punkt A in **Bild 4.48**). Die β -Glühung führt zu einer Kornvergrößerung gemäß der in **Tabelle 4.2** formulierten Wachstumskinetik. Nach Luftabkühlung von T_{LG} auf RT bleibt der einphasige β -Zustand ($\beta+\beta'$) erhalten. Die **Bilder 4.49a bis l** fassen die Gefügeentwicklung in Ti-38644 nach jedem einzelnen Prozessschritt bildhaft und schematisch zusammen. Gekrümmte β -Korngrenzen und lokale Versetzungsanhäufungen kennzeichnen ein Ungleichgewichtsgefüge im Ausgangszustand (s. **Bilder 4.49a und b**), welches die Etablierung homogener α -Ausscheidungs Zustände extrem erschwert. Die **Bilder 4.49c und d** zeigen das rekristallisierte und vergrößerte β -Gefüge als Ausgangspunkt der thermohydrogenen Behandlung. Vieler Orts werden Silizide des Typs $(TiZr)_5Si_3$ gebildet.

Im zweiten Schritt (S_2) führt eine zweistündige Wasserstoffbeaufschlagung des β -Gefüges bei einer Temperatur von 700 °C ($p_{H_2}=100\text{ mbar}$) zur Etablierung einer Wasserstoffkonzentration von 21,8 At.-% (Ti-38644-0,6H) und zu einer Verschiebung des Phasengleichgewichts direkt an die Phasengrenze $\beta/\beta+\lambda$ (siehe Strecke $B \rightarrow C$ in **Bild 4.48**). Die relativ hohe Hydrogenationstemperatur führt zügig zu einer Etablierung des Sättigungsgleichgewichts und zu einer homogenen Wasserstoffverteilung im β -MK. Die numerische Berechnung (s. **Kapitel 4.2.2**) der hierzu erforderlichen Diffusionsglühzeit legt den experimentell ermittelten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten (s. **Kapitel 4.2.1**) zugrunde. Für den einphasigen β -Zustand von Ti-38644 bringt der in **Gleichung (4.2)** formulierte *Arrhenius-Zusammenhang* die Temperaturabhängigkeit von D_H zum Ausdruck.

$$D_{H, LG}^{38644} = 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s} \cdot e^{-\frac{21,02 \text{ [kJ/mol]}}{R_a \cdot T}} \quad (4.2)$$

Die bei diffusionskontrollierter Wasserstoffaufnahme für den vollständigen Konzentrationsausgleich in Rundproben benötigten Zeiten (s. **Bild 4.25**) wurden mit Hilfe der volumetrisch ermittelten Daten zur Kinetik der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme korrigiert. So ergibt sich die Hydrogenationsdauer im *Hi-Read*-Verfahren zu 2 h, indem in **Bild 4.25** für $T_{\text{Hyd}} = 700 \text{ °C}$ und für Rundproben mit $\varnothing = 8 \text{ mm}$ eine zum Erreichen des Sättigungsgleichgewichtes benötigte Diffusionsglühdauer von $t_{\text{DG}} = 48 \text{ min}$ abgelesen wird. Der volumetrisch ermittelte Einfluss der Oberfläche auf die Wasserstoffaufnahme wurde in Form eines Korrekturfaktors $f_{\text{DG}} \approx 2,5$ für die Diffusionsglühdauer berücksichtigt. Die **Bilder 4.49e** und **f** zeigen das zugehörige hydrogenierte β -Gefüge in Ti-38644-0,6H. Vereinzelt scheiden sich Hydride entlang der β -Korngrenzen und von den Siliziden ausgehend aus.

Der dritte Prozessschritt (S_3) sieht eine zweistündige Auslagerung von Ti-38644-0,6H bei $T_A = 650 \text{ °C}$ im Stabilitätsbereich der Hydridphase (siehe Strecke $C \rightarrow D$ in **Bild 4.48**) vor. Die **Bilder 4.49g** und **h** verdeutlichen eine dichte und homogene Ausscheidung der nadel- bzw. fächerförmig gebildeten Hydride (s. auch **Bild 4.44**). Ein Vergleich der Bilder legt nahe, dass mit Zunahme der Wasserstoffkonzentration mehr fächerförmige Hydride gebildet werden, so dass die Wasserstoffkonzentration Art und Morphologie bzw. die Orientierung der gebildeten Hydride zu beeinflussen scheint. Die mit der Hydridbildung im β -MK auftretenden Volumeneffekte und die hierdurch bedingte Gitterverzerrung in unmittelbarer Umgebung der Hydride sollen in den **Bildern 4.49h** und **j** durch gestrichelte Linien veranschaulicht werden. Zu diesem Zweck ist das mittlere β -Korn vergrößert dargestellt.

Zur Vermeidung versprödender Effekte erfolgt eine einstündige Wasserstofffreisetzung im vierten Prozessschritt (S_4) bei $T_{\text{DG}} = 780 \text{ °C}$ (siehe Strecke $D \rightarrow D' \rightarrow E$ in **Bild 4.48**) unter der Verwendung von Zirkon-Folie auf eine unkritische Wasserstoffkonzentration von etwa $c_{\text{H}} \leq 0,8 \text{ At.-%}$. Die **Bilder 4.49i** und **j** lassen keinerlei Hydride im vakuumentgasen β -Gefüge von Ti-38644 erkennen. Somit beruht die thermohydrogen erzielte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auf rein intrinsischen Effekten (Versetzungsneubildung).

Der THP wird im fünften Prozessschritt (S_5) mit einer 20-stündigen Auslagerung bei $T_A = 500 \text{ °C}$ abgeschlossen (siehe Punkt F in **Bild 4.48**). Im Vergleich zum Referenzgefüge (s. **Bild 4.4**) führt dies zur homogenen Ausscheidung sehr viel feinerer α_{S} -Nadeln. Ausscheidungsfreie Bereiche oder entlang von β -Korngrenzen gebildete α_{KG} -Phase sind im thermohydrogen behandelten Gefüge nicht nachzuweisen. Die **Bilder 4.49k** und **l** verdeutlichen den auf diese Weise im Vergleich zum Duplex-Gefüge optimierten Gefügestand.

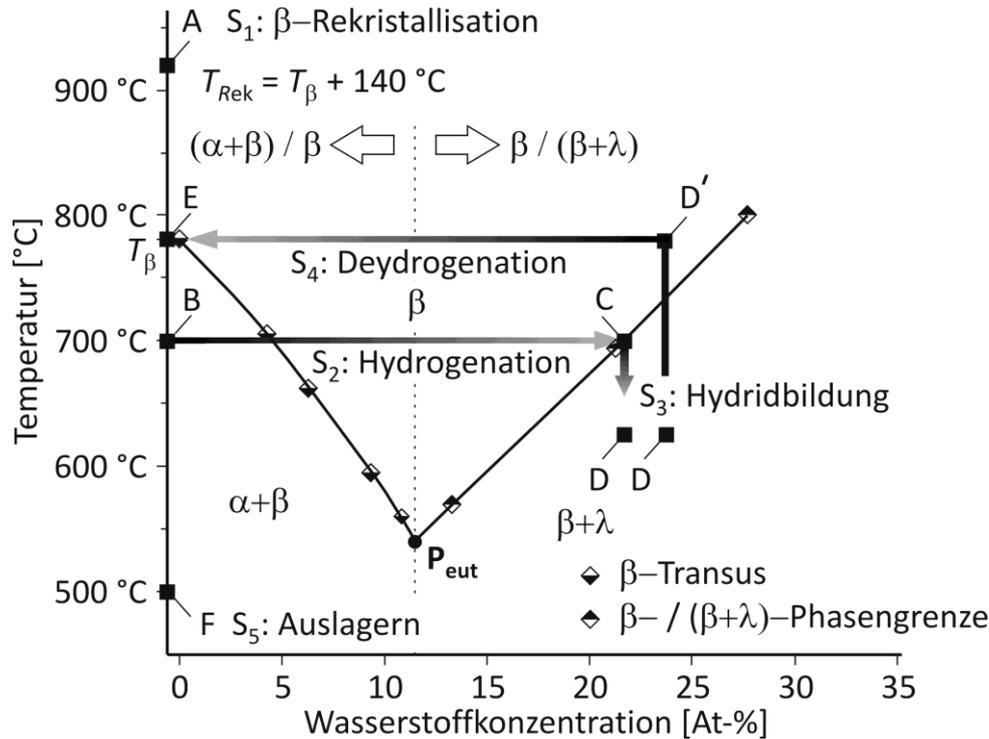


Bild 4.48: Verschiebung der Phasengleichgewichte entlang der THP-Route (*Hi-Read*) im Zustandsdiagramm der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644

Die **Tabelle 4.16** beinhaltet die Kenngrößen des 5-stufigen *Hi-Read*-Verfahrens und beschreibt die nach jedem einzelnen Prozessschritt erzielten Mikrostruktureffekte in Ti-38644.

Tabelle 4.16: 5-stufige thermohydrogene Behandlung von Ti-38644 (*Hi-Read*)

Schritt	Bezeichnung	T [°C]	t [h]	c_H [Gew.-%]	Bemerkung
1	Lösungsglühung	920	0,5	---	β -Rekristallisation $\beta \Rightarrow \beta + \beta', (Ti, Zr)_5Si_3$
2	Hydrogenation	700	2	0,6	$\alpha + \beta \Rightarrow \beta$
3	Auslagern	650	2	0,6	$\beta \Rightarrow \beta + \lambda$ (Versetzungsbildung)
4	Dehydrogenation	780	1	---	$\beta + \lambda \Rightarrow \beta$ (Versetzungskonservierung)
5	Auslagerung	500	20	---	$\beta \Rightarrow \alpha + \beta$

In **Bild 4.50** ist der *Hi-Read*-Prozess schematisch dargestellt. Während der ersten Versuche wurden das Gefüge und der Wasserstoffgehalt nach jedem einzelnen Prozessschritt kontrolliert. Danach wurden die Proben während der ersten drei Prozessschritte nicht mehr auf RT abgekühlt (in-situ THP), um eine weitere Reduktion der Prozesszeiten zu erzielen. Erst nach der im $(\beta + \lambda)$ -Gebiet durchgeführten Luftauslagerung (S_3) erfolgt eine Unterbrechung des Prozesses, um das hierbei gebildete Oberflächenoxid mechanisch zu entfernen.

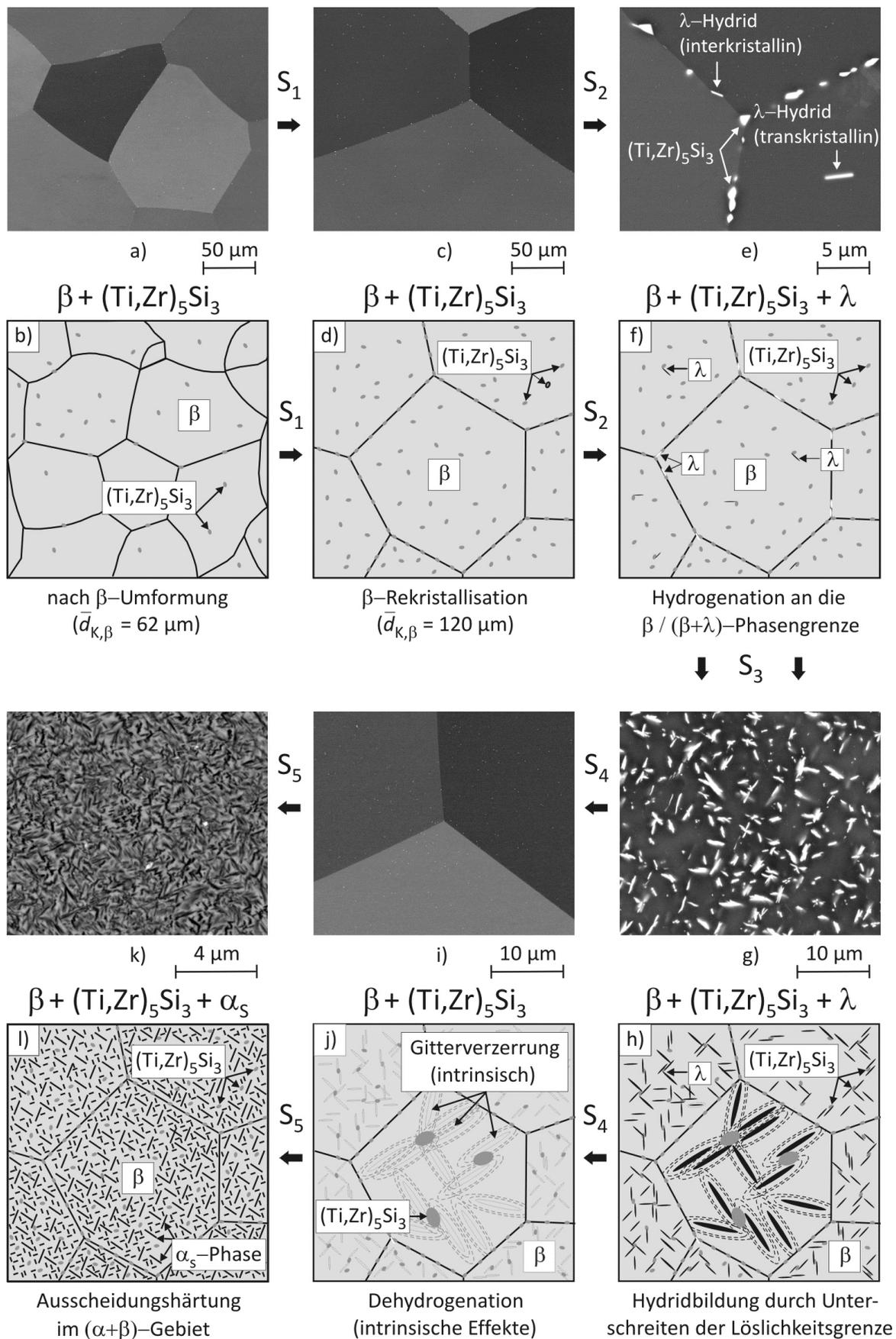


Bild 4.49 a) bis l): Mikrostrukturentwicklung in der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 nach jedem einzelnen THP-Schritt des *Hi-Read*-Prozesses

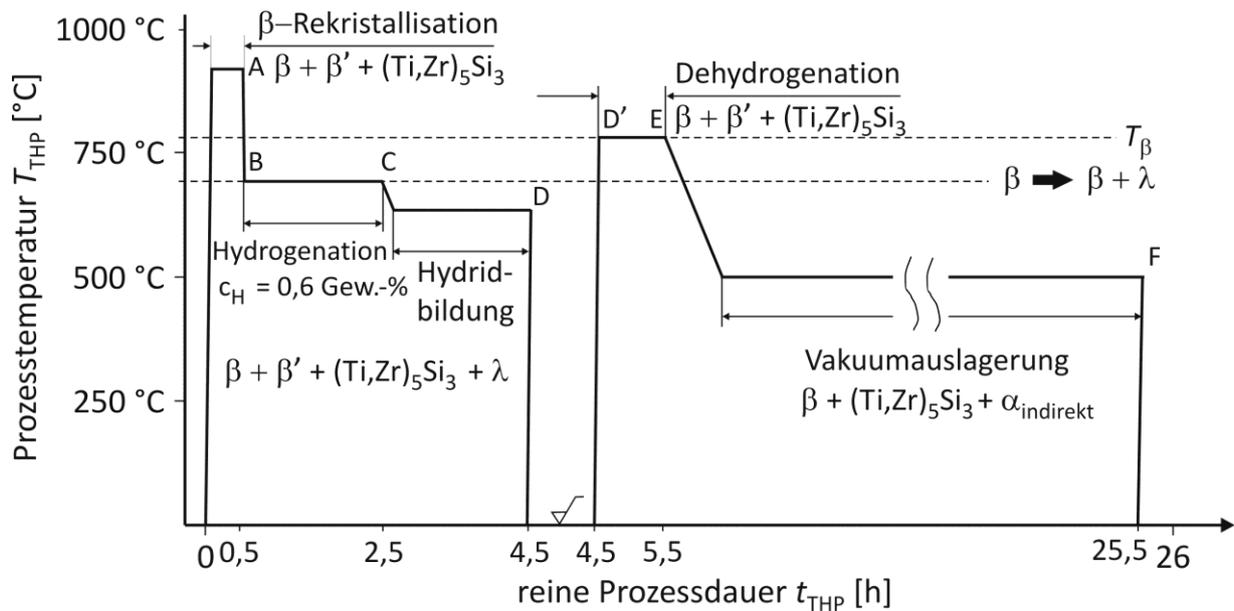


Bild 4.50: Thermohydrogenes Prozessschema des *Hi-Read*-Verfahrens für Ti-38644

Abschließend vergleichen die **Bilder 4.51a** und **b** die nach Duplex- bzw. *Hi-Read*-Verfahren erzielten Gefügestände. Die REM-Aufnahmen zeigen in beiden Fällen eine homogen ausgeschiedene α_s -Phase. Nach dem THP bilden sich jedoch die feineren α_s -Nadeln mit im Vergleich zum Referenzgefüge signifikant reduzierten Abständen zwischen benachbarten Ausscheidungen. Die nach Duplex-Auslagerung bei der indirekt ausgeschiedenen α_s -Phase festgestellten Größenunterschiede lassen sich im thermohydrogen behandelten Gefüge ebenso wenig nachweisen, wie ausscheidungsfreie Bereiche in unmittelbarer Umgebung der sehr langen α_s -Nadeln oder kontinuierlich gebildete α_{KG} -Säume (s. auch **Bild 4.4b**).

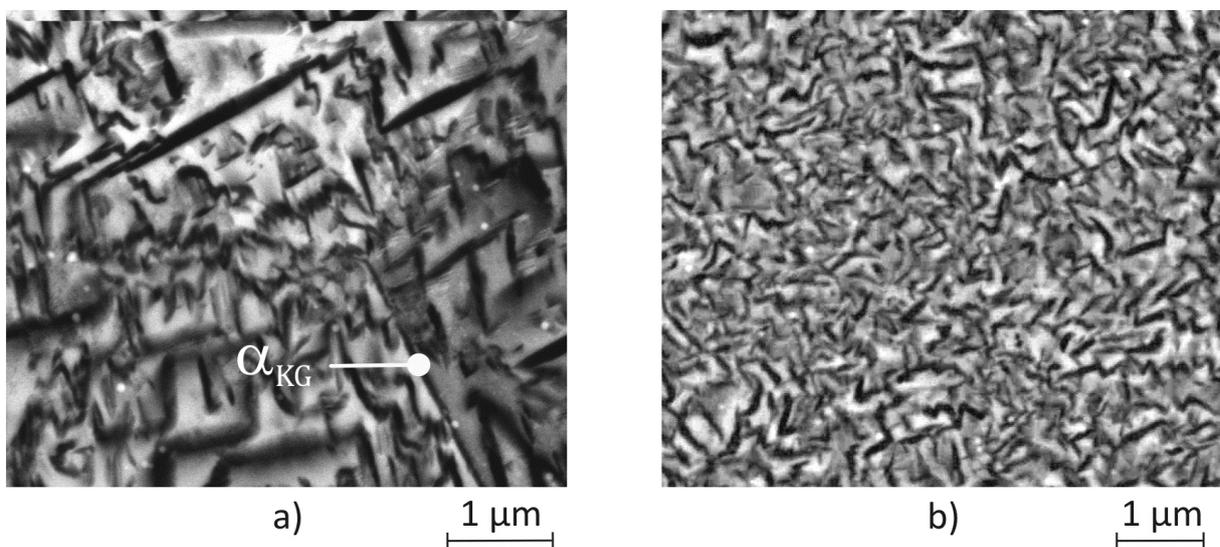


Bild 4.51: Gefüge in Ti-38644 nach a) Duplex-Auslagerung, b) *Hi-Read*-Verfahren

Sowohl Größe als auch Abstände der ausgeschiedenen α_s -Nadeln werden über den Volumenanteil der im dritten Prozessschritt des *Hi-Read*-Verfahrens gebildeten Hydride bzw. über die hierdurch im β -MK erzeugte Gitterverzerrung maßgeblich mitbestimmt.

Das im Zugversuch ermittelte Spannungs-Dehnungs-Verhalten der thermohydrogen behandelten β -Titanlegierung Ti-38644 wird nachfolgend dem duplex-ausgelagerten Werkstoff gegenübergestellt. Beiden Wärmebehandlungen liegt mit $T_A = 500^\circ\text{C}$ eine identische Auslagerungstemperatur zugrunde. Begleitende Härtemessungen (s. **Bild 4.52a**) ergeben nach einer Auslagerzeit von nur 20 h eine mit 470 HV 0,2 im Vergleich zum Referenzgefüge höhere *Vickers*-Härte, sodass der THP zugunsten der Gesamtprozessdauer t_{THP} und mit Blick auf ein ausgewogenes Festigkeits- / Duktilitätsverhältnis an dieser Stelle als abgeschlossen gilt. Im Vergleich zur Duplex-Auslagerung mit $t_{\text{DUPLEX}} = 36,5$ h beträgt die Zeitersparnis beim THP mit $t_{\text{THP}} = 25,5$ h ca. 30 %. Dieser Faktor wird zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit und Produktionstauglichkeit des Wärmebehandlungsprozesses herangezogen. **Bild 4.52b** stellt die σ - ε -Kurven von Ti-38644 für den duplex-ausgelagerten und thermohydrogen behandelten Zustand vergleichend dar. Die **Bilder 4.52c** und **d** zeigen die zugehörigen Bruchflächen. Im Vergleich zum duplex-ausgelagerten Werkstoff erscheinen die duktilen Bruchflächenanteile doch deutlich reduziert und interkristalliner Rissfortschritt dominiert die Bruchfläche.

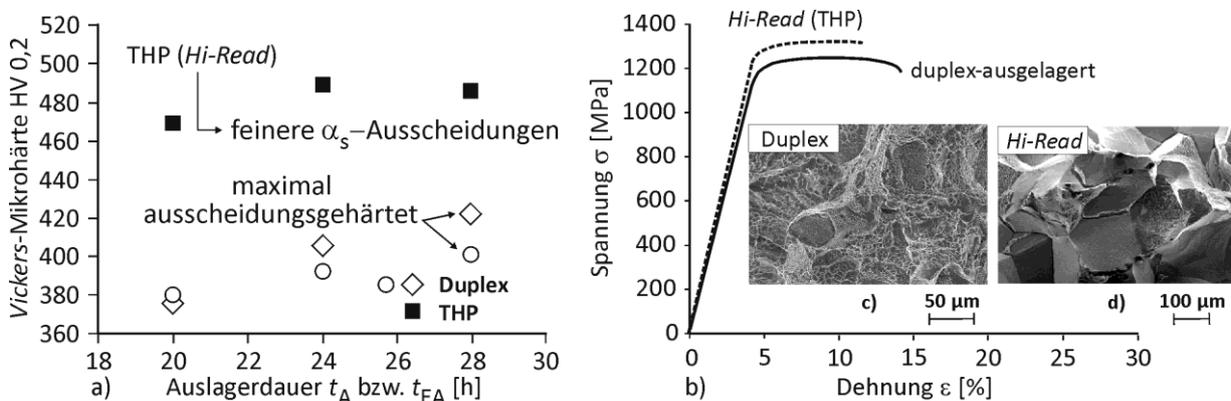


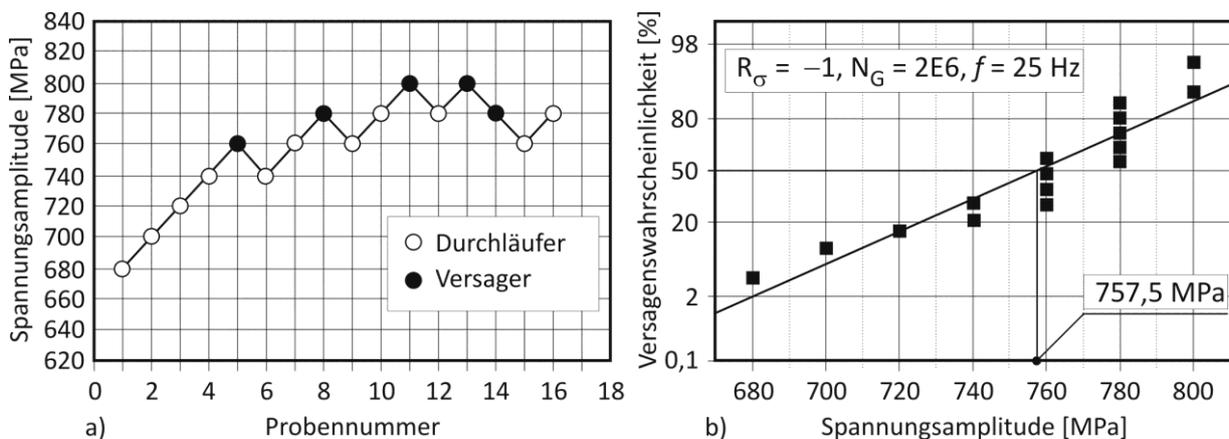
Bild 4.52: Eigenschaften von Ti-38644 nach Duplex-Auslagerung und THP: a) Aushärtungsverhalten, b) σ - ε -Antworten im Zugversuch, c) und d) Vergleich der Bruchflächen

Tabelle 4.17 stellt Werkstoffantworten von Ti-38644 unter Zugbelastung gegenüber. Trotz der im Vergleich zur Duplex-Auslagerung um 4 h geringeren Auslagerzeit ergibt der THP eine Zunahme von Streckgrenze und Zugfestigkeit um ca. 4 %. Die feineren α_s -Nadeln bedingen jedoch eine Abnahme der Bruchdehnung (Brucheinschnürung) um 27 % (11 %).

Tabelle 4.17: σ - ε -Verhalten von Ti-38644 nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen

Wärmebehandlung	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$\sigma_{0,02}$ [MPa]	E [GPa]	ε_B [%]	Z [%]
<i>Hi-Read</i>	1297	1243	1197	105	7	16
DUPLEX	1248	1188	1093	103	11	18

Unter Zug- / Druckbelastung ($R_\sigma = -1$) wurde mit $\sigma_{D,50\%}^{\leftrightarrow} = 757,5$ MPa ($N_G = 2 \cdot 10^6$) eine Erhöhung der Dauerfestigkeit um 8 % für die thermohydrogen behandelte β -Titanlegierung Ti-38644 im Vergleich zum Referenzgefüge erzielt. **Bild 4.53a** zeigt die Abfolge der Ermüdungsversuche und **Bild 4.53b** das zugehörige Wahrscheinlichkeitsnetz.

**Bild 4.53:** Dauerfestigkeit von thermohydrogen behandeltem Ti-38644 unter Zug- / Druckbelastung: a) Abfolge der Spannungshorizonte und b) Wahrscheinlichkeitsnetz

Die statistische Auswertung der nach Duplex-Auslagerung bzw. thermohydrogener Behandlung an Ti-38644 durchgeführten HCF-Versuche fasst **Tabelle 4.18** zusammen. Bei den Zug- / Druckversuchen betrug die Prüffrequenz $f = 25$ Hz. Umlaufbiegeversuche wurden im thermohydrogen behandelten Zustand nicht durchgeführt.

Tabelle 4.18: Dauerfestigkeit von Ti-38644 nach Duplex- und *Hi-Read*-Verfahren

HCF-Versuche ($N_G = 2 \cdot 10^6$)	Anzahl der Versuche $R_\sigma = -1, f = 25$ Hz	$\sigma_{D,50\%}^{\leftrightarrow}$ [MPa]	s [MPa]
DUPLEX	15	700	22
<i>Hi-Read</i>	16	757,5	30

Die Bilder **4.54a** bis **c** zeigen die Bruchfläche einer exemplarisch ausgewählten HCF-Probe ($\sigma_A = 760$ MPa, $N_B = 4,6 \cdot 10^5$). **Bild 4.54a** belegt die Rissinitiierung an der Probenoberfläche. Während **Bild 4.54b** eine stark ausgedehnte Schwingbruchfläche zeigt, ist in **Bild 4.54c** der Übergang zur Restbruchfläche mit interkristallinem Gewaltbruch zu sehen.

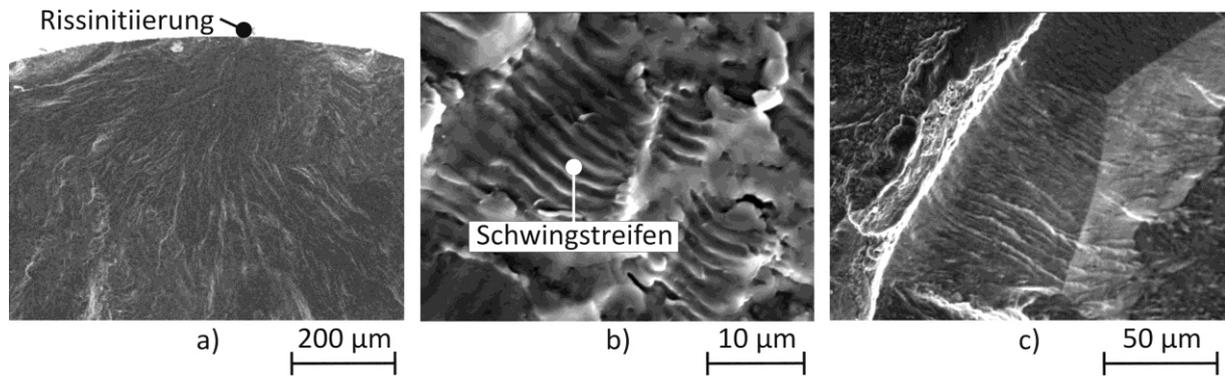


Bild 4.54: Ermüdungsbruch in β -Titanlegierung Ti-38644 (*Hi-Read*): a) Rissausgangsort b) Schwingbruchfläche und c) interkristalliner Sprödbbruch, ($\sigma_A = 760 \text{ MPa}$, $N_B = 4,6 \cdot 10^5$)

Bild 4.55a vergleicht ($da/dN - \Delta K$)-Kurven im Bereich I für das duplex- und thermohydrogen behandelte Gefüge von Ti-38644. Bei niedrigen ΔK -Werten zeigen sich kaum Unterschiede beim Rissausbreitungsverhalten. **Bild 4.55b** zeigt die Kurven im *Paris*-Gebiet. Das thermohydrogen behandelte Gefüge zeigt im Vergleich zum Referenzzustand eine stärker zunehmende Risswachstumsgeschwindigkeit mit Anstieg von ΔK vor der Risspitze.

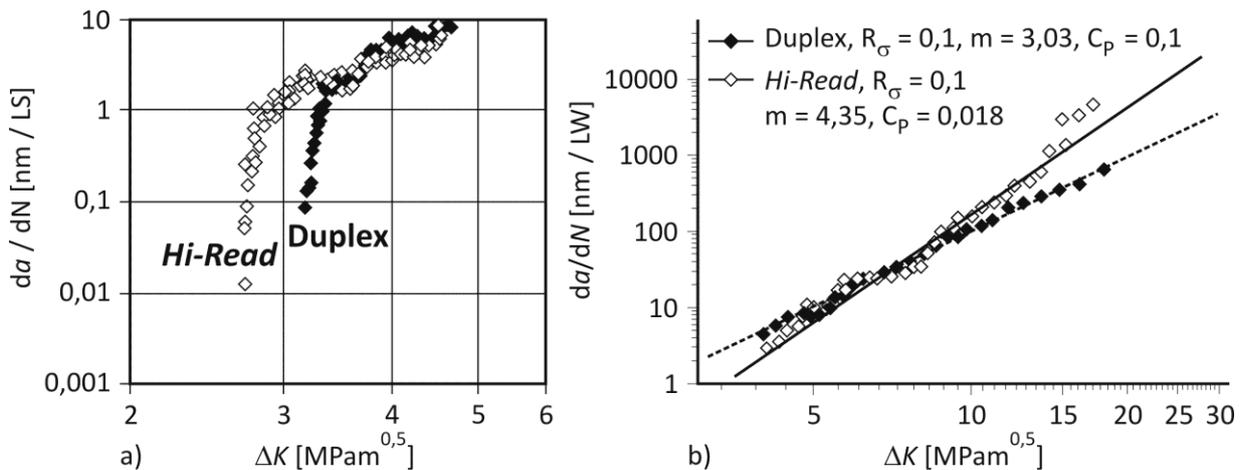


Bild 4.55: Langrisswachstum in Ti-38644 nach Duplex-Auslagerung und THP: a) Rissausbreitung bei niedriger Spannungsintensität, b) Kurvenläufe im *Paris*-Gebiet

Tabelle 4.19 stellt das Langrisswachstumsverhalten von Referenzzustand und thermohydrogen behandeltem Gefüge für die hochstabilisierte β -Titanlegierung vergleichend dar.

Tabelle 4.19: Kennwerte der Ermüdungsrissausbreitung in Ti-38644 ($R_\sigma = 0,1$)

Wärmebehandlung	$\Delta K_{th} [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}]$	$C_p [\text{nm} / \text{LW}]$	m
Duplex	2,9 bis 3,2	0,1	3,03
<i>Hi-Read</i>	2,7	0,018	4,35

4.4.2 Zusammenfassung und Diskussion

- Im Fall der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 wird mit dem *Hi-Read*-Verfahren ein 5-stufiger thermohydrogener Prozess angewendet. Durch die vollständige Rekristallisation des β -Gefüges im ersten Prozessschritt wird die nach β -Umformung im Gefüge verbliebene Verformung vollends aufgelöst (s. **Bild 2.13**). Diese ruft während der Auslagerung einen erhöhten Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase in dem sie umgebenden Matrixgefüge hervor.^{77, 78} Die während der β -Glühung einsetzende Kornvergrößerung (s. **Tabelle 4.2**) wird in Kauf genommen, da gleichzeitig eine Reduktion des Ausscheidungsdrucks für die schädigende α_{KG} -Phase entlang der β -Korngrenzen erzielt wird.^{28, 69} Die β -Glühung im Stabilitätsbereich der $(Ti,Zr)_5Si_3$ -Phase führt zu einer homogenen Verteilung von Siliziden im Matrixgefüge.^{210, 211} Die Bildung von Siliziden an β -Korngrenzen führt zu einem moderaten β -Kornwachstum. Von der vollständigen Rekristallisation des β -Gefüges wird eine Optimierung des Ausscheidungsverhaltens für die α_s -Phase erwartet. Zudem lässt sich die in Ti-38644 durch thermohydrogene Behandlung erzielte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einzig und allein auf den Einfluss des temporär hinzulegierten Wasserstoffs auf das Ausscheidungsverhalten der α_s -Phase zurückführen.
- Durch Hydrogenation der hochstabilisierten β -Titanlegierung (Ti-38644-0,6H) unterhalb von T_β wird die von *Niinomi et al.*¹⁷⁷ für $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen entwickelte BTH-Strategie (*below transus hydrogenation*) zugrunde gelegt. Im Fall von Ti-38644 findet die Wasserstoffaufnahme jedoch nahezu diffusionskontrolliert deutlich oberhalb der Stabilitätsgrenze der Titanoberflächenpassivierung statt. *Eylon et al.*¹⁸² empfehlen die Hydrogenation von β -Titanlegierungen bei hoher Temperatur, um die Verhältnisse im β -MK (Löslichkeit, Diffusion) bestmöglich zu nutzen. Die *Sievertssche* Wasserstoffaufnahme überführt den Werkstoff Ti-38644 an die Phasengrenze $\beta / \beta + \lambda$ und erlaubt die Nutzung der experimentell gewonnenen Daten zur Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme (s. **Kapitel 4.2**). Die Etablierung der Sättigungsgleichgewichte durch die ideale Wasserstoffaufnahme im Mischkristall wird als zeitunabhängiges Verhalten bezeichnet.
- Durch Unterschreiten der Phasengrenze $\beta / \beta + \lambda$ während der Auslagerung im dritten Prozessschritt setzt die Hydridbildung in den β -Körnern und entlang der β -Korngrenzen ein. Die im β -Gefüge zuvor gebildeten Silizide scheinen einen positiven Effekt auf die Homogenität der Hydridverteilung auszuüben, indem die mit der Silizidbildung einhergehende Gitterverzerrung einen erhöhten Ausscheidungsdruck für die Hydride im MK hervorruft.

Die ausgeschiedenen Hydride verzerren ihrerseits erneut das sie umgebende Kristallgitter, sodass durch weitere lokale Keimbildungsprozesse die Hydridbildung fortschreitet. Das Hydridwachstum erfolgt jedoch nicht willkürlich. Vielmehr werden bestimmte Richtungen bevorzugt, wie **Bild 4.44** verdeutlicht. Von Vorzugs- oder *Burgers*-Orientierungen berichten auch *Peters* und *Leyens*²⁸, indem sie maximal zwölf Orientierungsmöglichkeiten für die Ausscheidung der hdp α -Phase im β -MK gemäß den 6×2 Gleitsystemen in der krz Elementarzelle nennen. Das so entstandene Korbgeflechtgefüge zeigen die **Bilder 4.44a** und **b**. Ob die beschriebenen nadel- bzw. fächerförmigen Hydride wirklich auf Unterschiede bei der Ausscheidungsmorphologie hindeuten, z. B. durch eine unterschiedliche Stöchiometrie bedingt, oder ob lediglich Orientierungsunterschiede zwischen Hydriden des gleichen Typs diesen Eindruck hervorrufen, bleibt zu diskutieren. Die an Ti-38644 durchgeführten Hydrogenationsversuche zeigen jedenfalls eine Zunahme an fächerförmigen Hydriden mit steigender Wasserstoffkonzentration, sodass Struktur, Stöchiometrie und Orientierung der Hydride im β -MK von c_H beeinflusst werden können. Eine Simulation der Hydridbildung im System Ti-Zr-H auf Basis der ermittelten Diffusions- und Löslichkeitsdaten würde zu einem besseren Verständnis der in Ti-38644 durch das Hinzulegieren von Wasserstoff hervorgerufenen Phasenumwandlungsreaktionen beitragen.

- Mit der Hydridbildung wird eine starke Gitterverzerrung und eine massive Neubildung von Versetzungen im α - bzw. β -MK des Titans assoziiert. Beide Effekte erhöhen den Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase. *Senkov* und *Froes*^{2, 123} sowie *Zhang*¹⁴⁷ beziffern den Volumenzuwachs bei der Phasenumwandlung $\beta_H \Rightarrow \delta$ in Reintitan auf ca. 17 % und betonen die hiermit verbundene Verzerrung des Kristallgitters, die mit steigendem Gehalt an Legierungselementatomen ebenfalls noch zunimmt. *Wang* und *Sun*¹⁸⁹ beziffern die Volumenexpansion bei der in Ti-64-0,4H auftretenden Phasenumwandlung $\beta_H \Rightarrow \delta$ auf 18,3 %. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an Ti-38644 durchgeführten Hydrogenationsversuche führen bei einer hohen Wasserstoffkonzentration ($c_H = 34,9 \text{ At. - \%}$) unerwartet zur Ausscheidung von α -Phase parallel zu bereits gebildeten Hydriden während die übrigen Bereiche des β -MK frei von Ausscheidungen bleiben. Diese Lokalisierung der α -Phase wird auf die Gitterverzerrung in direkter Umgebung der Hydride zurückgeführt, die durch Überlagerung elastischer Verzerrungsfelder bzw. durch Versetzungsneubildung zu einer Erhöhung des Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase führt. Der infolge der Hydridbildung einsetzende Wasserstoffzug aus dem β -MK (zeitunabhängige Beladung) trägt zusätzlich zu einer lokalen Stabilisierung der α -Phase im umgebenden β -Gefüge bei.

- Zur Vermeidung versprödender Wasserstoffeffekte erfolgt im vierten Prozessschritt die Dehydrogenation. Die Reversibilität der Titan-Wasserstoff-Reaktion führt zur vollständigen Hydridauflösung und somit zurück zum einphasigen β -Gefüge.²⁻⁴ Am Ende des Vakuumglühens steht der wasserstofffreie Zustand, d. h. ein für die mechanischen Eigenschaften unkritischer Wasserstoffgehalt. Im Vergleich zum rekristallisierten Zustand (S_1) deutet eine Härtezunahme von mehr als 40 HV 0,2 eine Verformungsverfestigung (s. **Kapitel 2.3.1**), d. h. eine Versetzungsvervielfachung im β -MK des dehydrogenierten Gefüges (S_4) an. Eine höhere Anzahl an Gitterfehlern bedeutet eine Zunahme der Gitterenthalpie sowie die Einstellung eines Ungleichgewichtsgefüges, welches durch Ausscheidungsreaktion oder Neubildung von Körnern (s. **Kapitel 2.4.3**) den überschüssigen Enthalpiebetrag zu reduzieren versucht. *Wang* und *Sun*¹⁸⁹ dokumentieren einen Festigkeitsanstieg in Ti-64 nach Wasserstofffreisetzung durch eine im Mischkristall verbliebene Verformungsverfestigung, die erneut auf die bei der Hydridbildung auftretenden Volumeneffekte zurückgeführt wird. Auch das *Hi-Read*-Verfahren nutzt grundsätzlich rein intrinsische Effekte zur Eigenschaftsoptimierung von Ti-38644. *Zhang et al.*^{147, 148, 178} heben niedrige Dehydrogenationstemperaturen zur Wahrung der zur Keimbildung im Mischkristall erforderlichen Versetzungen hervor und warnen vor dem Ausglühen von Versetzungen durch zu hohe Werte für T_{DH} . Beim Hydrovac®-Verfahren führen niedrige Dehydrogenationstemperaturen ebenso zu einer optimierten α -Ausscheidungsmorphologie.^{156, 157} Auch beim *Hi-Read*-Verfahren soll eine möglichst niedrige Dehydrogenationstemperatur ein Höchstmaß an im β -MK gebildeten Versetzungen konservieren. Keinesfalls darf die Dehydrogenation jedoch zur Bildung von α_{KG} -Phase führen. Beides stellt die im thermohydrogenen Prozess gewählte Dehydrogenationstemperatur sicher. Zur Bildung grober α -Platten, wie sie bei den von *Lohse*¹⁹⁶ entwickelten THP-Varianten beobachtet wurde, kommt es beim *Hi-Read*-Verfahren durch die zügige Dehydrogenation nicht. Das von *Smickley* und *Dardi*¹⁷⁹ entwickelte CST-Verfahren erfordert zur Vermeidung grober α -Ausscheidungen im β -MK ebenfalls eine ausreichend hohe Dehydrogenationsrate (isothermes Abkühlen). Nach *Eylon et al.*¹⁸² erhöhen jedoch hohe Abkühlraten in Kombination mit hohen Wasserstoffkonzentrationen das Risiko thermisch oder mechanisch induzierter Risse deutlich.
- Durch Festlegung auf die bei der Duplex-Auslagerung verwendete Endauslagertemperatur im fünften Prozessschritt des *Hi-Read*-Verfahrens lassen sich die Abweichungen beim Aushärtungsverhalten einzig und allein auf die Auswirkungen der im dritten THP-Schritt gebildeten Hydride auf die Verhältnisse im β -MK zurückführen. Die durch plastische Ver-

formung des Kristallgitters verbesserte Kinetik der Phasenumwandlung $\beta \Rightarrow \alpha$ (s. **Bild 3.2**) führt im Vergleich zum Referenzgefüge zu einer um mehr als 70 HV 0,2 gesteigerten *Vickers*-Härte trotz einer um 4 h verkürzten Auslagerdauer. Ausscheidungsfreie Bereiche weist das thermohydrogen behandelte Gefüge aufgrund der homogen im β -MK hervorgerufenen Versetzungsstrukturen nach Auslagerung nicht auf. Es wird vermutet, dass die im dritten Prozessschritt im Kristallgitter induzierten Verzerrungsfelder und der als Hydrid gebundene Wasserstoff die Legierungselementdiffusion im Vergleich zum rekristallisierten Gefüge begünstigen, was zu einer verbesserten Ausscheidungskinetik für die α_s -Phase führt und ggf. die Mikrosegregation von Legierungselementen unterdrückt. Die Reduktion des Ausscheidungsdrucks an den β -Korn Grenzen und die homogene Keimbildung in den β -Körnern helfen bei der Minimierung der α_{KG} -Phase.

- Die thermohydrogene Behandlung von Ti-38644 führt zu einem optimierten Ausscheidungsverhalten der α_s -Phase während der abschließenden Auslagerung. Eine Schlüsselrolle nehmen hierbei die im β -MK gebildeten Hydride ein. Diese führen zu einer elastischen und plastischen Gitterverzerrung mit der Folge einer massiven Versetzungsneubildung. Die in Titanlegierungen während der Hydridbildung auftretenden Volumeneffekte werden laut *Senkov* und *Froes et al.*^{2, 123} bei keiner anderen Phasenumwandlungsreaktion erreicht. Die im α - und β -Mischkristall auftretenden Verformungszustände werden mit denen kaltverformter Gefüge verglichen, sodass auf diese Weise gute Voraussetzungen zur Gefüge-*rekristallisation* geschaffen werden können.^{157, 170} *Gregory* und *Wagner*^{77, 78} dokumentieren den Einfluss einer Kaltverformung auf die Kinetik der α -Phasenausscheidung im ZTU-Diagramm der hochstabilisierten β -Titanlegierung Beta-CTM anhand einer zu kürzeren Zeiten hin verschobenen Ausscheidungskurve für die festigkeitssteigernde α -Phase.
- Durch thermohydrogene Behandlung von Ti-38644 wird eine Steigerung der monotonen Festigkeit durch eine im Vergleich zum duplex-ausgelagerten Gefüge optimierte Ausscheidungshärtung erzielt. Gleichzeitig führt der THP zu einem geringen Duktilitätsabfall. Die gleichzeitige Erhöhung der Dauerfestigkeit wird primär durch die Vermeidung ausscheidungsfreier Bereiche und die Reduktion der schädigenden α_{KG} -Phase erreicht.
- Die für die thermohydrogen behandelte β -Titanlegierung Ti-38644 bestimmten ΔK_{th} -Werte liegen am unteren Ende des für den Referenzzustand ermittelten Streubereichs. Die bei der α_s -Phase erzielten Gefügemodifikationen führen, wie von *Peters* und *Leyens*²⁸ sowie von *Lütjering* und *Williams*⁶⁹ dokumentiert, zu keiner verstärkten Rissablenkung.

Dennoch ist die α_s -Phase der die Rissausbreitung bestimmende Gefügeparameter in ausgehärteten β -Titanlegierungen, da der Riss durch Delamination an der Phasengrenze α_s/β fortschreitet. Da durch das Ausscheiden feinerer α_s -Nadeln mehr solcher Phasengrenzen vorhanden sind, kann der soeben beschriebene Rissfortschrittsmechanismus zu einem Abfall von ΔK_{th} beigetragen haben. Mit einer zunehmenden Ausscheidungsichte der α_s -Phase kommt es zudem zu einem mehr und mehr inhomogenen Versetzungsgleiten innerhalb der β -Matrix.^{28,69} Ein verändertes Gleitverhalten wird von den nach Hydridbildung und -auflösung zahlreich im β -MK gebildeten Versetzungen ebenfalls erwartet, da diese sich gegenseitig beeinflussen.

- Bei ausgehärteten β -Titanlegierungen verlaufen die Rissausbreitungskurven in den Bereichen I und II bekanntlich in einem engen Streubereich (s. auch **Bild 2.17**).^{28,85} Vor diesem Hintergrund gewinnt die in **Bild 4.55b** bei höheren ΔK -Werten im Vergleich zum Referenzgefüge festgestellte Zunahme der Rissausbreitungsrate im thermohydrogen behandelten Gefüge an Bedeutung. Eine Ursache könnte die Aufweitung der β -Korngrenzen als Folge ihrer Belegung durch die im dritten Prozessschritt erzeugten Hydridsäume sein, die den Rissfortschritt begünstigt. Die Bruchflächen der thermohydrogen behandelten Proben sollten sich mit Zunahme von ΔK durch einen zunehmend interkristallinen Rissfortschritt gegen den transkristallinen Rissfortschritt nach der Duplex-Auslagerung abgrenzen.
- Das *Hi-Read*-Verfahren ähnelt den von *Senkov* und *Froes* et al.^{2,123} vorgestellten THP-Konzepten. Mit der β -Lösungsglühung und der anschließenden Hydrogenation im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet werden Teile des von *Levin* et al.^{180,181} vorgestellten β Q-HDH-Prozesses umgesetzt. Beim *Hi-Read*-Verfahren erfolgt die Hydridbildung jedoch durch einen separaten Auslagerschritt bei $T_A > T_{eut}$ und nicht während der Hydrogenation bei $T_{Hyd} < T_{eut}$.

4.4.3 *HiRe* ^{β} -Konzept (*Hydride-induced Recrystallization of β Phase*): Thermohydrogene Behandlung von Ti-1023

Der erste Schritt (S_1) des THP sieht eine Hydrogenation des in **Bild 4.10** dargestellten $(\alpha+\beta)$ -Gefüges für 16 h bei 550 °C vor. Die niedrige Hydrogenationstemperatur erfordert zur Realisierung praktikabler Hydrogenationszeiten ein Beschichten der Proben mit Palladium. Eine in Gasflussrichtung vor der Probe platzierte Zirkon-Folie reduziert zudem Diffusionsbarrieren auf der Substratoberfläche. Ein Wasserstoffpartialdruck von $p_{H_2} = 40$ mbar führt zu einer Wasserstoffkonzentration von 38,62 At.-% (1,3 Gew.-%) in der *near*- β -Titanlegierung (Ti-

1023–1,3H). Gemäß **Bild 4.56** führt die Hydrogenation zur Überschreitung der Phasengrenze $\beta + \alpha \Rightarrow \beta + \alpha + \delta$ (siehe Strecke A \rightarrow B in **Bild 4.56**). Der Volumenanteil an sich ausscheidenden δ -Hydriden lässt sich über die Hydrogenationsdauer t_{Hyd} einstellen (zeitabhängiges Verhalten). Der Ausscheidungsgrad und damit die Hydrogenationsdauer wurden durch begleitende metallographische Untersuchungen festgelegt. **Bild 4.57** fasst die Gefügeentwicklung in Ti–1023 nach jedem Schritt des $HiRe^\beta$ -Prozesses bildhaft und schematisch zusammen. Die **Bilder 4.57a** und **b** zeigen das zweiphasige $(\alpha_p + \beta)$ -Ausgangsgefüge. In dem hydrogenierten Gefüge (s. **Bilder 4.57c** und **d**) sind die ursprünglich im β -Korn angeordneten α_p -Platten und vereinzelt auch die α_{KG} -Phase aufgelöst. Die globulare α_p -Phase bleibt hingegen vollständig erhalten, sodass eine Vergrößerung der β -Körner während der Hydrogenation unterbleibt. Innerhalb der β -Körner, aber vor allem entlang der Korn- und Phasengrenzen, bilden sich vielerorts sphärische Hydride (δ -Phase). Nach der Hydrogenation wurde die Palladiumbeschichtung durch vorsichtiges Schleifen von der Substratoberfläche abgetragen.

Nach Ofenabkühlung auf RT folgt im zweiten Schritt (S_2) ein einstündiges Lösungsglühen bei 780 °C an Luft, um die gebildeten Hydride durch sukzessives Überschreiten der Phasengrenzen $\beta + \alpha + \delta / \beta + \delta / \beta$ wieder komplett aufzulösen (s. Strecke B \rightarrow C in **Bild 4.56**). Nach Luftabkühlung von T_{LG} auf RT wird der reine β -Zustand in Ti–1023 vorgefunden. Erwartungsgemäß belegen die **Bilder 4.57e** und **f**, dass sowohl Hydride als auch die globulare α_p -Phase während des Lösungsglühens bei $T_{\text{LG}} \approx T_{\text{cut}} + 280$ °C vollständig destabilisiert werden. Entgegen den Erwartungen bleibt nach dem zweiten THP-Schritt eine Vergrößerung der β -Körner nach Überführung der *near*- β -Titanlegierung in den einphasigen β -Zustand im Vergleich zum technisch lösungsgelühten $(\alpha_p + \beta)$ -Gefüge (s. auch **Bild 4.11**) jedoch aus.

Im dritten Prozessschritt (S_3) wird der noch in Ti–1023 verbliebene Wasserstoff durch eine halbstündige Vakuumentgasung bei $T_{\text{DH}} = 800$ °C unter Einsatz von Zirkon-Folie ausgetrieben (siehe Strecke C \rightarrow D in **Bild 4.56**). Gemäß **Bild 4.25** wird zur Minimierung der β -Kornvergrößerung eine ideale diffusionskontrollierte Wasserstofffreisetzung unterstellt, obwohl die durchgeführten Volumetrieversuche (s. auch **Bild 4.31b**) zeigen, dass Einflüsse der Substratoberfläche auch bei höheren (De-)Hydrogenationstemperaturen durchaus zu erwarten sind. An dieser Stelle des THP wird der Wahrung eines feinen β -Korns mehr Beachtung geschenkt als der Forderung, am Prozessende die Wasserstoffkonzentration mit Gewissheit auf einen unkritischen Wert reduziert zu haben. Durch rasche Vakuumabkühlung der Proben auf RT soll die Bildung ausgedehnter α_{KG} -Säume vermieden werden. Das einphasige β -Gefüge

in der *near*- β -Titanlegierung am Ende des dritten Prozessschrittes dokumentieren die **Bilder 4.57g** und **h**. Trotz der hoch gewählten Dehydrogenationstemperatur und einer erhöhten Abkühlrate wird eine martensitische Gefügewandlung nicht beobachtet.

Im abschließenden vierten Prozessschritt (S_4) erfolgt eine zweistündige Auslagerung bei 480 °C (s. Punkt E in **Bild 4.56**). Die Festlegung auf eine vergleichsweise kurze Auslagerdauer erfolgte auf Basis des in Abhängigkeit von der Auslagerzeit dokumentierten Aushärteverhaltens. Der an dieser Stelle im THP zur Verfügung stehende maximale Ausscheidungsdruck für die α_S -Phase führt bereits nach einstündiger Auslagerung zu *Vickers*-Härten von 580 HV 0,2. Die weitere Auslagerung ergibt eine Entfestigung und die *Vickers*-Härte fällt bereits nach zwei Stunden geringfügig auf 570 HV 0,2 ab. Die **Bilder 4.57i** und **j** belegen die Bildung einer sehr feinen α_S -Phase innerhalb des β -Gefüges von Ti-1023 nach Abschluss der thermohydrogenen Behandlung. Gleichzeitig verdeutlichen die Aufnahmen, dass die Bildung kontinuierlicher Säume an α_{KG} -Phase aufgrund des hohen Ausscheidungsdrucks für die α_S -Phase trotz einer im Vergleich zur technischen Wärmebehandlung um 45 °C abgesenkten Auslagertemperatur nicht zu verhindern ist. Abschließend wurden die Proben langsam von der Auslagertemperatur auf RT abgekühlt, um das Wachstum während der thermohydrogenen Behandlung potentiell gebildeter Randrisse in der ausgehärteten Matrix einzuschränken.

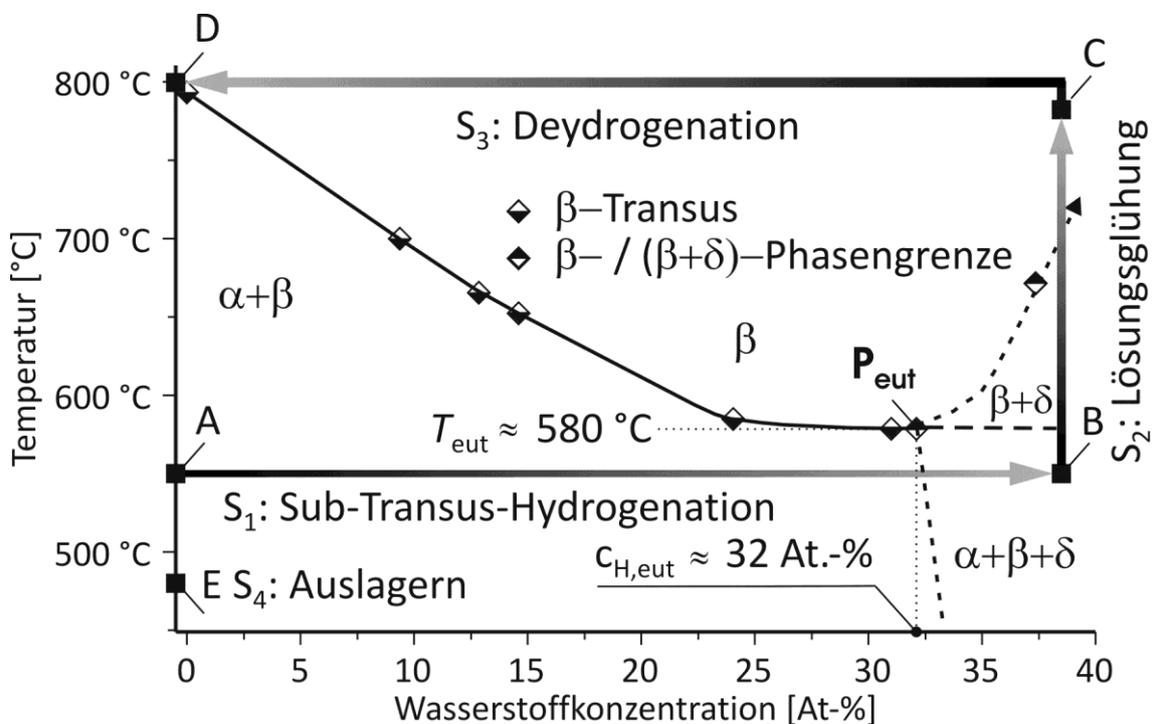


Bild 4.56: Vollständige THP-Route des *HiRe* ^{β} -Verfahrens im Zustandsdiagramm der untersuchten hochfesten *near*- β -Titanlegierung Ti-1023

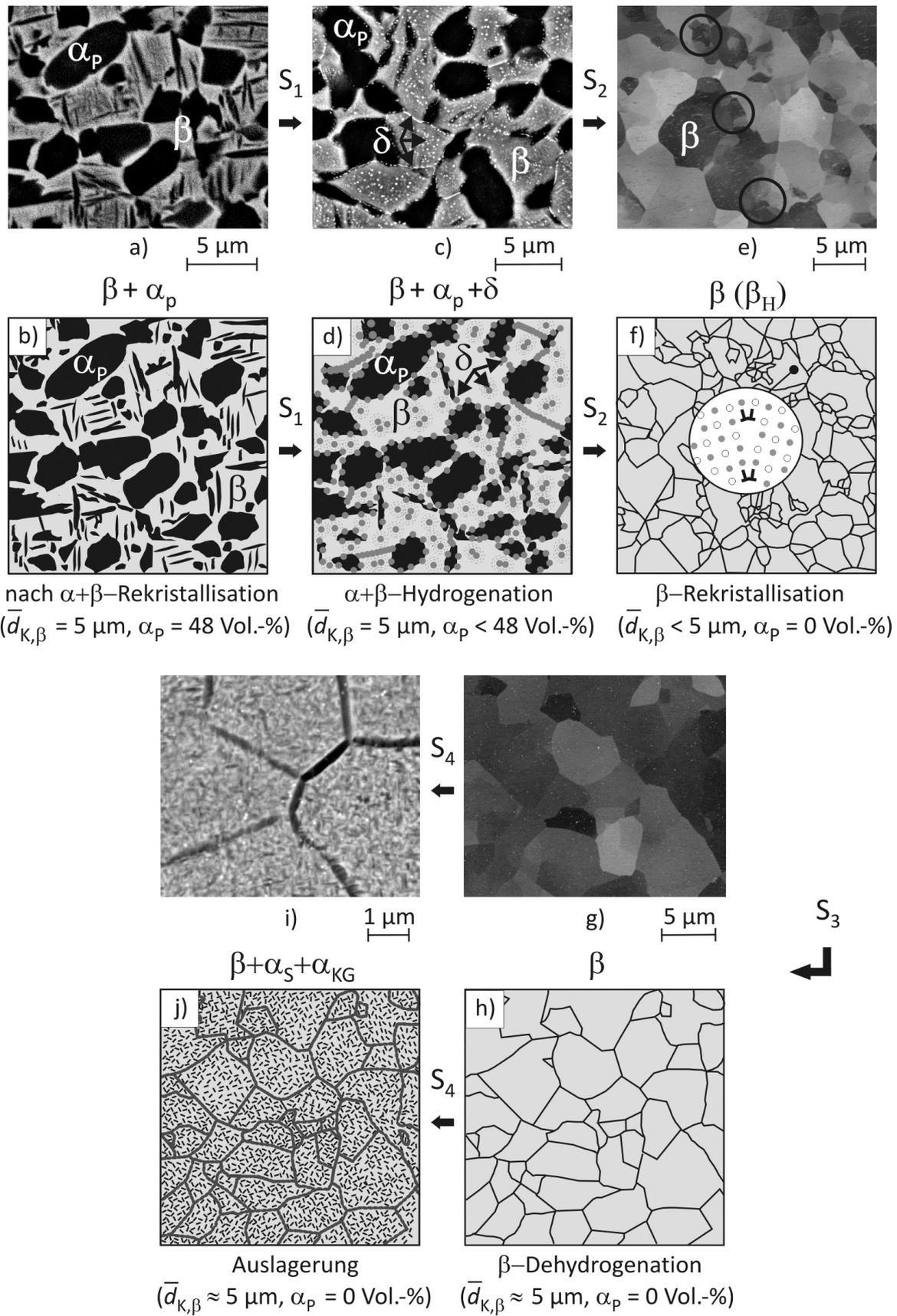


Bild 4.57a bis j: Mikrostrukturentwicklung (auch schematisch) in der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 nach jedem einzelnen Schritt des *HiRe* ^{β} -Prozesses

Tabelle 4.20 beinhaltet die Kenngrößen des $HiRe^\beta$ -Verfahrens unter Angabe der nach jedem einzelnen Prozessschritt in Ti-1023 erzielten Mikrostruktureffekte.

Tabelle 4.20: 4-stufige thermohydrogene Behandlung $HiRe^\beta$ von Ti-1023

Schritt	Bezeichnung	T [°C]	t [h]	c_H [Gew.-%]	Bemerkung
1	Hydrogenation	550	16	38,62	δ -Hydridbildung und α -Destabilisierung $\beta + \alpha_P \Rightarrow \beta_H + \alpha_P + \delta$
2	Lösungsglühung	780	1	$\leq 38,62$	Destabilisierung von α - und δ -Phase $\beta_H + \alpha_P + \delta \Rightarrow \beta_H + \delta \Rightarrow \beta_H$ (β -Rekristallisation)
3	Dehydrogenation	800	0,5	$c_H \leq 0,8 \text{ At.-%}$	$\beta_H \Rightarrow \beta$
4	Auslagerung	480	2	$c_H \leq 0,8 \text{ At.-%}$	$\beta \Rightarrow \beta + \alpha_S + \alpha_{KG}$

Bild 4.58 stellt den für Ti-1023 entwickelten $HiRe^\beta$ -Prozess schematisch dar. Nach den ersten beiden Prozessschritten wurden die Proben für eine Bewertung der erzielten Gefügemodifikationen auf RT abgekühlt. Nach der Hydrogenation wurde zudem der Wasserstoffgehalt kontrolliert (zeitabhängiges Verhalten). Vor der Dehydrogenation ist die im zweiten Prozessschritt auf den Proben gebildete Oxidschicht vorsichtig mechanisch zu entfernen.

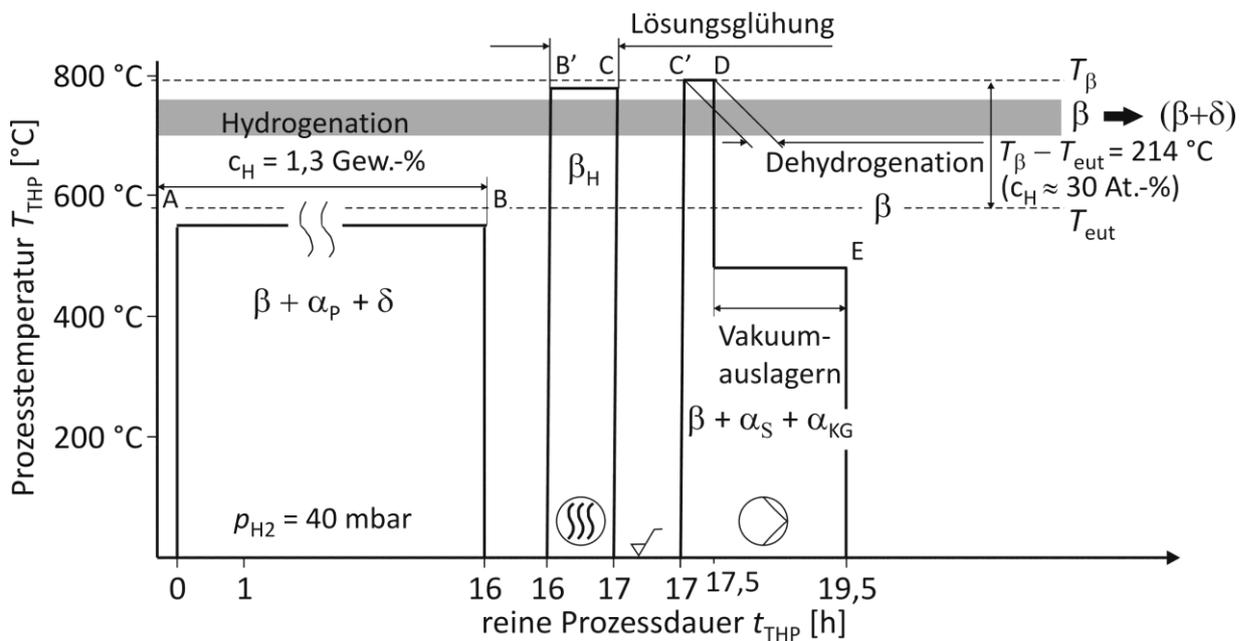


Bild 4.58: Schematische Darstellung des $HiRe^\beta$ -Verfahrens zur thermohydrogenen Behandlung der $near$ - β -Titanlegierungen Ti-1023

Die Wasserstofffreisetzung und Auslagerung erfolgten anschließend unter Vakuum ohne Prozessunterbrechung. Zur Reduktion von Diffusionsbarrieren wurde Zirkon-Folie für die beiden abschließenden Schritte des $HiRe^\beta$ -Prozesses verwendet. Um eine Vergrößerung der primär rekristallisierten β -Körner zu vermeiden, wurde die Dehydrogenationsdauer unter Annahme einer rein diffusionskontrollierten Wasserstofffreisetzung gemäß **Bild 4.25** minimiert.

Bild 4.59a stellt das einphasige β -Gefüge von Ti-1023 nach Lösungsglühung oberhalb des β -Transus ($T_{LG} = 820\text{ °C}$) dar. Die Überführung des Werkstoffs in das β -Gebiet führt im wasserstofffreien Zustand zu einer deutlichen β -Kornvergrößerung. **Bild 4.59b** stellt diesem das einphasige β -Gefüge nach dem dritten Schritt der thermohydrogenen Behandlung gegenüber. Das modifizierte β -Gefüge weist keine Kornvergrößerung auf. Vielmehr lassen sich im Vergleich zum Ausgangsgefüge teilweise sogar deutlich kleinere β -Körner erkennen.

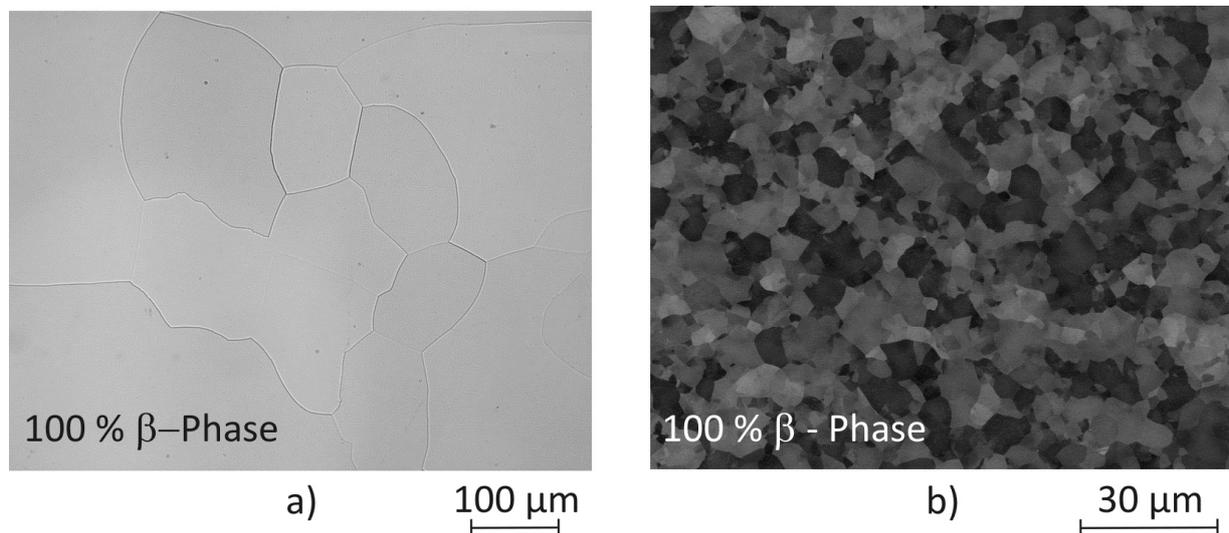


Bild 4.59: Gefügeentwicklung in Ti-1023 a) β -geglüht ($T_{LG} = 820\text{ °C}$), b) rekristallisiertes β -Gefüge nach Dehydrogenation im dritten Schritt des $HiRe^\beta$ -Prozesses

Durch die Bildung und die Auflösung von Hydriden im thermohydrogenen Prozess wird die Rekristallisation der β -Körner aktiviert. Geringfügige Unterschiede bei der β -Korngröße deuten möglicherweise auf ungleiche Rekristallisationsbedingungen im THP-Gefüge hin.

Das im Zugversuch ermittelte Spannungs-Dehnungs-Verhalten der thermohydrogen behandelten *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 wird in **Bild 4.60** dem Referenzzustand gegenübergestellt. Die in **Bild 4.60a** dargestellte Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt ein Versagen der thermohydrogen behandelten *near*- β -Titanlegierung innerhalb des elastischen Bereichs. Bei Erreichen der Bruchdehnung ist die Zugfestigkeit der technisch ausgelagerten β -

Titanlegierung (Referenzzustand mit $R_m = 1223 \text{ MPa}$ und $\varepsilon_B = 7\%$) jedoch bereits um etwa 3 % überschritten. Beim E-Modul lässt sich nach thermohydrogener Behandlung hingegen eine Zunahme um mehr als 10 % feststellen. Die **Bilder 4.60b** und **c** dokumentieren einen überwiegend interkristallinen Sprödbruch mit duktilen Anteilen in der thermohydrogen behandelten *near*- β -Titanlegierung. **Tabelle 4.21** stellt die Werkstoffantworten von Ti-1023 unter Zugbelastung für Referenzzustand und THP zusammenfassend dar.

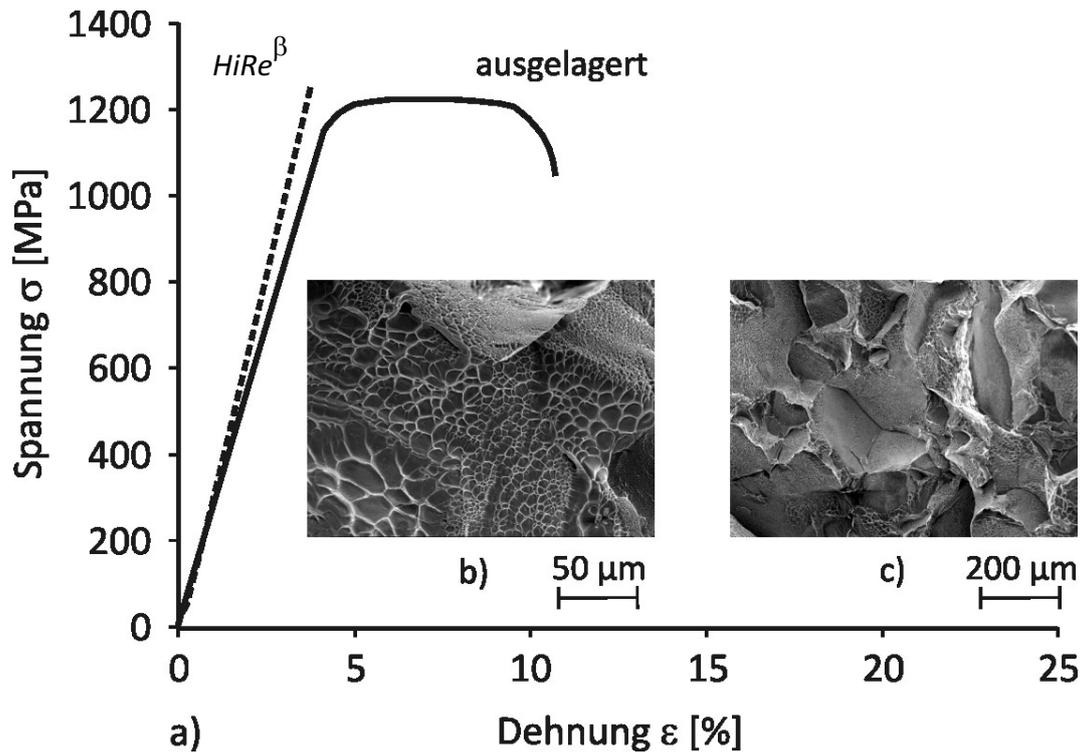


Bild 4.60: a) σ - ε -Verhalten von Ti-1023 im Zugversuch, b) und c) interkristalliner Sprödbruch mit duktilen Anteilen in der Bruchfläche der *near*- β -Titanlegierung nach THP

Tabelle 4.21: Zugversuchskennwerte von Ti-1023

Wärmebehandlung	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	E [GPa]	ε_B [%]	Z [%]
$HiRe^\beta$	1257	1257	114	---	---
lösungsgeglüht & ausgelagert	1223	1162	103	7	18

Das Versagen der thermohydrogen behandelten Probe aus der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve legt die Vermutung suboptimal gewählter THP-Parameter (wasserstofffreier Zustand) nahe. Mit Blick auf die vorhandenen Materialressourcen wurde deshalb auf die Durchführung von Ermüdungs- und Rissausbreitungsversuchen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

4.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

- Die thermohydrogene Behandlung der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 nutzt die hydridinduzierte Rekristallisation der β -Phase (*HiRe* ^{β} : *Hydride-induced Recrystallization of β -Phase*) zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften. Die mit der Hydridbildung im β -MK assoziierte Versetzungsneubildung und die mit der Hydridauflösung verbundene Leerstellenbildung sowie die Lösung des Wasserstoffs im Zwischengitter des β -MK schaffen die Voraussetzungen zur Rekristallisation des Matrixgefüges durch die Erhöhung der Gitterenthalpie bei gleichzeitig vollständiger Destabilisierung der globularen α_p -Phase.
- Auch der 4-stufige *HiRe* ^{β} -Prozess lässt sich in die von *Senkov* und *Froes* et al.^{2, 123} vorgestellten THP-Grundkonzepte einordnen. Im Unterschied zu dem für Ti-38644 konzipierten *Hi-Read*-Verfahren (s. **Bild 4.50**) erfolgt die Hydrogenation der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 im ersten Prozessschritt (S_1) deutlich unterhalb der Stabilitätsgrenze des Titanoxids. Eine moderate Ofenabkühlung auf RT soll zur Vermeidung von Rissen, hervorgerufen durch die den Werkstoff versprödenden Wasserstoffeffekte, beitragen. Für die *near*- β -Titanlegierung wurde mit $T_{\text{Hyd}} < T_{\text{eut}}$ bewusst eine „Sub-Transus-Strategie“ gewählt, um die von *Lohse*¹⁹⁶ nach β -Glühung (2. Schritt des sTHP-out) festgestellte Vergrößerung des Matrixgefüges zu vermeiden. Zudem galt es, die Bildung von α_{KG} -Phase während des Abkühlens zu unterdrücken, was nach einer β -Glühung aufgrund des maximalen Ausscheidungsdrucks für die α_{KG} -Phase ggf. nur durch Abschrecken, verbunden mit dem Risiko der Rissbildung, zu realisieren ist.^{28, 69} Durch Beschichten der Proben mit dem Wasserstoffabsorber Palladium wurden in der *near*- β -Titanlegierung hohe Wasserstoffkonzentrationen $c_{\text{H}} = 38,62 \text{ At.-%}$ (1,3 Gew.-%) realisiert, die auch bei der thermohydrogenen Behandlung von $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen üblich sind.^{156, 170, 179}
- Wie bei dem von *Niu* und *Li*¹⁸⁷ vorgestellten BTH-Konzept wird die Wasserstoffkonzentration auch beim *HiRe* ^{β} -Prozess über die Hydrogenationsdauer eingestellt, wobei der Wasserstoff mit der Zeit zunehmend als Hydrid im Werkstoff gebunden wird (zeitabhängiges Hydrogenationsverhalten). Im Gegensatz hierzu erfolgt die Hydridbildung bei vielen anderen in der Literatur beschriebenen THP als auch bei dem für die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 entwickelten *Hi-Read*-Verfahren durch das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze nach *Sievertsscher* Wasserstoffbeaufschlagung. Die zur Bildung eines ausreichenden δ -Phasenanteils notwendige Wasserstoffkonzentration ließ sich in Ti-1023 auf diese Weise jedoch nicht realisieren (s. **Bild 4.47**). Tiefe Hydrogenationstemperaturen

tragen zudem über die Konservierung der globularen α_p -Phase und durch die Erzeugung eines hohen Volumenanteils an Hydriden an den Korn- und Phasengrenzen zu einer konstanten β -Korngröße bei. Somit unterscheiden sich die für beide β -Titanlegierungen entworfenen THP in der Art der Hydrogenation. Während der Hydridanteil beim $HiRe^\beta$ -Prozess über die Hydrogenationsparameter gesteuert wird (zeitabhängige Hydrogenation) erfolgt die Wasserstoffaufnahme beim *Hi-Read*-Verfahren ideal durch Wasserstoffeinlagerung im Zwischengitter des Mischkristalls (*Sievertssche* Hydrogenation).

- Die Hydrogenation (S_1) führt in Ti-1023 zur Destabilisierung der plattenförmigen α_p -Phase. Die globulare α_p -Phase zeigt sich dem hinzulegierten Wasserstoff gegenüber weitestgehend unbeeindruckt. Eine bei $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen als Folge der Hydridbildung beobachtete Verformung der α -Phase wurde nach dem ersten Schritt des $HiRe^\beta$ -Prozesses ebenfalls nicht beobachtet.¹⁸⁷ Wie noch in **Kapitel 5** gezeigt wird, kann in Ti-1023 diffusionsbedingt eine starke Deformation der globularen α_p -Phase durch die destabilisierende Wirkung des Wasserstoffs und die hierbei einsetzende Umverteilung des Legierungselementes Aluminium ausgelöst werden. Bezugnehmend auf **Kapitel 2.9.1** ist davon auszugehen, dass sich der Wasserstoff während der Hydrogenation der *near*- β -Titanlegierung ($v_\alpha < v_\beta$, $c_{H,GGW}^\alpha \ll c_{H,GGW}^\beta$) größtenteils in der β -Phase löst bzw. sich wie bei den $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen als Hydrid bevorzugt an Korn- und Phasengrenzen ausscheidet.¹⁰⁵ Bei β -Titanlegierungen wird aber auch von einer frühzeitigen transkristallinen Hydridbildung bei relativ niedrigen c_H -Werten berichtet, denn die Hydridbildung findet bevorzugt in Bereichen hoher Gitterfehlordnung statt.^{166, 187} Die globulare α_p -Phase hingegen nimmt im THP den Wasserstoff nur bis zur spezifischen Sättigungsgrenze auf. Eine zusätzliche Stabilisierung erfolgt durch Aufnahme des bei der Destabilisierung der α_p -Platten freierwerdenden Aluminiums, da dieses vom gesättigten β -MK (β_H) kaum gelöst werden kann. Die Wechselwirkung des im Zwischengitter gelösten Wasserstoffs mit dem substitutionell gelösten Aluminium betrifft sowohl die Löslichkeit als auch die Diffusion. Auch die Selbstdiffusion des Titans wird beeinflusst. Nach *Il'in et al.*¹⁸⁶ kann eine lokale Anreicherung von Aluminium zur Ausscheidung von α_2 -Phase im α -MK von Titanlegierungen führen, die mit mehr als 4,5 Gew.-% Al legiert sind. Diese Voraussetzung erfüllt die *near*- β -Titanlegierung nicht. Nach *Banja*⁷⁵ bildet sich die α_2 -Phase durch Überschreiten eines Wertes für das Aluminiumäquivalent von 9 Gew.-%. Es ist nicht auszuschließen, dass diese

Voraussetzung durch die Auflösung der α_p -Platten im $HiRe^\beta$ -Prozess und die sehr begrenzte Löslichkeit des β -MK (β_H) für Aluminium lokal nicht doch erfüllt wird.

- Die Überschreitung der Phasengrenzlinie $\beta + \alpha \Rightarrow \beta + \alpha + \delta$ führt zur Ausscheidung sphärischer Hydride. Mit Blick auf die Arbeiten von *Macin* und *Christ*^{224–226} wird auf die Bildung von δ -Hydriden bei hohen Wasserstoffkonzentrationen geschlossen. *Macin* wies hier über Röntgenbeugung eine kfz δ -Phase ($TiH_{1,5}$) sowie eine tfz γ -Phase (TiH) in der zu 40 At.-% mit Wasserstoff beaufschlagten *near*- β -Titanlegierung nach. Bei solch hohen c_H -Werten scheiden sich sphärische Hydride aus, falls die Minimierung der Oberflächenenergie das Hydridwachstum kontrolliert.^{188, 189} *Zhao et al.*¹⁶⁶ beobachteten einen Wechsel der Hydridmorphologie von nadelförmig hin zu sphärisch im MK der einphasigen β -Titanlegierung Ti-40 ab $c_H \geq 0,5$ Gew.-%. Auch von einer Anhäufung β -eutektoider Legierungselemente (Fe) in den Hydriden wird berichtet. Im $HiRe^\beta$ -Prozess führt die Hydrogenation von Ti-1023 unterhalb von T_β vereinzelt zu einer leicht inhomogenen Verteilung sphärischer Hydride, wodurch im Gefüge unterschiedliche Voraussetzungen zur Rekristallisation entstehen (s. **Kapitel 5**). Gemäß **Kapitel 2.4.3** setzt die zur Rekristallisation erforderliche Keimbildung eine kritische Verformung des Ausgangsgefüges voraus. Je höher Versetzungsdichte und Umformgrad sind, desto weniger Aktivierungsenergie ist zur Auslösung der Rekristallisation notwendig. Grundsätzlich bildet die mit der Hydridbildung einhergehende Versetzungsvervielfachung die Voraussetzung zur Rekristallisation. Auch *Zhang* und *Zhang*^{147, 148} führen eine thermohydrogen ausgelöste Gefügerekristallisation in $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen auf die hydridinduzierte Bildung solcher Versetzungsstrukturen zurück. Im Fall von Ti-1023 wird das Ausscheidungsverhalten der Hydride von der α_p -Phase, der α_{KG} -Phase und weiteren Gitterfehlern beeinflusst. Folglich spielt auch die Umverteilung des Aluminiums bei der wasserstoffbedingten Destabilisierung der α -Phase eine wichtige Rolle für die Entstehung von Hydriden und es ist ein erheblicher Einfluss der thermomechanischen Vorgeschichte auf die durch Hinzulegieren von Wasserstoff erzielbaren Gefügemodifikationen zu erwarten. Die Parameter für die thermohydrogene Behandlung sind zur Realisierung eines optimalen Rekristallisationsergebnisses (s. **Bild 2.5**) an die thermomechanische Prozesshistorie der *near*- β -Titanlegierung anzupassen.
- Durch die im zweiten Prozessschritt (S_2) an Ti-1023-1,3H im modifizierten β -Gebiet durchgeführte Lösungsglühung werden die Phasengrenzlinien $\beta + \alpha + \delta \Rightarrow \beta + \delta \Rightarrow \beta$ sukzessive überschritten. Trotz Luftatmosphäre ist hierbei ein geringer Wasserstoffverlust

festzustellen, sodass die exakte Lage des Punktes C (s. **Bild 4.56**) nicht genau bestimmt werden kann. Nach Luftabkühlung von T_{LG} auf RT liegt der einphasige β -Zustand vor. Die von *Lohse*¹⁹⁶ nach β -Glühung prognostizierte Kornvergrößerung hat jedoch nicht eingesetzt. Das stattdessen gebildete feinkörnige β -Gefüge (s. **Bild 4.59b**) lässt sich nur über einen während der Lösungsglühung einsetzenden Rekristallisationsprozess erklären. Es wird vermutet, dass eine im β -MK mit der Hydridbildung (S_1) einsetzende Versetzungsneubildung und der hiermit verbundene Überschuss an Gitterenthalpie als treibende Kraft den Rekristallisationsprozess auslösen. Der Abbau des Überschusses an *Gibbs*scher freier Enthalpie erfolgt während der Hydridauflösung (S_2) unter gleichzeitiger Bildung von Leerstellen. Basierend auf den Ausführungen in **Kapitel 2.4.3** wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Leerstellen Keimbildungsprozesse begünstigt, da die Leerstellenbildung dazu führen kann, dass die Versetzungen ihre Gleitebenen durch Klettern verlassen und sich für die Bildung von Rekristallisationskeimen energetisch günstig anordnen. Die Bedeutung von Leerstellen für die Gefügerekristallisation in Titanlegierungen wird ebenfalls von *Niu* und *Li*¹⁸⁷ bestätigt. Mit Blick auf den HELP-Mechanismus wird zudem davon ausgegangen, dass die β -Rekristallisation durch den während der Hydridauflösung zunehmend im β -MK gelösten Wasserstoff zusätzlich unterstützt wird, indem dieser die Mobilität der Versetzungen erhöht und durch die im β -MK hervorgerufene Volumenexpansion gleichzeitig zur Bildung weiterer Versetzungen beiträgt.^{134–136} Nach *Robertson* et al.¹³² kann es lokal zu einer Versetzungsneubildung infolge der Anreicherung von Wasserstoff an Korn- und Phasengrenzen kommen. Die Wechselwirkung des interstitiell gelösten Wasserstoffs mit den im β -MK gebildeten Versetzungen wird auch von *Senemmar*¹⁷ als intrinsischer Wasserstoffeffekt in der stabilen β -Titanlegierung Alloy-CTM aufgeführt. *Murzinova* et al.¹⁷¹ führen einen Abfall der Fließspannung bei der Warmumformung von α -Titan auf eine durch den interstitiell gelösten Wasserstoff erhöhte Versetzungsmobilität im hdp α -MK zurück. Aufgrund der hohen Wasserstofflöslichkeit im Gitter des β -MK ist von einem ausgeprägten Einfluss des interstitiell gelösten Wasserstoffs auf die Rekristallisation in Ti-1023 auszugehen. Im Rahmen der Untersuchungen konnte nicht eingeschätzt werden, ob die globulare α_p -Phase den Rekristallisationsverlauf eher behindert, indem sie die Mobilität der β -Korngrenzen einschränkt oder ob sie zu einem besseren Rekristallisationsergebnis beiträgt, in dem sie die Vergrößerung des Matrixgefüges oder die sekundäre Rekristallisation zu unterdrücken vermag. Das Rekristallisationsverhalten der *near*- β -Titanlegierung wird jedoch grundsätz-

lich von der Kinetik der Phasenumwandlungen $\delta \Rightarrow \beta$ und $\alpha_p \Rightarrow \beta$ bzw. vom Umverteilungsverhalten (Diffusionsgeschwindigkeiten) des Wasserstoffs und des Aluminiums abhängen. Der im β -MK gelöste Wasserstoff kann während der Abkühlung von T_{LG} auf RT die Bildung von α' -Martensit unterdrücken. *Banja*⁷⁵ nennt einen Wert für das Molybdän-äquivalent von 10 Gew.-%, um eine martensitische Umwandlung in Ti-1023 während der Abkühlung aus dem β -Gebiet zu unterbinden. Dieses sollte durch Hinzulegierungen des β -eutektoiden Legierungselementes Wasserstoff leicht möglich sein. Die im *HiRe* ^{β} -Prozess verwirklichte Rekristallisation der β -Phase bietet die bestmögliche Methode zur Festigkeitsoptimierung in Ti-1023 durch Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die festigkeitssteigernde α_s -Phase und der gleichzeitigen Gewährleistung eines feinen β -Korns. Die Nutzung dieses Effekts ist aber an eine zügige Dehydrogenation auf eine unkritische Wasserstoffkonzentration und die Vermeidung von α_{KG} -Phase im weiteren Prozessverlauf gebunden. *Kiese* und *Wagner*²¹³ dokumentieren, dass die fortschreitende Reduktion des α_p -Phasenanteils durch Annäherung von T_{LG} an T_β (s. **Bild 2.16a**) nicht gleichermaßen eine Erhöhung der Dauerfestigkeit bedeuten muss. Als Gründe werden erneut die Vergrößerung der β -Körner sowie die Bildung von α_{KG} -Phase aufgeführt.

- Da die β -Rekristallisation im *HiRe* ^{β} -Prozess empfindlich vom Zyklus der Hydridbildung und -auflösung und damit vom Zusammenspiel der thermohydrogen im Gefüge erzeugten Versetzungen und Leerstellen mit dem interstitiell gelösten Wasserstoff abhängt, ergibt sich ein komplexes und zudem von der Vorgeschichte der β -Titanlegierung abhängiges Zusammenspiel der Hydrogenations- und Lösungsglühparameter mit den hierdurch realisierbaren Gefügemodifikationen. So ist es möglich, dass sich das Rekristallisationsverhalten in Ti-1023 abhängig von c_H durch Variation von T_{LG} im zweiten Prozessschritt noch weiter verbessern lässt. Den Ausführungen von *Macin* und *Christ*^{224–226} ist an dieser Stelle jedoch zu widersprechen, denn nicht die β -Rekristallisation, sondern eine ausreichend hohe Lösungsglühtemperatur T_{LG} gilt als Auslöser für die Destabilisierung der globalen α_p -Phase im THP. Das aus dem zweiten Prozessschritt resultierende Gefüge lässt auf eine fortgeschrittene β -Rekristallisation, ausgehend von β -Korn- und Phasengrenzen, bereits vor der vollständigen Auflösung der globalen α_p -Phase, schließen.
- Die im dritten Schritt (S_3) des *HiRe* ^{β} -Prozesses gewählten Dehydrogenationsparameter stellen eine Kompromisslösung dar, um einerseits ein feines β -Korn und andererseits eine für die mechanischen Eigenschaften unkritische Wasserstoffkonzentration durch die diffu-

sionskontrollierte Vakuumentgasung (s. **Bild 4.25**) zu realisieren. Zur Vermeidung von α_{KG} -Phase wurde die Ofenabkühlung auf Auslagertemperatur durch Einwirkung von Druckluft beschleunigt. Dennoch wurde eine martensitische Umwandlung bei dieser in-situ Prozessführung (s. **Bild 4.58**) nicht nachgewiesen. Im Nachhinein steht in Zweifel, ob die zugunsten eines feinen primär rekristallisierten β -Korns gewählten Dehydrogenationsparameter auch die vollständige Wasserstofffreisetzung sicherstellen konnten.

- Während der Vakuumauslagerung im vierten Prozessschritt (S_4) steht der maximale Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase zur Aushärtung von Ti-1023 zur Verfügung. Gleichzeitig liegt eine im Vergleich zum Ausgangsgefüge vergleichbare β -Korngröße vor. Diese Merkmale kennzeichnen zweifelsohne einen innovativen Gefügezustand, der eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Aussicht stellt, die mittels herkömmlicher Wärmebehandlung (s. **Bild 2.14**) nicht zu erreichen sind.^{28,69} Der maximale Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase führt im ZTU-Diagramm (s. **Bild 3.3**) zu einer Verschiebung der α -Ausscheidungsnahe zu kürzeren Zeiten hin. So ergibt sich im $HiRe^\beta$ -Prozess der maximal ausscheidungsgehärtete Zustand bereits nach nur einstündiger Auslagerung. Jedoch wird die Bildung kontinuierlicher α_{KG} -Säume trotz der niedrigen Auslagertemperatur nicht verhindert. An dieser Stelle des THP kann eine Vorauslagerung im Stabilitätsbereich der ω -Phase (s. **Kapitel 2.6.3**) helfen, indem sie zu einer indirekten und homogeneren Ausscheidung der α_s -Phase während der Endauslagerung beiträgt. Die verbesserte Ausscheidungskinetik der α_s -Phase kann den $HiRe^\beta$ -Prozess durch Reduktion der Prozessdauer dennoch für industrielle Anwendungen attraktiv halten.^{86,87} Die im THP erzielten feinen β -Körner lassen hoffen, dass die entlang der β -Korngrenzen gebildeten α_{KG} -Säume die Duktilität und Ermüdungsfestigkeit von Ti-1023 wenig beeinflussen.^{28,69}
- Das thermohydrogen optimierte Ausscheidungsverhalten der α_s -Phase führt im Zugversuch im Vergleich zum Referenzgefüge zu höheren Festigkeiten. Die Probe bricht jedoch unerwartet im elastischen Bereich der σ - ε -Kurve ohne erkennbare plastische Verformung. Ein derart sprödes Werkstoffverhalten lässt sich nicht alleine mit der Bildung von α_{KG} -Phase erklären. Vielmehr werden verfahrenstechnische Defizite des THP als Ursache in Betracht gezogen. So ist anzunehmen, dass eine 30-minütige Dehydrogenation trotz der hoch gewählten Temperatur ($T_{\text{DH}} = 800^\circ\text{C}$) den Wasserstoff nicht vollständig freisetzt, was zur Vermeidung versprödender Wasserstoffeffekte am Ende eines jeden THP jedoch unbedingt erforderlich ist.²⁻⁴ Dieser wichtige Grundsatz der thermohydrogenen Behand-

lung wurde beim Entwurf des $HiRe^\beta$ -Prozesses womöglich nicht genügend beachtet, so dass eine Optimierung der Dehydrogenationsparameter in Betracht gezogen werden sollte. Die von *Senemmar*¹⁷ an Ti-1023 ($c_H = 6,1 \text{ At.-%}$) durchgeführten Zugversuche ergeben eine nur leichte Duktilitätseinbuße im Vergleich zum technisch ausgelagerten Gefüge. Vielmehr führt die wasserstoffbedingte Destabilisierung der α -Phase zu einer Entfestigung, die im Fall der thermohydrogen behandelten *near*- β -Titanlegierung gerade nicht festgestellt wurde. Hieraus ist abzuleiten, dass die im dritten Schritt des $HiRe^\beta$ -Prozesses durchgeführte Dehydrogenation die Wasserstoffkonzentration auf einen Wert deutlich unterhalb von $6,1 \text{ At.-%}$ reduziert. Hierdurch ergeben sich Zweifel, dass eine Wasserstoffversprödung (z. B. HEDE-Mechanismus, Entstehung von Mikroporen oder Mikrorissen durch dehnungsinduzierte Leestellenbildung) als Ursache für das im Zugversuch beobachtete interkristalline Bruchverhalten in Frage kommt.¹³² Es wird jedoch nicht ausgeschlossen, dass während des $HiRe^\beta$ -Prozesses, bedingt durch die Ausscheidung der δ -Phase, die Bildung von Rissen an Phasengrenzen einsetzt. Auch die Bildung thermisch induzierter Randrisse als Folge eines zu schroffen Abkühlens nach den ersten beiden Prozessschritten ist durchaus möglich. *Eylon et al.*¹⁸² betonen die mit steigender Wasserstoffkonzentration wachsende Gefahr der Randrissbildung durch zu rasches Abkühlen von hohen Temperaturen. Im Fall des $HiRe^\beta$ -Prozesses gilt zum jetzigen Zeitpunkt die Rissbildung an den Probenoberflächen während des Schleifens der hydrogenierten Proben zur Entfernung vorhandener Oxidschichten am wahrscheinlichsten. Einem in diesem Stadium gebildeten Riss bringt der Werkstoff aufgrund der hohen Konzentration des im β -MK gelösten Wasserstoffs einen derart niedrigen Rissausbreitungswiderstand entgegen, dass selbst die Übermaßproben unter Umständen keine ausreichende Prozesssicherheit gewährleisten. Die Ausführungen in **Kapitel 4.1.2** bescheinigen auch der thermohydrogen behandelten und ausgehärteten ($0 \text{ Vol.-% } \alpha_p\text{-Phase}$) *near*- β -Titanlegierung einen nur marginalen Rissausbreitungswiderstand, insbesondere weil die α_{KG} -Phase nicht unterdrückt wird. Somit ist davon auszugehen, dass das im Zugversuch beobachtete Bruchverhalten der thermohydrogen behandelten *near*- β -Titanlegierung entweder direkt (intrinsische Effekte aufgrund einer unzureichenden Dehydrogenation) oder indirekt (Handhabbarkeit der Proben im hydrogenierten Zustand) durch die versprödende Wirkung des hinzulegierten Wasserstoffs verursacht wurde. Einen weiteren Erklärungsansatz liefern *Il'in et al.*¹⁸⁶ mit dem Hinweis auf sich während der Hydrogenation bildende intermetallische Phasen (z. B. $TiFe_2$, $TiCr_2$) durch lokale Anreicherung der β -eutektoiden Legierungselemente. Auch *Zhao et al.*¹⁶⁶ berichten von einer

Anhäufung der β -eutektoiden Legierungselemente in den gebildeten Hydriden und vermuten, dass es nach Auflösung der Hydride lokal zur Bildung solcher spröden intermetallischen Verbindungen im Gefüge kommen kann.

- Der 4-stufige $HiRe^\beta$ -Prozess entspricht in Teilen den in **Kapitel 2.10** aufgeführten klassischen THP-Konzepten.^{2, 123} In Übereinstimmung mit dem von *Niinomi et al.*¹⁷⁷ entwickelten BTH-Verfahren erfolgt die Hydrogenation unterhalb von $T_\beta(H)$. Gleichzeitig nutzt der $HiRe^\beta$ -Prozess die während der Hydrogenation einsetzende Hydridbildung zur Gefügeoptimierung. Mit der im modifizierten β -Gebiet durchgeführten Lösungsglühung und der nachfolgenden Dehydrogenation übernimmt der THP Teile des von *Levin et al.*^{180, 181} vorgestellten β Q-HDH-Verfahrens. Eine alternative Bezeichnung des $HiRe^\beta$ -Prozesses in Anlehnung an die von *Lohse*¹⁹⁶ verwendete Nomenklatur ist nicht möglich, da eine isotherme Überführung des Werkstoffs in das β -Gebiet während der Hydrogenation ebenso wie die isotherme Überführung aus selbigem hinaus während der Dehydrogenation nicht stattfindet. Vielmehr wird auf eine rasche Wasserstofffreisetzung bei hoher Temperatur gesetzt.
- Der grundlegendste Unterschied des $HiRe^\beta$ -Prozesses zu der von *Lohse*¹⁹⁶ ausgearbeiteten sTHP-out-Variante liegt in der Nutzung wasserstoffinduzierter Phasen. Dies bedeutet gleichzeitig jedoch auch die Realisierung der zur Hydridbildung erforderlichen hohen Wasserstoffkonzentrationen und höhere Ansprüche an die Prozesstechnologie (z. B. Beschichten der Proben, Einsatz von Getter-Materialien). Die Komplexität des thermohydrogenen Prozesses zeigt sich u. a. auch darin, dass alleine die Abkühlraten darüber entscheiden können, ob in den hydrogenierten Proben Rissbildung einsetzt oder nicht.
- Wie bei einem Teil der von *Senkov und Froes et al.*^{2, 123} vorgestellten THP-Ansätze führen die mit der Bildung und Auflösung von Hydriden verbundenen Wasserstoffeffekte zu innovativen Gefügeständen, die bei weiterer Optimierung der Prozessparameter eine Verbesserung der quasi-statischen und der zyklischen Festigkeitseigenschaften in der *near*- β -Titanlegierung in Aussicht stellen. Die bei der Hydridbildung $\beta \Rightarrow \beta + \delta$ zwischen Matrix und Ausscheidung auftretende Gitterfehlpassung, die durch den interstitiell gelösten Wasserstoff hervorgerufene Verfestigung bzw. Entfestigung des α - bzw. β -MK und die mit den thermohydrogen hervorgerufenen Phasenumwandlungsreaktionen verbundenen Volumeneffekte lösen in der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 eine Rekristallisation des Matrixgefüges aus und stellen gleichzeitig den maximalen Ausscheidungsdruck für die α_S -Phase bereit. Bei Verhinderung der α_{KG} -Phase gilt dies als der optimale Gefügestand

zur Steigerung der Festigkeit sowie zur Erhöhung des Werkstoffwiderstandes gegen die Initiierung von Ermüdungsrissen.

- Das frühzeitige Versagen der nach dem *HiRe*^β-Verfahren behandelten Proben der *near*-β-Titanlegierung Ti-1023 legt die Vermutung einer fehlerhaften Prozessführung bzw. nicht optimal gewählter Prozessparameter nahe. Mit Blick auf vorhandene Materialressourcen und weitere in Planung stehende Forschungsvorhaben wurde deshalb von der Durchführung der Ermüdungs- und Rissausbreitungsversuche abgesehen. Diese sollen Gegenstand weiterführender Forschungsbemühungen auf dem Gebiet der thermohydrogenen Behandlung der *near*-β-Titanlegierung Ti-1023 sein, auch wenn bereits an dieser Stelle abzusehen ist, dass selbst nach optimaler Anpassung der THP-Parameter eine Verbesserung des Rissausbreitungsverhaltens (Einfluss der globularen α_p -Phase) im Vergleich zum technischen Wärmebehandlungszustand vom *HiRe*^β-Konzept nicht erwartet werden darf. Eine Erhöhung der Dauerfestigkeit bei weiterer Anhebung der Streckgrenze ist auf Basis des THP aus metallphysikalischer Sicht jedoch durchaus realisierbar. Es bleibt sogar die Frage, ob das im Rahmen der vorliegenden Arbeit in der *near*-β-Titanlegierung thermohydrogen erzeugte Gefüge dem Referenzgefüge hinsichtlich seiner zyklischen Festigkeit nicht bereits überlegen ist, insofern die Bildung prozessinduzierter Risse (thermisch und/oder mechanisch) innerhalb der für den THP verwendeten Proben vermieden werden kann. Das realisierte feine β-Korn deutet trotz einer an den β-Korngrenzen gebildeten α_{KG} -Phase auf eine verzögerte interkristalline Rissbildung hin. Eine Rissinitiierung, wie sie im Referenzgefüge durch Lokalisierung der monotonen und zyklischen plastischen Verformung innerhalb der weichen globularen α_p -Phase auftritt, kann für das thermohydrogen behandelte Gefüge jedenfalls ausgeschlossen werden.

5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Im Forschungsvorhaben wurden die Möglichkeiten zur Optimierung der quasi-statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften metastabiler β -Titanlegierungen durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement untersucht. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse flossen in die Gestaltung thermohydrogener Prozesse (THP) für die hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-38644 und die hochfeste *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 ein. Das Hauptaugenmerk galt der Ausnutzung des Wasserstoffeinflusses auf die stabilen und metastabilen Phasen, die Kinetik der Phasenumwandlungsreaktionen und die Verteilung der Legierungselemente sowie weiterer intrinsischer Effekte zur Realisierung innovativer Gefüge, die außerhalb der Reichweite konventioneller Wärmebehandlungsmaßnahmen liegen.

Zu Projektbeginn sollte der in **Bild 5.1** dargestellte klassische 3-stufige thermohydrogene Prozess die stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs auf die krz β -Phase des Titans zur Absenkung der Lösungsglüh­temperatur in den Vordergrund stellen.

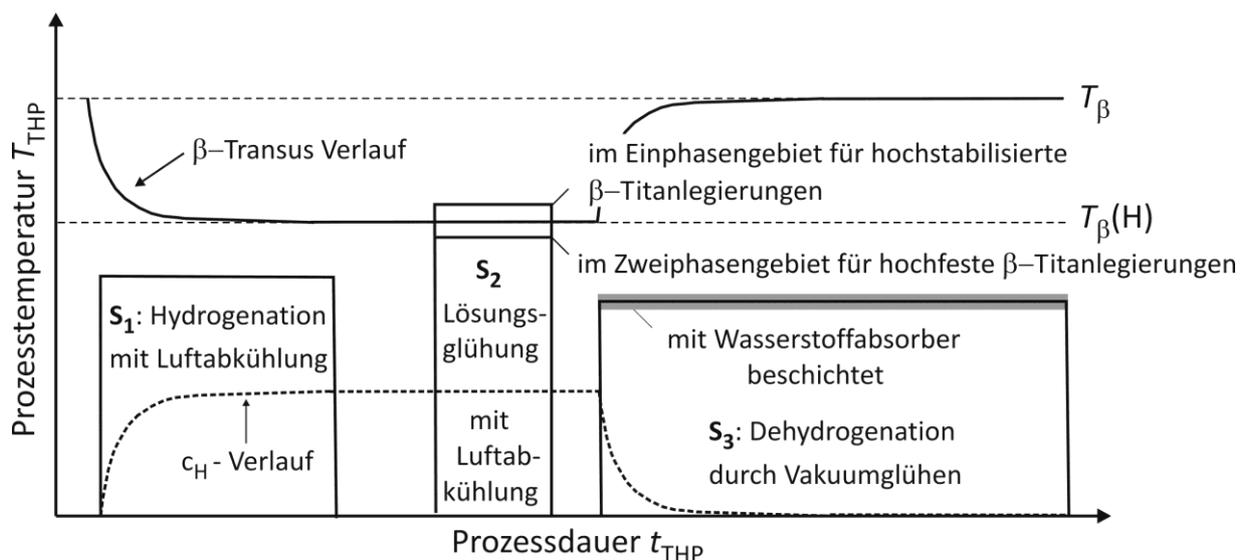


Bild 5.1: Schematische Darstellung des zu Projektbeginn geplanten 3-Stufen-THP

Der erste Schritt (S_1) des THP sieht eine Sub-Transus-Hydrogenation ($T_1 = T_{\text{Hyd}} < T_{\beta}(\text{H})$) unter Ausnutzung des *Sievertsschen* Gesetzes vor. Hierdurch bietet sich im zweiten Prozessschritt (S_2) die Möglichkeit einer Lösungsglühung an Luft ($c_{\text{H}} \approx \text{konst.}$) bei stark abgesenkter Temperatur ober- bzw. unterhalb von $T_{\beta}(\text{H})$. Im Fall hochstabilisierter β -Titanlegierungen, die gemäß **Bild 2.13** gewöhnlich im β -Gebiet lösungsgeglüht werden, ergibt sich das Potential des THP gemäß der *Hall-Petch-Beziehung*^{35,36} über einen Vergleich der nach dem Lö-

sungsglügen erzielten β -Korngrößen. Bei den technisch im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet lösungsgeglühten hochfesten *near*- β -Titanlegierungen (s. **Bild 2.14**) ermöglicht die Absenkung des β -Transus ein Lösungsglügen derart knapp unterhalb von $T_{\beta}(H)$, dass eine Erhöhung von Streckgrenze und Dauerfestigkeit durch Minimierung des globularen α_p -Phasenanteils bei gleichbleibender β -Korngröße erzielt wird (s. auch **Bild 2.16a**). Durch die rasche Luftabkühlung auf RT sollte die Bildung von α_{KG} -Phase vermeidbar sein. Das Potential des THP ergibt sich im Fall von hochfesten β -Titanlegierungen über einen gesteigerten Ausscheidungsdruck für die festigkeitssteigernde α_s -Phase während der Vakuumauslagerung im dritten Prozessschritt, falls eine rasche Wasserstofffreisetzung (isothermes Abkühlen) gelingt. Für die Dehydrogenation im Bereich der Auslagertemperaturen ($400^{\circ}\text{C} \leq T_A \leq 600^{\circ}\text{C}$) wird an dieser Stelle ein Beschichten der Titansubstrate mit einem Wasserstoffabsorber empfohlen (s. **Kapitel 4.2.3**), um der inhibierenden Wirkung stabiler Titanoxidschichten auf die Wasserstofffreisetzung entgegenzuwirken. Eine zu träge Wasserstofffreisetzung führt zur Bildung von α_s -Lamellen. Solche von *Lohse*¹⁹⁶ bereits beobachteten diffusionsbedingten Gefügegradienten bedeuten im Vergleich zum Referenzgefüge keinen Festigkeitsgewinn. Resümierend zielt der klassische 3-Stufen-THP nach **Bild 5.1** bei den hochstabilisierten β -Titanlegierungen auf verbesserte Festigkeitseigenschaften durch Optimierung der β -Feinkornhärtung und bei den hochfesten β -Titanlegierungen auf eine optimierte α_s -Ausscheidungshärtung ab.

Die von *Lohse*¹⁹⁶ für die beiden β -Titanlegierungen LCB® (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al) und Ti-1023 entwickelten thermohydrogenen Prozessvarianten sTHP-in/out und sTHP-out entstehen durch Kopplung der Dehydrogenation an die Lösungsglühung, um so eine Beeinträchtigung der Wasserstofffreisetzung durch vorhandene Titanoberflächenoxide zu umgehen. Ein Beschichten der Titansubstrate ist aufgrund der Verschiebung der Prozesstemperaturen über die Stabilitätsgrenze der Titanoberflächenpassivierung hinaus nicht erforderlich. Die **Bilder 5.2a** und **b** veranschaulichen, dass die von *Lohse*¹⁹⁶ gewählten THP-Bezeichnungen darauf hinweisen, wie oft $T_{\beta}(H)$ im Prozessverlauf isotherm überschritten wird. Die Bezeichnung sTHP (*short-term-THP*) soll eine mit dem Zusammenlegen von Lösungsglühung und Dehydrogenation verbundene Verkürzung der in **Bild 5.1** dargestellten 3-Stufen-Strategie zum Ausdruck bringen. Da die hochstabilisierte β -Titanlegierung LCB® trotz eines hohen Molybdänäquivalents technisch im Zweiphasengebiet lösungsgeglüht wird, muss der sTHP-in/out zu einer Vergrößerung der β -Körner während der Lösungsglühung oberhalb der abgesenkten Phasenübergangstemperatur im Vergleich zum Referenzgefüge führen.^{227, 228}

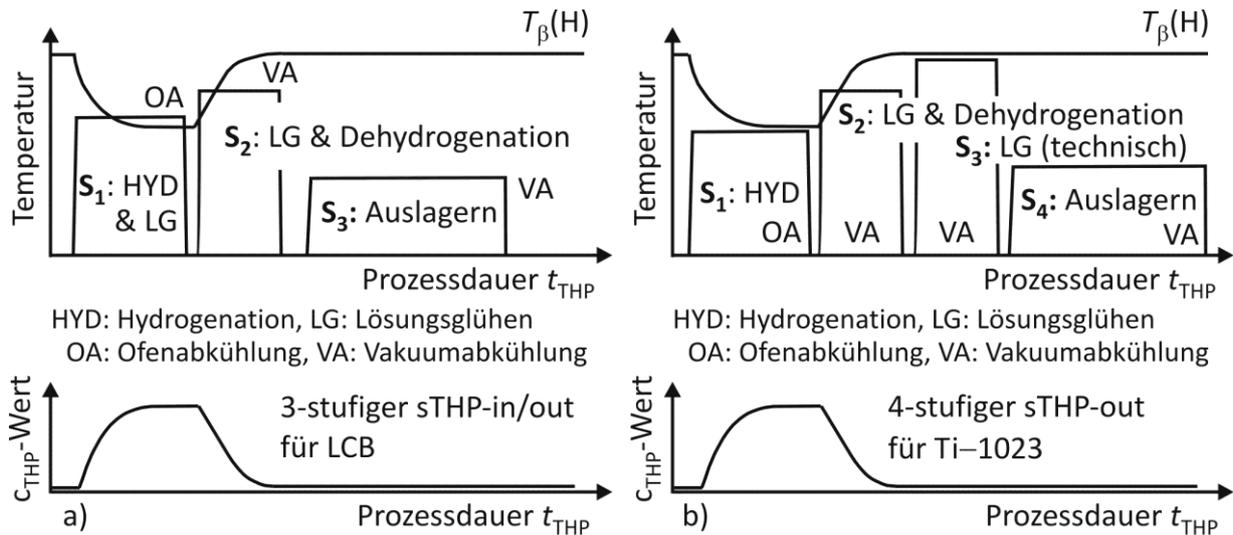


Bild 5.2: THP-Modifikationen nach *Lohse*¹⁹⁶: a) 3-stufiger sTHP-in/out im Fall von LCB® und b) 4-stufiger sTHP-out im Fall der *near-β*-Titanlegierung Ti-1023

Die während der Dehydrogenation gebildete α_{KG} -Phase reduziert den Ausscheidungsdruck für die festigkeitssteigernde α_s -Phase während der Auslagerung. Die aufgeführten Effekte führen zu einer Einbuße an monotoner und zyklischer Festigkeit im Fall von LCB®. Beim sTHP-out vollzieht sich die Hydrogenation der *near-β*-Titanlegierung Ti-1023 gemäß **Bild 5.2b** vollständig im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet, sodass eine Vergrößerung der β -Körner vermieden wird. Eine Optimierung der Ausscheidungshärtung soll im zweiten Prozessschritt über einen erhöhten Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase erfolgen, wobei die Kopplung von Lösungsglühen und Dehydrogenation den Werkstoff vom β -Gebiet langsam zurück in das Zweiphasengebiet überführt. Eine zu träge Wasserstofffreisetzung im zweiten Prozessschritt lässt die *near-β*-Titanlegierung lange knapp unterhalb von $T_{\beta}(H)$ verweilen, sodass sich ausgeprägte α_{KG} -Säume und grobe α -Lamellen ausbilden, die im Vergleich zum Referenzgefüge nicht zu einer Festigkeitssteigerung beitragen. Dem sTHP-out werden komplementäre Prozessschritte hinzugefügt, wodurch die thermohydrogen erzielten Gefügemodifikationen annulliert werden, sodass die am Prozessende verzeichnete Zunahme der monotonen Festigkeit nicht auf die erzielten extrinsischen Wasserstoffeffekte zurückgeführt werden kann. *Christ* und *Lohse*²²⁹ erklären den in Ti-1023 auftretenden Abfall der Ermüdungsfestigkeit ebenfalls mit den während der Dehydrogenation gebildeten α -Lamellen. Abhängig von der aus dem zweiten Prozessschritt des sTHP-out resultierenden β -Korngröße ist jedoch auch eine frühzeitige Rissini-

tiierung entlang der gebildeten α_{KG} -Säume möglich. All diese Gründe gaben Anlass, von einer Weiterverfolgung der THP-Konzepte sTHP-in/out und sTHP-out abzusehen.

Vielmehr wurde gleich zu Beginn des in dieser Arbeit beschriebenen Forschungsvorhabens die Werkstoffauswahl neu überdacht. Mit Ti-38644 wurde der thermohydrogenen Behandlung eine hochstabilisierte β -Titanlegierung zugrunde gelegt, die auch technisch im β -Gebiet lösungsgeglüht wird.¹⁹⁰ Gleichzeitig wurden die Arbeiten an der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 fortgesetzt, die gewöhnlich unterhalb von T_{β} lösungsgeglüht wird.¹⁹¹ Auf diese Weise sollte die β -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs ein feines β -Korn in Ti-38644 während der Lösungsglühung und einen erhöhten Ausscheidungsdruck für die α_{s} -Phase in Ti-1023 während der Auslagerung im Vergleich zu den technischen Wärmebehandlungszuständen ermöglichen. Mit Blick auf die in **Kapitel 4.1** gewonnenen Erkenntnisse zum Gefügeeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen wurde dennoch von einer Umsetzung des klassischen 3-Stufen-THP gemäß **Bild 5.1** abgesehen. Es war vorauszusehen, dass die mit diesem zu erzielenden extrinsischen Wasserstoffeffekte nicht zu einer Verbesserung der quasi-statischen und dynamischen Festigkeit beitragen werden.

5.1 Ableitung von THP-Konzepten für metastabile β -Titanlegierungen

Im Fall von Ti-38644 wurde die Bedeutung der ausscheidungsfreien Bereiche und der an den β -Korngrenzen gebildeten α_{KG} -Säume für den Widerstand der Legierung gegen die Bildung von Ermüdungsrissen erkannt. So liegt eine Erhöhung der Dauerfestigkeit der hochstabilisierten β -Titanlegierung bei vergleichbarer Streckgrenze außerhalb der Möglichkeiten, die der klassische 3-Stufen-THP bietet.^{28, 69} Einem Vorschlag von *Wagner* und *Gregory*⁷⁸ folgend, führt eine aufwendige Duplex-Auslagerung zu einem Gefüge frei von ausscheidungsfreien Bereichen. Auch die α_{KG} -Phase wird deutlich reduziert. Die Komplexität dieser modifizierten Wärmebehandlung ergibt sich aus der sensiblen Abhängigkeit der Lösungsglüh- und Vor- auslagerparameter von der Prozesshistorie der hochstabilisierten β -Titanlegierung.^{209, 230}

Bei Ti-1023 ergeben die Untersuchungen einen Abfall des ΔK_{th} -Wertes mit zunehmender Aushärtung und sinkendem Volumenanteil an α_{p} -Phase. Genau dies bewirkt jedoch der in **Bild 5.1** dargestellte 3-stufige THP, sodass bei der *near*- β -Titanlegierung frühzeitig der Entschluss folgte, den Widerstand gegen die Ermüdungsrissinitiierung unter Einbußen beim Rissausbreitungswiderstand durch thermohydrogene Behandlung zu erhöhen. Mit Blick auf **Bild 2.16a** wurde befürchtet, dass ein Lösungsglühen knapp unterhalb des modifizierten β -

Transus im zweiten THP-Schritt nur sehr begrenzt zu einer Optimierung der Dauerfestigkeit beiträgt.^{28, 213} Weitere Untersuchungen ergeben zudem ein Maximum der Streckgrenze für den β -geglühten und ausgelagerten Zustand. Ein solcher ließe sich im zweiten Prozessschritt durch Überschreiten von $T_{\beta}(H)$ realisieren. Jedoch wäre trotz einer deutlich abgesenkten Lösungsglüh-temperatur mit einer nachteiligen β -Kornvergrößerung zu rechnen. Durch rasche Abkühlung von T_{LG} auf RT und eine zügige Wasserstofffreisetzung während der abschließen- den Vakuumauslagerung ließe sich die α_{KG} -Phase minimieren und die festigkeitssteigernde α_S -Phase maximieren, was eine Erhöhung der monotonen und zyklischen Festigkeit in Aus- sicht stellt. Die Bildung von α_{KG} -Phase bedeutet nicht nur einen Duktilitätsverlust, sondern auch die Reduktion der Ermüdungslebensdauer ohne Beeinträchtigung der makroskopischen Dehngrenze, insbesondere wenn es zur Vergrößerung des Matrixgefüges kommt.^{28, 69} Deshalb kommt eine Lösungsglü- hung oberhalb von T_{β} für technische Anwendungen der hochfesten β -Titanlegierung nicht in Frage. Für die thermohydrogene Behandlung bedeutet dies, dass die maximal mögliche Absenkung der Phasenübergangstemperatur $T_{\beta}(H)$ mit Blick auf eine Er- höhung von $R_{p0,2}$ und die Vermeidung von α_{KG} -Phase grundsätzlich anzustreben ist. Die da- mit verbundenen niedrigen Auslagertemperaturen würden im dritten THP-Schritt jedoch un- weigerlich zu einer trägen Wasserstofffreisetzung und die Nähe der Auslager- zur Lösungs- glüh-temperatur zur Bildung von α_{KG} -Phase während der Dehydrogenation führen. Es war somit abzusehen, dass eine Verbesserung der quasi-statischen und zyklischen Festigkeit der *near- β* -Titanlegierung durch den 3-Stufen-THP nach **Bild 5.1** nicht zu erreichen ist.

Mit Blick auf die in **Kapitel 2.10** vorgestellten THP-Konzepte sollte eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften metastabiler β -Titanlegierungen vielmehr durch Ausnutzung der mit der Hydridbildung realisierbaren extrinsischen und intrinsischen Effekte ermöglicht wer- den. Die zentrale Bedeutung von Hydriden zur Erzeugung feinkörniger Gefüge durch thermo- hydrogene Behandlung wird in der Literatur am Beispiel zweiphasiger Titanlegierungen aus- führlich beschrieben.^{2, 123} Die im α -MK erzeugten Verformungszustände werden mit denen kaltumgeformter Gefüge verglichen. Dies führte zu dem Entschluss, die mit der Bildung von Hydriden im β -MK verbundenen intrinsischen Effekte zur Gefügemodifikation auch in β -Titanlegierungen ausnutzen zu wollen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Wasser- stoffeinfluss auf die Phasenstabilität (s. **Kapitel 4.3**) ergeben, dass sich trotz der hohen Was- serstofflöslichkeit im β -MK (s. **Kapitel 4.2.3**) ein beachtlicher Anteil an Hydriden in den

beiden β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 realisieren lässt. Die von Froes et al.¹²³ zur thermohydrogenen Behandlung vorausgesetzte Reversibilität der Metall-Wasserstoff-Reaktion wird für die Hydridbildung in den beiden genannten β -Titanlegierungssystemen bestätigt. Die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement setzt dabei wesentliche Bestandteile der in der Literatur vorgestellten THP-Konzepte um.^{2, 123, 162 – 172}

5.1.1 THP-Ansätze für hochstabilisierte β -Titanlegierung Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

Die thermohydrogene Behandlung der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 beruht auf der hydridinduzierten Versetzungsakkumulation im β -MK und der hiermit verbundenen Erhöhung der Gibbs'schen freien Enthalpie. Das in Bild 4.50 dargestellte 5-stufige *Hi-Read*-Verfahren (*Hydride-induced Rearrangement of Dislocations*) führt zu einer optimierten Ausscheidung der α_s -Phase im vollständig rekristallisierten β -Gefüge. Im Vergleich zum Referenzgefüge (s. Kapitel 4.1.1) manifestiert sich dieses in deutlich feineren α_s -Nadeln. Während Bild 5.3a die Homogenität der α_s -Ausscheidungen verdeutlicht, zeigt Bild 5.3b, dass die Größe der ausgeschiedenen α_s -Nadeln sich deutlich im Sub- μm -Bereich bewegt. Ausscheidungsfreie Bereiche und entlang der β -Korngrenzen gebildete α_{KG} -Säume sind nicht nachzuweisen. Zudem benötigt der THP im Vergleich zur indirekten Ausscheidung der α -Phase ($\beta + \beta' \Rightarrow \beta + \beta' + \alpha$) weniger Zeit dank einer besseren Kinetik der Hydridbildung.

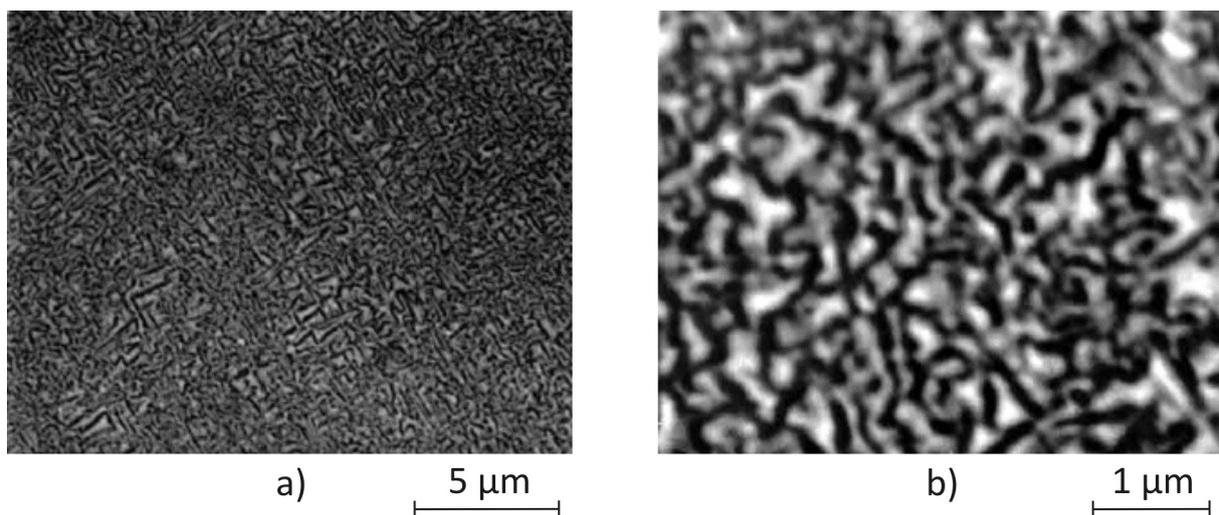


Bild 5.3: a) Homogene Verteilung der α_s -Phase im thermohydrogen behandelten Gefüge von Ti-38644, b) Größe der gebildeten α_s -Nadeln ist deutlich kleiner als 1 μm

Die Prozesshistorie nimmt hierbei nur insofern Einfluss, als dass die Hydridbildung im rekristallisierten β -Gefüge durch die ausgeschiedenen Silizide und die hierdurch hervorgerufene Gitterverzerrung forciert wird. Bei der Namensfindung für den THP wurde zu dem von *Frank Read* beschriebenen Mechanismus der Versetzungsneubildung und der hierdurch im Mischkristall hervorgerufenen Behinderung des Versetzungsgleitens Bezug genommen. Indem das *Hi-Read*-Verfahren auf eine optimierte Ausscheidungshärtung abzielt, wurde der Empfehlung von *Ferrero et al.*⁸⁴, nach der zur Erhöhung der Ermüdungslebensdauer ein feines β -Korn zu wahren ist, nicht gefolgt. Durch Rekristallisation des β -Gefüges und durch Aushärtung bei einer Temperatur, die der Endauslagertemperatur der Referenzwärmebehandlung entspricht, lassen sich die erzielten Eigenschaftsverbesserungen exklusiv auf das thermohydrogen optimierte Ausscheidungsverhalten der α -Phase zurückführen. Wie bei dem von *Smickley* und *Dardi*¹⁷⁹ vorgestellten CST-Verfahren oder dem von *Eylon et al.*¹⁸² beschriebenen HTH-Verfahren nutzt auch der *Hi-Read*-Prozess die Verhältnisse im β -MK bei der Wasserstoffaufnahme ($T_{\text{Hyd}} > T_{\beta}(\text{H})$). Mit steigendem c_{H} -Wert folgt der THP im zweiten Schritt dem von *Lohse*¹⁹⁶ bei LCB® praktizierten sTHP-in, auch wenn bei Ti-38644 das reine β -Gefüge hydrogeniert wird. Im Phasendiagramm beginnt die Hydrogenation im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet. Nach **Bild 4.48** erfolgt durch *Sievertssche* Wasserstoffaufnahme ein zügiges Überschreiten von T_{β} und die Verlagerung des Phasengleichgewichts über den eutektoiden Punkt hinweg direkt an die Phasengrenze $\beta/\beta+\lambda$. Das Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze (S_3) führt zur Hydridbildung, wobei die Lage des Punktes D im Zustandsdiagramm den Volumenanteil an im β -MK ausgeschiedenen Hydriden bestimmt. Unabhängig von der Auslagertemperatur wird im *Hi-Read*-Verfahren eine homogene Hydridverteilung im β -Gefüge verwirklicht. Da ein Großteil des Wasserstoffs als Hydrid vorliegt, wird der umgebende β -MK lokal α -stabilisiert. Das im Umfeld der Hydride erzeugte Ungleichgewichtsgefüge erzeugt im Vergleich zur β -Matrix einen erhöhten Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase (s. **Bilder 5.4a** und **b**).

Wie von *Rahim et al.*¹⁴⁹ für die $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierung Ti-64 mit $c_{\text{H}} > 15 \text{ At.-%}$ dokumentiert, erfolgt die Hydridbildung auch bei Ti-38644 bei mehr als 12 At.-% Wasserstoff unter und oberhalb von T_{eut} . Die Reversibilität der Hydridbildungsreaktion führt nach Vakuumentgasung erneut zu einem einphasigen β -Gefüge. Wichtig hierbei ist die Wahl einer niedrigen Dehydrogenationstemperatur, um die mit der Hydridbildung im β -MK erzeugte Fehlstellendichte (Ungleichgewichtsgefüge) soweit wie möglich zu erhalten. Die gleichmäßige Ausscheidung einer im Vergleich zur Duplex-Auslagerung deutlich feineren α -Phase während

der Auslagerung wird auf die im vierten Prozessschritt konservierte Fehlstellendichte zurückgeführt. Somit basiert die Optimierung des α -Ausscheidungsverhaltens beim *Hi-Read*-Verfahren auf der mit der Hydridbildung im β -MK einhergehenden Versetzungsneubildung und auf der mit der Hydridauflösung assoziierten Bildung von Leerstellen.

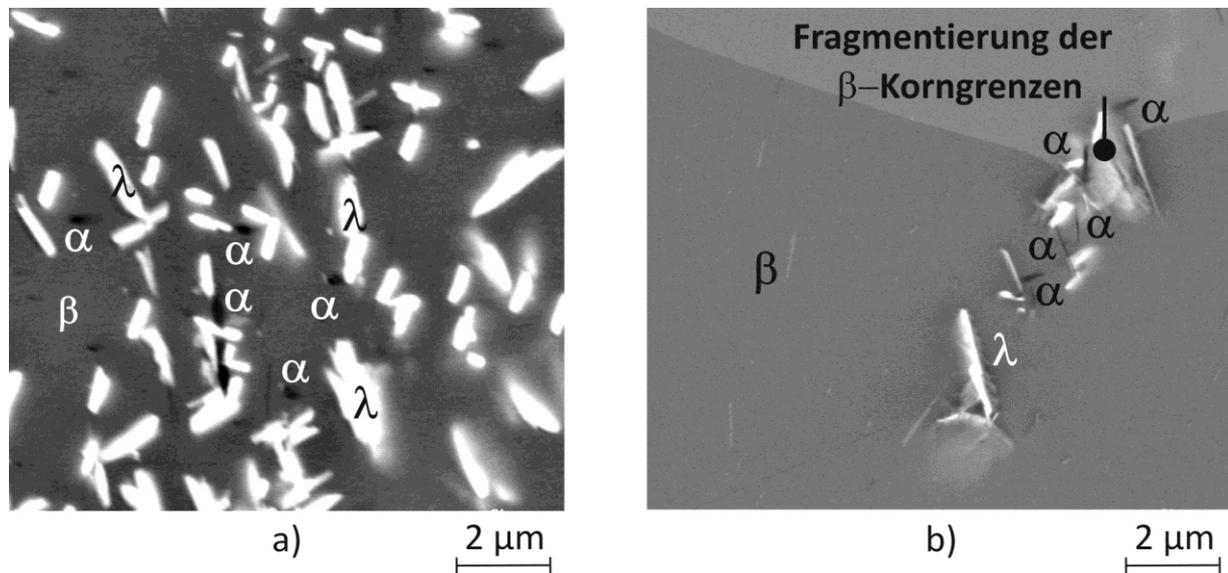


Bild 5.4: a) Eutektoide Umwandlung der β -Phase in Ti-38644 nach Hydrogenation und Unterschreiten von T_{eut} , b) Ausscheidung der α -Phase nahe der Hydride oberhalb von T_{eut}

Bei der Duplex-Auslagerung wird die homogene Verteilung der α -Phase durch indirekte Ausscheidung ausgehend von der metastabilen β -Phase hervorgerufen. *Wagner* und *Gregory*⁷⁸ dokumentieren eine unabhängig von der Lösungsglühtemperatur bevorzugte Ausscheidung von α -Phase an ehemaligen β -Korngrenzen bzw. an im β -MK vorhandenen Subkorn- grenzen in technisch wärmebehandeltem Beta-CTM (s. **Bild 2.13**). Der THP bietet gegenüber der technischen Wärmebehandlung und der Duplex-Auslagerung den Vorteil, dass der Grad an Gitterunordnung (Fehlstellendichte), welcher das Ausscheidungsverhalten der α -Phase bestimmt, unmittelbar über das Volumen und die Verteilung der thermohydrogen im β -MK erzeugten Hydride zu steuern ist. Bestenfalls ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Ausscheidungsverhalten der Hydride und der α -Phase in der Art, dass sich letztere umso dichter und feiner ausscheidet, je mehr Hydride im dritten THP-Schritt gebildet werden. Die im Vergleich zur β' -Ausscheidung verbesserte Kinetik der Hydridbildung zeigt sich im dritten Schritt des *Hi-Read*-Prozesses (S_3) in einer Auslagerzeit von nur 2 h im Vergleich zu einer 12-stündigen Vorauslagerung bei der Duplex-Auslagerung.

Bei richtiger Interpretation der im *Hi-Read*-Verfahren erzielten Wasserstoffeffekte bietet jeder einzelne Prozessschritt des aktuellen THP genügend Potential für Modifikationen, die eine weitere Erhöhung von Streckgrenze und Dauerfestigkeit in Ti-38644 in Aussicht stellen. Da die Hydridbildung über die Wasserstoffkonzentration einerseits (S_2) und die Auslagerparameter unterhalb der Phasengrenze $\beta/\beta + \lambda$ andererseits (S_3) gesteuert wird, sollte eine homogene Hydridverteilung auch nach technischer Lösungsglühung im nicht rekristallisierten β -Gefüge möglich sein. Höchste monotone Festigkeiten bei einer gleichzeitig guten Dauerfestigkeit könnten über die Realisierung eines feinen β -Korns durch direkte Hydrogenation des β -umgeformten Gefüges erzielt werden, wenn die Bildung von α_{KG} -Phase vermieden wird. Durch Einsparung des ersten Prozessschrittes ergäbe sich im *Hi-Read*-Verfahren eine geringfügige Reduktion der Prozessdauer, die aber die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht. Als wichtigste Voraussetzung für die optimale Ausscheidung der α -Phase soll jedoch nochmals die homogene Erzeugung von Hydriden im β -MK genannt werden. Zur Erhöhung der Fehlstellendichte können auch die von *Ilyin et al.*¹⁸⁵ vorgestellten zyklischen thermohydrogenen Konzepte beitragen, falls die Thermozyklen die Umwandlungsreaktion $\beta \Leftrightarrow \beta + \lambda$ oder die eutektoide Umwandlungsreaktion der β -Phase $\beta \Leftrightarrow \beta + \lambda + \alpha$ betreffen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass ein Unterschreiten von T_{eut} im dritten Prozessschritt zur Koexistenz von α -, β - und λ -Phase führt (s. **Bild 5.4a**). Ein hoher Volumenanteil an Hydriden lässt sich nachweislich auch durch zeitabhängige Hydrogenation bei einer niedrigen Hydrogenationstemperatur realisieren. Die **Bilder 5.5a** und **b** zeigen eine hohe Ausscheidungsichte in Ti-38644-1,1H nach Hydrogenation bei $T_{Hyd} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

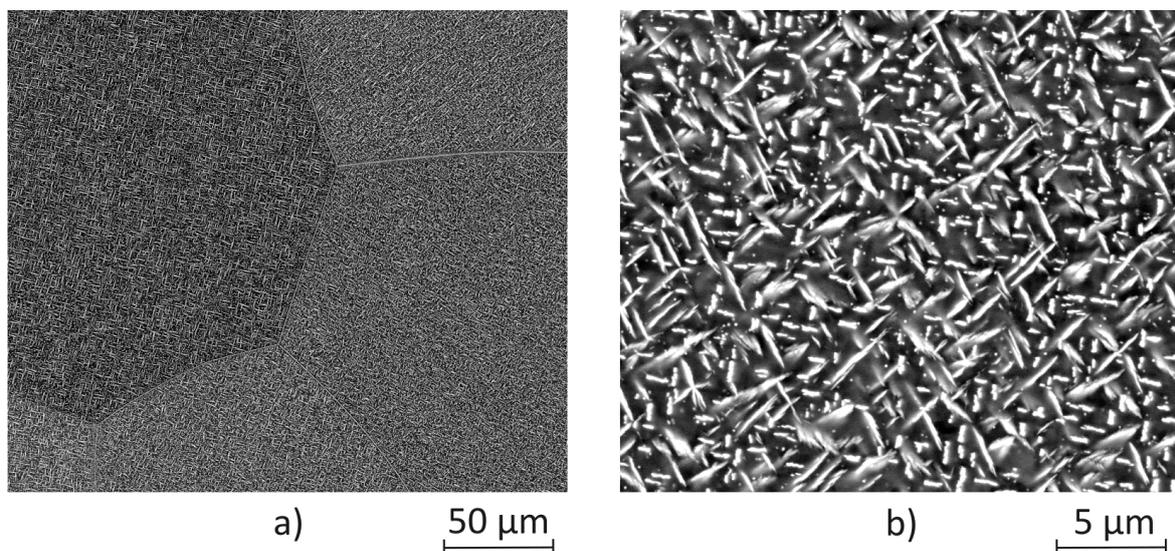


Bild 5.5a und **b**: Homogene Hydridbildung in Ti-38644-1,1H ($T_{Hyd} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{Hyd} = 12 \text{ h}$)

Die **Bilder 5.6a** und **b** belegen, dass der durch Hydridbildung im β -MK erzeugte Unordnungszustand lokal ausreicht, um eine Rekristallisation des β -Gefüges in Ti-38644 auszulösen, obwohl die Voraussetzungen hierzu gemäß **Kapitel 2.4.3** (β -Korngröße, Umformgrad, Fehlstellendichte) als eher ungünstig eingestuft werden. Inwieweit die in **Bild 5.4b** dargestellte β -Fragmentierung am Rekristallisationsprozess beteiligt ist, ist nicht zu bewerten.

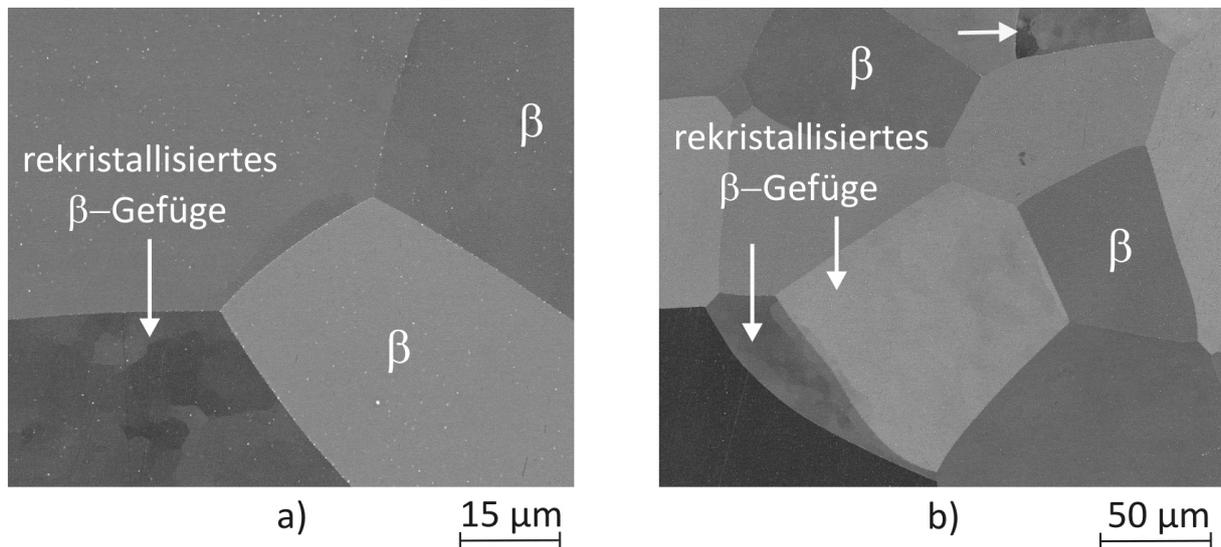


Bild 5.6a und **b**: Gefüge in Ti-38644-1,1H: In einzelnen Bereichen setzt Rekristallisation der β -Körner nach Bildung und Auflösung der Hydride ein.

Scheinbar lassen sich durch einmalige Hydridbildung und -auflösung und die hierdurch im Kristallgitter hervorgerufenen Verformungen die Voraussetzungen zur Rekristallisation der β -Phase schaffen. Dies erscheint insbesondere vor dem Hintergrund bemerkenswert, als dass das in den **Bildern 5.6a** und **b** dargestellte Matrixgefüge bereits im ersten Schritt des *Hi-Read*-Verfahrens (s. **Bild 4.50**) vollständig rekristallisiert wurde. Wie in dem **Kapitel 2.4.3** ausgeführt, kann ein Rekristallisationsprozess nach jedem Umformvorgang erneut erfolgen. Während des thermohydrogenen Prozesses führt die hohe Wasserstoffkonzentration von 1,1 Gew.-% jedoch leicht zur Bildung von Rissen innerhalb der Proben. Diese gilt es, durch eine weitere Prozessoptimierung zu vermeiden, da bei direkter Wasserstoffbeaufschlagung auf $c_H = 1,1 \text{ Gew.-%}$ im ersten Schritt des THP und einer sich anschließenden Pendelglühung um die Phasengrenze $\beta/\beta + \lambda$ eine vollständige Rekristallisation des β -Gefüges mit signifikant reduzierter Matrixkorngröße auch in Ti-38644 durchaus gelingen könnte. Solch ein thermohydrogener Prozess würde zusätzlich zur Optimierung des Ausscheidungsverhaltens für die α_s -Phase (*Hi-Read*-Verfahren) über eine optimierte Feinkornhärtung zu

einer weiteren Verbesserung der quasi-statischen und zyklischen Festigkeit beitragen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass ein feines β -Korn aufgrund einer höheren Versetzungsdichte die Hydridbildung und die Ausscheidung der α_s -Phase positiv beeinflusst. **Bild 5.7** fasst die ausgehend vom *Hi-Read*-Verfahren zur thermohydrogenen Behandlung hochstabilisierter β -Titanlegierungen formulierten Optimierungsansätze zusammen.

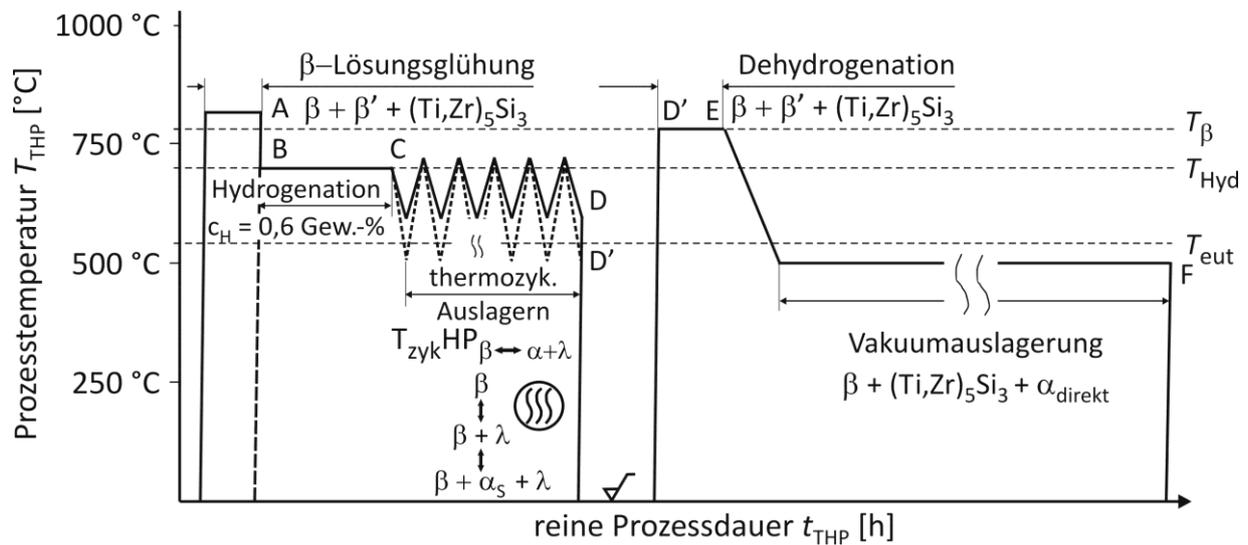


Bild 5.7: THP-Perspektive für hochstabilisierte β -Titanlegierungen (z. B. Ti-38644)

5.1.2 THP-Ansätze für hochfeste β -Titanlegierung Ti-10V-2Fe-3Al

Die chemische Zusammensetzung der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 liegt deutlich näher an der im Zuge der THP-Entwicklung bereits umfangreich untersuchten ($\alpha+\beta$)-Titanlegierung Ti-64.^{155–158} Das Vorhandensein der α_p -Phase eröffnet im Vergleich zu Ti-38644 auch mehr Möglichkeiten zur Gefügemodifikation durch thermomechanische oder thermohydrogene Prozesse.^{28, 69} Der Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der β -Phase in Ti-64 und Ti-1023 ist ebenfalls vergleichbar (s. **Bild 2.21a** und **Bild 4.47**). Bei beiden Titanlegierungen bewirkt das Hinzulegieren von Wasserstoff einen Abfall von T_β bis zur eutektoiden Temperatur. Danach bleibt der β -Transus über einen weiten c_H -Bereich konstant. Bei der stärker β -stabilisierten *near*- β -Titanlegierung liegt die eutektoide Temperatur mit 580 °C ($c_{H, \text{eut}} \approx 32 \text{ At.-%}$) im Vergleich zu 815 °C ($c_{H, \text{eut}} \approx 15 \text{ At.-%}$) bei der ($\alpha+\beta$)-Titanlegierung jedoch deutlich niedriger. Niedrige Temperaturen sorgen bei zahlreichen thermohydrogenen Prozessen für die optimale Nutzung intrinsischer und extrinsischer Wasserstoffeffekte.^{2, 156} Mit der vollständigen Hydrogenation im Zweiphasengebiet setzt der *HiRe* ^{β} -Prozess eine zentrale Forderung des

klassischen 3-Stufen-Prozesses nach **Bild 5.1** um. Auch bei dem von *Lohse*¹⁹⁶ für Ti–1023 entwickelten 4-stufigen sTHP-out befindet sich die *near*– β –Titanlegierung zur Vermeidung der β –Kornvergrößerung während der *Sievertsschen* Hydrogenation permanent unterhalb von $T_{\beta}(H)$. Mit den während der Hydrogenation an den α/β –Phasen- bzw. β –Korngrenzen gebildeten Hydriden folgt der *HiRe* ^{β} -Prozess an dieser Stelle dem BTH-Verfahren nach *Niinomi et al.*¹⁷⁷ oder dem von *Kerr et al.*^{156, 157} entworfenen Hydrovac®-Prozess. Beim *HiRe* ^{β} -Prozess erfolgt die Lösungsglühung im zweiten Schritt bei hoher Temperatur, jedoch knapp unterhalb des technischen β –Transus T_{β} . Zur Vermeidung einer β –Kornvergrößerung sollte dieser Prozessschritt ursprünglich knapp oberhalb des modifizierten β –Transus $T_{\beta}(H)$ stattfinden. Ein feines Matrixgefüge lässt sich im *HiRe* ^{β} -Prozess dennoch infolge einer einsetzenden β –Rekristallisation erzielen. *Zhao et al.*¹⁶⁶ berichten von einem durch Bildung und Auflösung von Hydriden initiierten Rekristallisationsprozess in der ($\alpha+\beta$)–Titanlegierung TC 21. Mit steigendem Wasserstoffgehalt ließ sich ein zunehmender β –Phasenanteil und Hydridbildung an Korn- und Phasengrenzen sowie Bereichen erhöhter Gitterfehlordnung feststellen. Die hierdurch im MK erzeugten Verformungszustände führen zur Bildung weiterer Versetzungen, ähnlich wie in einem kaltumgeformten Gefüge (s. **Kapitel 2.3.1**).^{148, 166, 185} Die Hydridauflösung ergibt in diesem Ungleichgewichtsgefüge einen Abbau überschüssiger Gitterenthalpie über die Bildung von Leerstellen. Die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Leerstellen unterstützt die Keimbildung und liefert die zur Gefügerekristallisation erforderliche Triebkraft durch Abbau der Gitterenthalpie. Auch bei der in dieser Arbeit untersuchten *near*– β –Titanlegierung Ti–1023 wird die Erzeugung eines gleichachsigen und feinkörnigen β –Gefüges durch Rekristallisation auf den von *Zhao et al.*¹⁶⁶ beschriebenen Mechanismus zurückgeführt. Die im *HiRe* ^{β} -Prozess bei hoher Temperatur durchgeführte Lösungsglühung führt zur bestmöglichen Umsetzung einer thermohydrogenen Strategie mit dem Ziel, den Ausscheidungsdruck für die α_s –Phase (optimierte Ausscheidungshärtung) unter Wahrung eines möglichst feinen β –Korns (optimierte Feinkornhärtung) zu maximieren. Dies wird durch das komplexe Zusammenspiel der bei der Hydrogenation gebildeten Hydride mit den bei der Lösungsglühung erzeugten Leerstellen und dem gleichzeitig im Zwischengitter des β –MK gelösten Wasserstoff ermöglicht. Die durchgeführten Versuche ergeben aber auch eine sehr sensible Abhängigkeit des Rekristallisationsverhaltens von den Hydrogenations- und Lösungsglühparametern. So brachte ein zur Reduktion des Wasserstoffgehaltes auf ein unkritisches Maß im zweiten Prozessschritt durchgeführtes Vakuumglühen ebenso wenig den ge-

wünschten Rekristallisationseffekt wie Variationen bei der Lösungsglühtemperatur. Die Versuche zeigen, dass das Rekristallisationsverhalten der β -Phase im zweiten THP-Schritt sehr sensibel von der Auflösungsrate der Hydride im Zusammenspiel mit der Destabilisierung der globularen α_p -Phase abhängt. Deshalb muss die Wasserstofffreisetzung im Vakuum zwingend als separater dritter Prozessschritt nach einer erfolgreichen und somit vollständigen β -Rekristallisation im zweiten Schritt des THP erfolgen.

Um im zweiten Schritt des $HiRe^\beta$ -Prozesses einen Energieverlust durch einsetzende Kristallerholung zu vermeiden, wird rasch auf Rekristallisationstemperatur aufgeheizt und auf RT abgekühlt, um die erneute Bildung von δ - und α -Phase (s. **Bild 5.4a**) zu unterdrücken. Auch das Aufheizen und Abkühlen vor und nach der Dehydrogenation (S_3) erfolgt zügig, um das β -Kornwachstum und die Bildung von α_{KG} -Phase zu minimieren. Diese Maßnahmen gelten als Achillesverse des $HiRe^\beta$ -Verfahrens, denn die für $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen bei schneller Abkühlung aus dem β -Gebiet prognostizierte Rissbildung ist während der ersten drei thermohydrogenen Prozessschritte in der *near*- β -Titanlegierung ebenfalls möglich.¹⁷⁷ Als wahrscheinlich gilt auch ein mechanisch in den Werkstoff eingebrachter Riss während des Oberflächenschleifens vor der Dehydrogenation im dritten Prozessschritt. Die **Bilder 5.8a** und **b** zeigen die Randrissbildung während der thermohydrogenen Behandlung von Ti-1023.

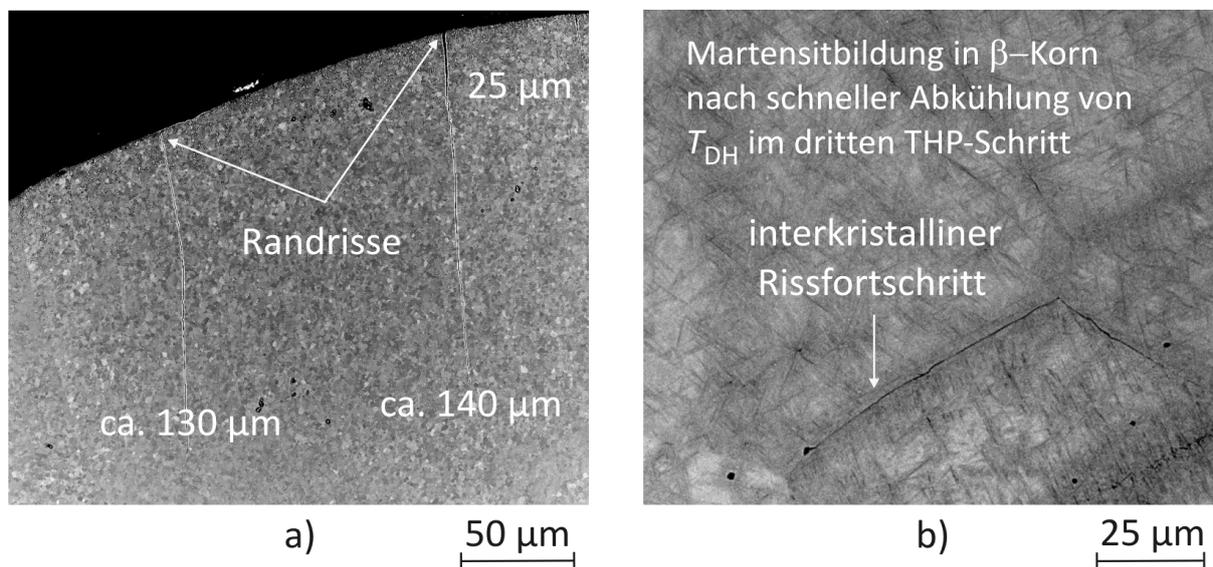


Bild 5.8a und **b**: Multiple Rissbildung in Ti-1023 nach thermohydrogener Behandlung: a) Randrisse nach Rekristallisation, b) interkristalliner Rissfortschritt nach Dehydrogenation

Das Risiko thermisch oder mechanisch induzierter Risse wird durch moderate Abkühlraten gemindert. Je nach Glüh­temperatur und Abkühlrate steigt dabei jedoch die Gefahr von sich

bildenden α_{KG} -Säumen entlang der β -Korngrenzen in Ti-1023. Eine durch zu schnelle Abkühlung von T_{DH} erzeugte Martensitbildung scheint den Rissfortschritt zu begünstigen.

Die **Bilder 5.9a** und **b** zeigen das rekristallisierte β -Gefüge von Ti-1023 nach dem zweiten Schritt des HiRe^β -Prozesses. Die **Bilder 5.9c** und **d** stellen hingegen das Ergebnis der Bemühungen dar, das Gefüge der *near*- β -Titanlegierung durch die in **Bild 5.1** dargestellte 3-Stufen-Strategie verbessern zu wollen. Ein Vergleich der Bilder verdeutlicht unmittelbar, dass eine Erhöhung des Ausscheidungsdrucks für die α_{S} -Phase durch Reduktion der globularen α_{P} -Phase unter Nutzung der in dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse zum Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der β -Phase (s. **Bild 4.47**) nicht wie gewünscht realisiert werden kann.

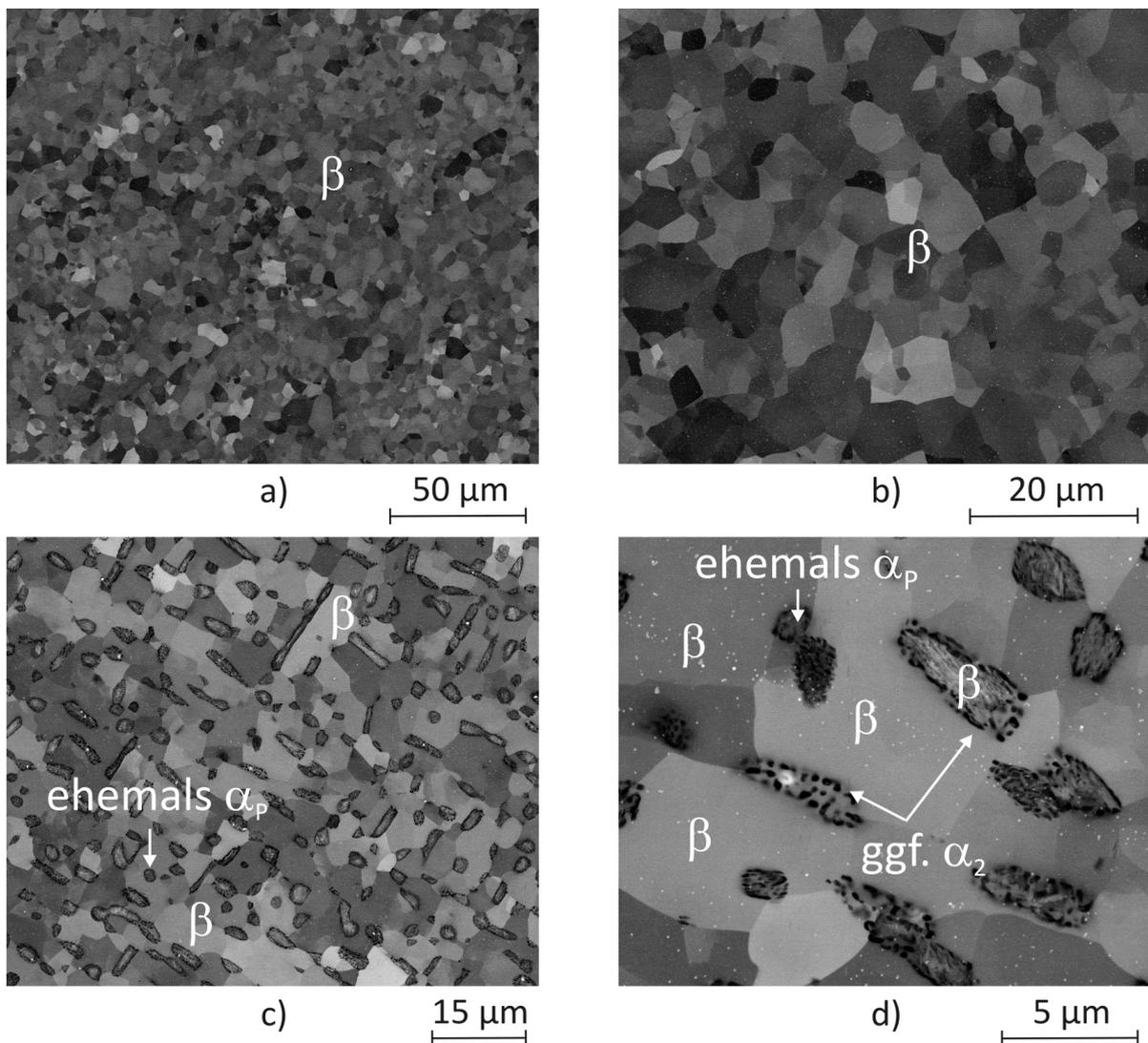


Bild 5.9: Thermohydrogene Behandlung der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023: a) und b) rekristallisiertes β -Gefüge im HiRe^β -Prozess, c) und d) Residuen an α_{P} -Phase bzw. Bildung der α_2 -Phase nach 2. Schritt ($T_{\text{LG}} = 590 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{H}} \approx 31 \text{ At. - \%}$) des klassischen 3-Stufen-THP

Als Ursache für die selbst nach Überschreiten von T_{eut} nicht vollständig aufgelöste globulare α_{p} -Phase wird die diffusionsbedingte Umverteilung und Anreicherung des Aluminiums gesehen. Während des zweiten Prozessschrittes des klassischen 3-Stufen-THP wird auch die Bildung von α_2 -Phase im α -MK nicht ausgeschlossen, wenn lokal ein bestimmter Wert für das Aluminiumäquivalent ($c_{\text{Al}} > 8$ Gew.-%) überschritten wird.^{2, 147–149} *Il'in et al.*¹⁸⁶ erwähnen die Bildung von Ti_3Al durch Aluminiumanreicherung im α -MK in Titanlegierungen mit über 4,5 Gew.-% Al, die unterhalb des β -Transus hydrogeniert werden. Aufgrund der relativ hohen β -Stabilisierung der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 setzt die Destabilisierung der α_{p} -Phase bereits bei vergleichsweise geringen Wasserstoffkonzentrationen ein. Da während der Wasserstofffreisetzung die Diffusionsverhältnisse im Kristallgitter die Auflösung der α_2 -Phase bestimmen, wird eine niedrige Dehydrogenationstemperatur im 3-Stufen-THP nach **Bild 5.1** vermutlich zur Koexistenz einer Al-armen α_{s} -Phase und einer Al-reichen α_2 -Phase führen. In **Kapitel 2.10.3** wird beschrieben, dass eine hohe Dehydrogenationstemperatur für die Homogenisierung des Aluminiums im β -MK und somit für eine Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die festigkeitssteigernde α_{s} -Phase während der Auslagerung erforderlich ist. Dies steht im Widerspruch zu der im klassischen 3-Stufen-THP angestrebten Wahrung eines feinen β -Korns, so dass der in **Bild 5.1** dargestellte thermohydrogene Prozess alleine schon aus diesen Gründen nicht weiterverfolgt wurde. Bei dieser Entscheidung wurde durchaus zur Kenntnis genommen, dass bei dem von *Kerr et al.*^{156, 157} auf $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen angewandten Hydrovac®-Prozess von einer Rückumwandlung der α_2 -Phase während der Dehydrogenation durch Vakuumentgasung berichtet wird. Der obige Bildvergleich verdeutlicht aber, dass nur der *HiRe* ^{β} -Prozess zu einer Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die α_{s} -Phase bei gleichzeitiger Realisierung eines im Vergleich zum Ausgangsgefüge feineren β -Gefüges in der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 führen kann. Zur Vermeidung einer Vergrößerung des im zweiten Prozessschritt primär rekristallisierten β -Gefüges bedient sich der THP einer nur sehr kurzen Vakuumglühung bei hoher Temperatur ($T_{\text{DH}} \gg T_{\beta}(\text{H})$). Somit wurde der Wahrung eines feinen β -Korns bewusst Priorität gegenüber der sicheren Realisierung des wasserstofffreien Zustandes eingeräumt.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der *near*- β -Titanlegierung im Zugversuch lässt vermuten, dass der von *Senkov und Froes et al.*^{2, 123} zwingend geforderte wasserstofffreie Zustand am Prozessende nicht erreicht wurde. In **Kapitel 1** erfolgt bereits der Hinweis, dass ver-

sprödende Effekte nur bei einer sorgfältigen Wahl der Prozessparameter nicht zu erwarten sind. Abweichend von dem in **Bild 5.1** dargestellten 3-Stufen-Prozess haben der von *Lohse*¹⁹⁶ entwickelte sTHP-out und der in dieser Arbeit konzipierte *HiRe*^β-Prozess eine an die Lösungsglühlung gekoppelte Dehydrogenation gemein. Beide Prozesse unterscheiden sich in diesem Punkt lediglich anhand der gewählten Vakuumglühtemperatur. Die Auslagerung geht somit sowohl beim sTHP-out als auch beim *HiRe*^β-Prozess vom wasserstofffreien Zustand aus, was zur Vermeidung von α_{KG} -Phase durch eine zu träge Wasserstofffreisetzung unbedingt zu bevorzugen ist. An dieser Stelle bietet jedoch nur der *HiRe*^β-Prozess den maximalen Ausscheidungsdruck für die festigkeitssteigernde α_s -Phase bei einer zum Ausgangsgefüge vergleichbaren oder gar kleineren β -Korngröße und ermöglicht hierüber kürzere Aushärtezeiten.

Die obigen Ausführungen erlauben zahlreiche Modifikationen zur Erhöhung des Wirkungsgrades im *HiRe*^β-Prozess. Eine sich in den **Bildern 5.9a** und **b** vereinzelt andeutende inhomogene β -Korngröße führt zu der Vermutung, dass nicht überall im Gefüge gleich gute Voraussetzungen für die Initiierung des Rekristallisationsprozesses realisiert werden. Nach **Bild 2.5** kann es hierdurch zur Teilrekristallisation kommen. Wie in **Bild 2.8** dargestellt, kann auch ein frühzeitiges Losreißen einzelner Korngrenzen lokal zu unzeitigem Kornwachstum führen. Das feine β -Gefüge des aus Ti-1023 geschmiedeten Halbzeuges bietet grundsätzlich gute Voraussetzungen zur Rekristallisation. Die globulare α_p -Phase hingegen steht der Mobilität der Korngrenzen unter Umständen im Wege. Demnach sollte eine Reduktion der globularen α_p -Phase bei einer konstant gehaltenen β -Korngröße durch eine $(\alpha+\beta)$ -Lösungsglühlung im ersten Prozessschritt und somit im Vorfeld einer homogenen Hydridbildung während des zweiten Prozessschrittes das Rekristallisationsverhalten der *near*- β -Titanlegierung weiter verbessern. Die **Bilder 5.10a** und **b** zeigen ein suboptimales Rekristallisationsergebnis in Ti-1023 nach dem *HiRe*^β-Prozess. Es wird vermutet, dass der während der Hydrogenation gebildete Volumenanteil an sphärischen δ -Hydriden in einzelnen Gefügeregionen nur ein unzureichendes Maß an Gitterverformung hervorruft, so dass der für eine Rekristallisation erforderliche Überschuss an Gitterenthalpie nicht sichergestellt ist. Die Bilder suggerieren ein im Randbereich vollständig und im Kernbereich nur teilweise rekristallisiertes β -Gefüge. Denkbar ist auch unzeitiges Kornwachstum durch sekundäre Rekristallisation. Für die Optimierung des Ausscheidungsverhaltens der δ -Hydride kann der Hydrogenation in einem ersten Schritt eine technische Lösungsglühlung im Zweiphasengebiet vorausgehen. Hierbei sollte T_{LG} so gewählt werden, dass die globulare α_p -Phase soweit wie möglich reduziert wird, ohne dass es

zur Vergrößerung der β -Körner kommt, da ein feines β -Korn gemäß **Bild 2.5** die Rekristallisation begünstigt. Gleichzeitig sollte die Lösungsglühung oberhalb der Martensit-Starttemperatur stattfinden, um während der Abkühlung auf RT die Martensitbildung im β -MK zu ermöglichen. Die ausgeschiedenen α'' -Nadeln und der hierdurch erzeugte metastabile Gefügestand beeinflussen die Hydridbildung innerhalb der β -Körner positiv und unterstützen somit die Rekristallisation, wie die Bilder **5.11a** und **b** belegen.^{224–226}

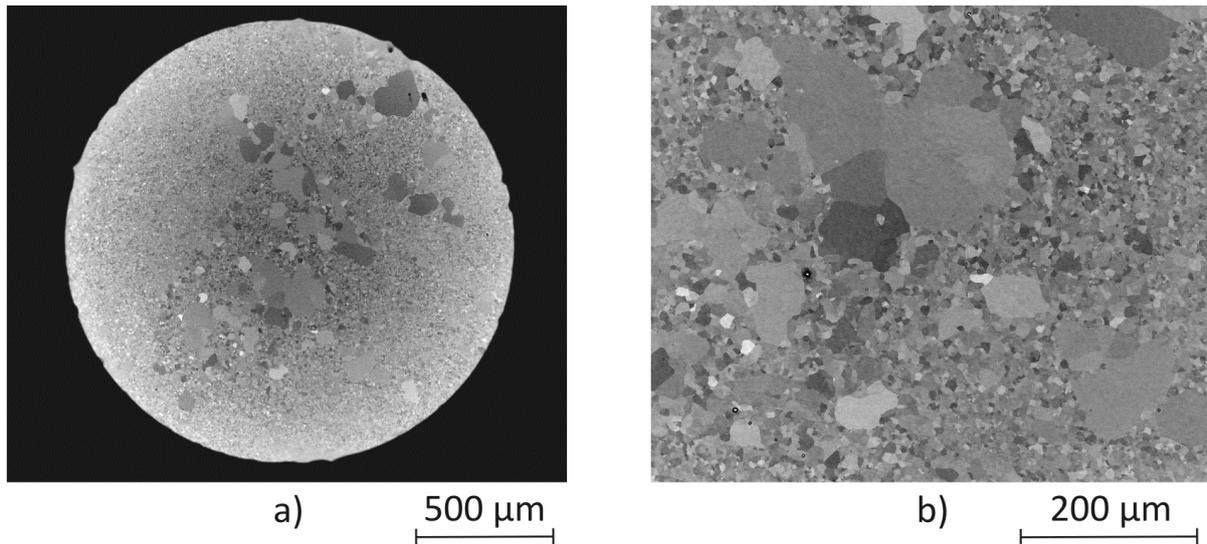


Bild 5.10: a) Heterogene β -Korngröße in Ti-1023 durch Teilrekristallisation oder un stetiges Kornwachstum in der thermohydrogen behandelten *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 nach dem zweiten Schritt des *HiRe* ^{β} -Prozesses zeugt von ungleichen Rekristallisationsbedingungen

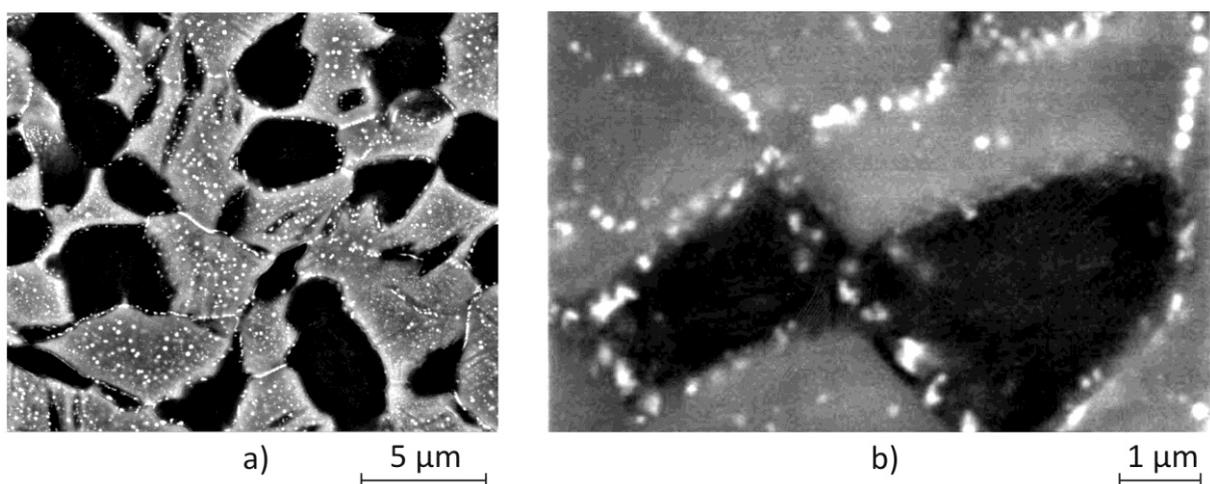


Bild 5.11: Hydridverteilung in Ti-1023: a) trans- und interkristallin im modifizierten *HiRe* ^{β} -Prozess mit technischer Lösungsglühung im ersten Schritt, b) auf die Phasen- und Korn-grenzen konzentrierte Hydridbildung nach erstem Schritt des *HiRe* ^{β} -Prozesses (s. **Bild 4.58**)

Bei dem von *Niu* und *Li*¹⁸⁷ auf die *near- α* -Titanlegierung Ti-600 angewandten BTH-Verfahren erfolgt die Hydridbildung bevorzugt in Bereichen erhöhter Gitterfehlordnung. Ein Lösungsglügen knapp unterhalb von T_β im ersten Prozessschritt führt zu einer Anhäufung von Aluminium im β -MK, der in der Folge übersättigt. Auch dies wirkt sich auch auf die Wasserstofflöslichkeit der β -Phase und das Ausscheidungsverhalten der Hydride aus. Nicht unerwähnt bleiben soll, dass ein inhomogenes Ausgangsgefüge (Eigenspannungen, Verteilung der α_p -Phase) des Schmiedematerials zu den in **Bild 5.10** dargestellten Gefügephänomenen geführt haben kann. In diesem Fall würden seitens der thermohydrogenen Behandlung keine Defizite vorliegen. Auch hier könnte eine Lösungsglühung im $(\alpha+\beta)$ -Gebiet durch Homogenisierung des Ausgangsgefüges zu einer besseren Ausgangssituation für den THP beitragen.

Weiteres Optimierungspotential bietet der *HiRe $^\beta$* -Prozess im zweiten (Lösungs- oder Rekristallisationsglügen) und dritten Prozessschritt (Dehydrogenation). Dieses Stadium des THP entscheidet über die in Ti-1023 realisierte β -Korngröße. Hierbei sind die Abkühlraten derart zu wählen, dass sich einerseits keine α_{KG} -Phase ausscheidet. Andererseits darf es nicht zur Bildung thermisch induzierter Risse kommen. Die unter verschiedenen Bedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Aufheizraten) durchgeführten Lösungsglühversuche ergeben eine eindeutige Abhängigkeit des Rekristallisationsverhaltens der β -Phase von der Kinetik der Hydridauflösung. Somit sollte eine Optimierung der β -Rekristallisation durch weitere Anpassung der Lösungsglühparameter im zweiten Prozessschritt möglich sein. Zur Erzeugung einer hohen Fehlstellendichte können an dieser Stelle auch Thermozyklen mit periodischer Hydridbildung und -auflösung beitragen (s. **Kapitel 2.10.2**). Die Verweildauer auf T_{LG} sollte hierbei möglichst kurz sein, um den Wasserstoffverlust zu minimieren. Bei Unterschreiten von T_{eut} würde prinzipiell das von *Ilyin* et al.¹⁸⁵ beschriebene Verfahren $T_{zyk}HP_{\beta \leftrightarrow \alpha + \delta}$ (*Repeated eutectoid β phase decomposition*) auf die *near- β* -Titanlegierung angewandt werden. Die Realisierung einer hohen Fehlstellendichte im β -MK schafft optimale Voraussetzungen zur Gefügerekristallisation, sodass der beim *HiRe $^\beta$* -Prozess in Einzelfällen beobachteten lokalen β -Kornvergrößerung auch auf diese Weise begegnet werden kann. Inwieweit die sich wiederholende Hydridbildung und -auflösung die Rissbildungsgefahr erhöht, bleibt abzusehen. Als eigentliche Achillesverse der aktuellen *HiRe $^\beta$* -Variante (s. **Bild 4.58**) gilt derzeit die Dehydrogenation im dritten Prozessschritt und das hierzu erforderliche Schleifen der Probenoberflächen. Bei den im THP realisierten hohen Wasserstoffkonzentrationen ist die Entstehung mechanisch induzierter Oberflächenrisse leicht möglich. **Kapitel 2.3.2** weist auf die

Festigkeitszunahme im β -Titan durch interstitiell gelösten Wasserstoff hin. Auch wenn es eine Vergrößerung der im zweiten Prozessschritt rekristallisierten β -Körner bedeutet, muss ggf. eine weitere Anpassung der Dehydrogenationsparameter sicherstellen, dass die Vakuumgasung den Wasserstoffgehalt zuverlässig unter einen kritischen Wert reduziert, um so versprödende Wasserstoffeffekte definitiv ausschließen zu können. Der $HiRe^\beta$ -Prozess bietet jedoch auch im Anschluss an eine erfolgreiche Dehydrogenation noch weiteres Optimierungspotential. Im Gegensatz zur technischen Wärmebehandlung steht ein maximaler Ausscheidungsdruck für die α_S -Phase während der Auslagerung zur Verfügung. Zur Vermeidung von α_{KG} -Phase auf den β -Korngrenzen kann eine Mehrfachauslagerung zweckdienlich sein. Die Kombination von Vorauslagerung bei niedriger Temperatur und Endauslagerung im Bereich der technischen Auslagertemperatur sollte ein optimiertes Ausscheidungsverhalten der festigkeitssteigernden α_S -Phase bewirken. **Bild 5.12** zeigt einen vom $HiRe^\beta$ -Verfahren abgeleiteten thermozyklischen Prozess mit Mehrfachauslagerung, der durch die homogene und dichte Ausscheidung von Hydriden zu einem bestmöglichen Rekristallisationsergebnis führen soll.

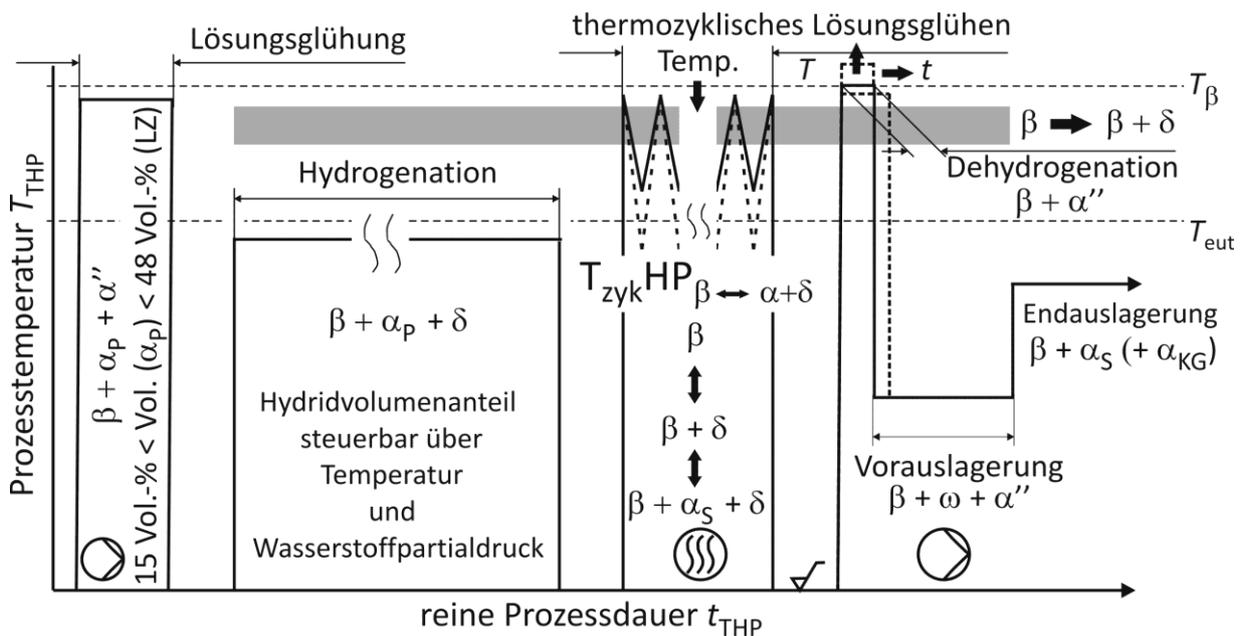


Bild 5.12: THP-Perspektive für hochfeste β -Titanlegierungen (z. B. Ti-1023)

Die Prozessparameter der Pendelglühung sind auf die Konservierung einer möglichst hohen Fehlstellendichte hin auszurichten, um die oben beschriebene Teilrekristallisation oder ein un stetiges Kornwachstum (s. **Kapitel 2.4.3**) zu vermeiden. Der von *Macin* und *Christ*²²⁵ im Fall von Ti-1023 betonte Einfluss der Werkstoffvorgeschichte auf das β -Rekristallisations-

bzw. α_s -Ausscheidungsverhalten würde hierdurch mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt. Bei dem thermozyklischen Prozess sind die obere und untere Pendelglühtemperatur so zu wählen, dass am Ende ein möglichst feines β -Korn entsteht. Dies kann durch einfache oder mehrfache Rekristallisation nach Abschluss der Pendelglühung erfolgen, wenn eine Akkumulation der Gitterfehler mit zunehmender Zyklenzahl gelingt.

Es bleibt festzuhalten, dass der in dieser Arbeit entwickelte *HiRe* ^{β} -Prozess die zur Festigkeitssteigerung erforderliche Erhöhung des Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase durch vollständige Auflösung der α_p -Phase bestmöglich nutzt und auch die Realisierung feiner β -Körner durch hydridinduzierte Rekristallisation des Matrixgefüges ermöglicht. Hierzu werden hohe c_H -Werte in der *near*- β -Titanlegierung realisiert, wodurch T_β um ca. 200 °C abgesenkt wird. Erwähnenswert ist, dass die Restriktionen des von *Lohse*¹⁹⁶ entworfenen sTHP-out-Verfahrens (Oxidstabilität, β -Kornvergrößerung und die kritische Wasserstoffkonzentration) für den *HiRe* ^{β} -Prozess bedeutungslos sind, da dieser im zweiten Prozessschritt ausnahmslos die Möglichkeiten nutzt, welche sich mit der Bildung wasserstoffinduzierter Phasen zur Gefügemodifikation ergeben.

5.2 Thermohydrogen erzeugte Gefügegradienten in β -Titanlegierungen

Die thermohydrogene Behandlung bietet einen innovativen Ansatz, das Gefüge von Titanlegierungen graduell an das Beanspruchungsprofil eines Bauteils anzupassen (Werkstoffleichtbau). In diesem Zusammenhang wurden die Möglichkeiten, die mechanischen Eigenschaften verschiedener Titanlegierungen in der randnahen Mikrostruktur durch gängige Verfahren der Oberflächenbehandlung an die Bedürfnisse der Praxis anzupassen, bereits ausgiebig untersucht.^{231–234} Auf diese Weise kann der Werkstoffwiderstand gegen die Bildung von Oberflächenrissen deutlich reduziert werden. Zum Kern der Proben hin bleibt das Gefüge hingegen unverändert, um den dort benötigten Anforderungen an den Rissausbreitungswiderstand zu entsprechen. So nutzt das Strahlen oder Festwalzen die im randnahen Gefüge induzierte Kaltverfestigung und eingebrachte Druckeigenstressungen zur Etablierung an die Beanspruchung angepasster Gefügestände. Die selektive Oberflächenbehandlung von Titanlegierungen bietet die Möglichkeit, die Potentiale verschiedenartiger Mikrostrukturzustände in denjenigen Fällen miteinander zu kombinieren, wo sich herkömmliche thermomechanische Prozesse als unpraktisch erweisen. Hierzu zählen große Bauteilquerschnitte ebenso wie komplexe Probengeometrien mit schlechter Zugänglichkeit. Zum Beispiel zeigt **Bild 5.13a** die Realisierung eines feinkörnigen Gefüges im Randbereich der α -Titanlegierung Ti–8,6Al in-

folge einer durch Kugelstrahlen hervorgerufenen Kaltverfestigung und einer anschließend durch einstündiges Glühen bei 820 °C ausgelösten Rekristallisation im oberflächennahen Gefüge.²⁸ Auf diese Weise lässt sich die Schwingfestigkeit von Ti–8,6Al bei einer Temperatur von 350 °C ($R_{\sigma} = -1$) erhöhen. **Bild 5.13b** zeigt einen in der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti–38644 realisierten Gefügegradienten.²⁸ Durch Auslagerung einer zuvor kugelgestrahlten Oberfläche lässt sich eine lokale Aushärtung durch verstärkte Ausscheidung der α -Phase infolge eines erhöhten Ausscheidungsdrucks im randnahen Gefüge erzielen, was eine höhere zyklische Festigkeit zur Folge hat.

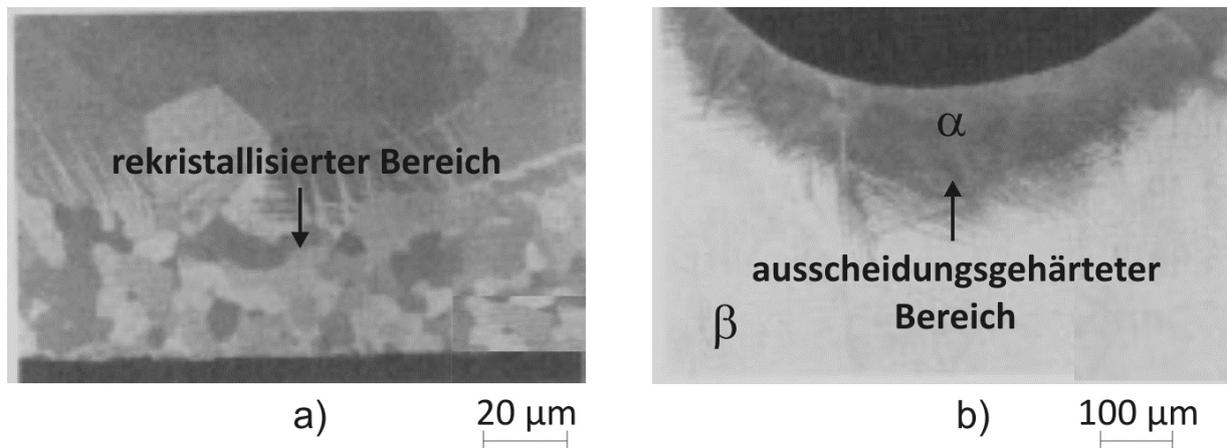


Bild 5.13: Kombinierte mechanische Oberflächen- und Wärmebehandlung²⁸: a) Gefügegradient in Ti–8,6Al, b) Ausscheidungsgradient in metastabiler β -Titanlegierung Ti–38644

Der einphasige β -Zustand im Probeninneren führt zu einem überlegenen Rissausbreitungsverhalten bei erhöhter Duktilität. Das Dauerschwingverhalten beider Titanlegierungen hängt jedoch grundsätzlich davon ab, inwiefern die Konservierung der durch Oberflächenstrahlen erzeugten Druckeigenstressungen während der anschließenden Glühbehandlung gelingt. In der Kombination von mechanischer Oberflächen- und Wärmebehandlung sehen *Wagner* und *Lütjering*²³² eine innovative thermomechanische Behandlungsmethode mit großem Potential für Anwendungen an Federn und Befestigungselementen.

Die **Bilder 5.14a** bis **d** zeigen anhand der in dieser Arbeit untersuchten *near*- β -Titanlegierung Ti–1023, dass sich die hohen monotonen und zyklischen Festigkeiten feinkörniger Gefüge mit dem ausgeprägten Widerstand gegen die Makrorissausbreitung und der hohen Bruchzähigkeit grobkörniger Mikrostrukturen auch durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement realisieren lassen. Die **Bilder 5.14a** und **b** verdeutlichen, dass sich im Randbereich gezielt ein feinkörniges Gefüge durch die Mechanismen des *HiRe* ^{β} -

Prozesses erzeugen lässt. Mit wachsender Entfernung von der Probenoberfläche sind im Vergleich zum Ausgangsgefüge (s. **Kapitel 4.1.2**) jedoch deutlich vergrößerte β -Körner erkennbar. Diese resultieren aus einer im modifizierten β -Gebiet durchgeführten Lösungsglühung.

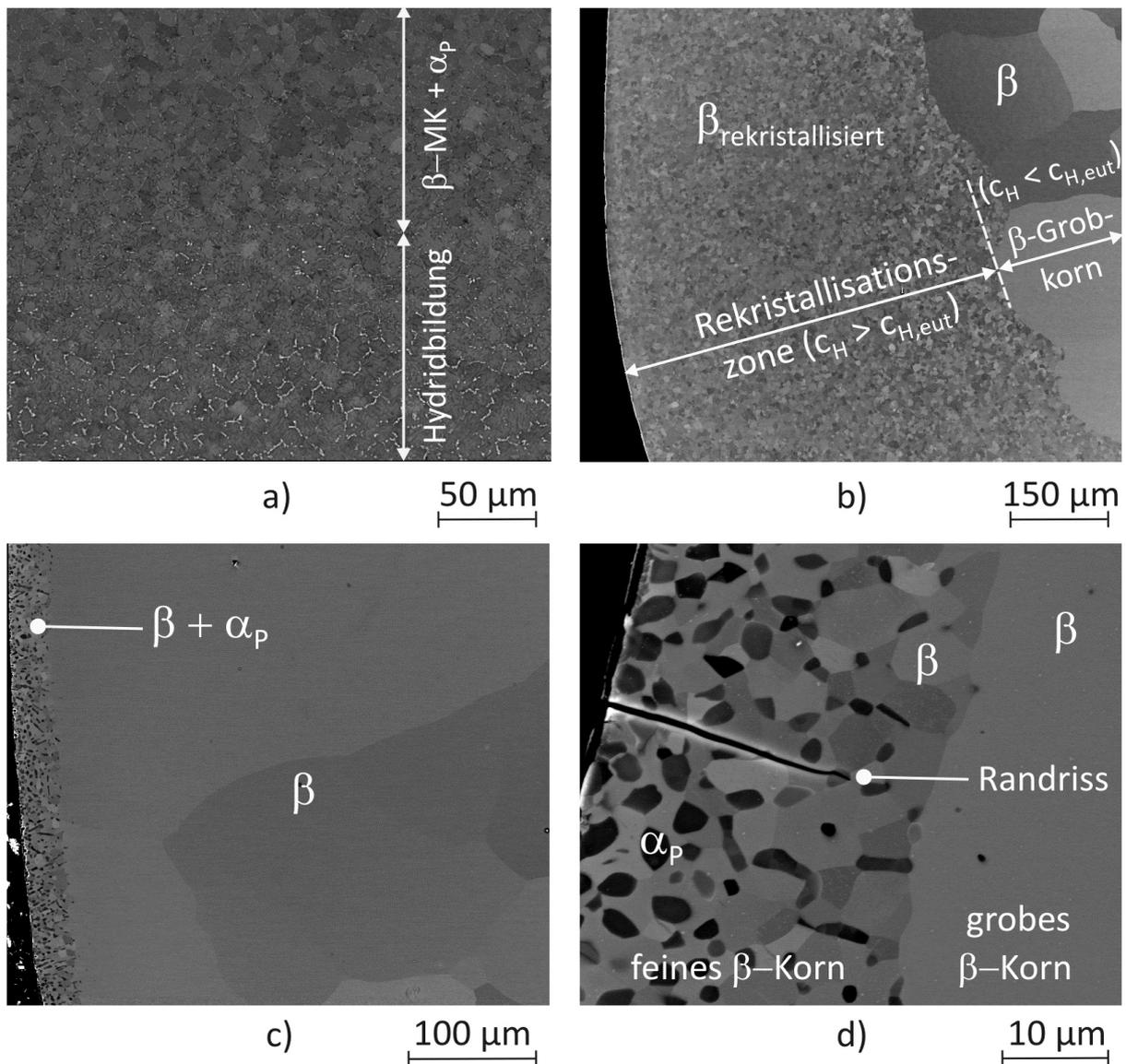


Bild 5.14: β -Gefügegradienten in Ti-1023 durch thermohydrogene Behandlung: a) Hydridbildung auf den Randbereich beschränkt, b) β -Rekristallisation im Randbereich, c) und d) feines ($\beta+\alpha$)-Gefüge im Randbereich und grobes β -Gefüge im Probeninneren

Somit kann die Hydridbildung und -auflösung durch Etablierung eines Gradienten der Wasserstoffkonzentration auf das randnahe Gefüge beschränkt werden, wodurch auch nur in diesem Bereich eine Gefügerekristallisation einsetzt. Durch den Abfall der Wasserstoffkonzentration zum Probeninneren hin unterbleibt die Hydridbildung und alle mit dieser verbundenen Mikrostruktureffekte. In diesem Teil des Gefüges führt die Lösungsglühung weit

oberhalb von $T_{\beta}(\text{H})$, wie von *Lohse*¹⁹⁶ beschrieben, zu einer Vergrößerung der β -Körner, da auch die globulare α_{p} -Phase vollständig destabilisiert wird. Die **Bilder 5.14c** und **d** zeigen einen weiteren thermohydrogen erzeugten Gefügegradienten in der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 mit einem groben β -Korn im Probeninneren und einem feinkörnigen β -Gefüge in den randnahen Bereichen unter Anwesenheit der globularen α_{p} -Phase. Unter Nutzung der Daten zur Kinetik der Gesamtreaktion der Wasserstoffaufnahme (s. **Kapitel 4.2**) und zum Wasserstoffeinfluss auf die Stabilität der β -Phase (s. **Kapitel 4.3**) führt die Hydrogenation der *near*- β -Titanlegierung bei einer Temperatur von 600 °C zu einer Wasserstoffkonzentration von $c_{\text{H}} \approx 30 \text{ At.-%}$ (Ti-1023-0,92H) und hierüber zu einer Verschiebung des Phasengleichgewichts in die Nähe der Löslichkeitsgrenze $\beta/\beta + \delta$ des β -MK. Eine kurze Dehydrogenation bei $T_{\text{DH}} = 700^\circ\text{C}$ überführt den Werkstoff im randnahen Gefüge wieder deutlich zurück ins Zweiphasengebiet, wobei die globulare α_{p} -Phase stabil gehalten werden kann. Der relativ große Temperaturunterschied zwischen T_{DH} und $T_{\beta}(\text{H})$ und die nahezu diffusionskontrollierte Wasserstofffreisetzung verhindert die in den **Bildern 5.9c** und **d** dargestellte Verformung der α_{p} -Phase bzw. die Bildung von α_2 -Phase durch Umverteilung des Aluminiums. Im inneren Bereich der Probe hingegen führt die hoch gewählte Dehydrogenationstemperatur ($T_{\beta}(\text{H}) < T_{\text{DH}} = 700^\circ\text{C}$, $c_{\text{H}} > 10 \text{ At.-%}$) in Kombination mit der β -stabilisierenden Wirkung des Wasserstoffs zur vollständigen Destabilisierung der α_{p} -Phase als Folge einer im Vergleich zum Randbereich sehr viel trägeren Wasserstofffreisetzung.¹⁹⁶ Das hieraus entstandene grobe β -Gefüge vermag die Triebkraft für das Wachstum langer Risse herabzusetzen. Eine β -Rekristallisation wird nicht beobachtet. Im *HiRe* ^{β} -Prozess werden die Voraussetzungen zur Rekristallisation bei $T_{\text{LG}} = 780^\circ\text{C}$ erst bei deutlich höheren Wasserstoffkonzentrationen ab $c_{\text{H}} \approx 38 \text{ At.-%}$ geschaffen. Der in **Bild 5.14d** dargestellte thermisch oder mechanisch induzierte Randriss wird scheinbar durch die im oberflächennahen Gefüge vorhandene globulare α_{p} -Phase aufgehalten (s. **Kapitel 4.1.2**). Der thermohydrogen erzeugte Gefügegradient ermöglicht durch komplementäre Wärmebehandlungsschritte die Etablierung eines ausgewogenen Verhältnisses von Festigkeit zu Duktilität bei ausreichender Bruchzähigkeit durch die Anpassung des α_{p} -Phasenanteils und Wahrung eines feinen β -Korns im randnahen Gefüge des Bauteils. Die über einen solchen Gefügegradienten erzielte Anpassung der mechanischen Eigenschaften kann z. B. für Hochdruckrohrleitungen interessant sein. Durch komplementäre Wärmebehandlungsschritte können die thermohydrogen erzeugten Gefügegradienten somit

weiter an den Bedürfnissen der Praxis ausgerichtet werden. Die Tatsache, dass der in den **Bildern 5.14a** und **b** dargestellte Gefügegradient auf einem während der Hydrogenation erzeugten Wasserstoffkonzentrationsprofil beruht und das in den **Bildern 5.14c** und **d** dargestellte Gradientengefüge während der Dehydrogenation der *near*- β -Titanlegierung Ti-1023 entsteht, verdeutlicht die Möglichkeiten, mittels thermohydrogener Behandlung die Gefüge in β -Titanlegierungen an die in der Realität auftretenden Belastungsszenarien gezielt anzupassen. Durch eine Wasserstoffbeaufschlagung lässt sich der in den **Bildern 5.14c** und **d** dargestellte Gefügegradient auch umkehren, in dem ein hoher Rissinitiierungswiderstand im oberflächennahen ($\beta+\alpha_s$)-Gefüge realisiert wird, während die Anwesenheit der globularen α_p -Phase im Inneren der Probe ein hohes Widerstand gegen das Langrisswachstum sicherstellt.

Mit Blick auf **Bild 5.4a** kann auch der von *Berg*²² bzw. *Wagner* und *Lütjering*²³² in Ti-38644 erzeugte Ausscheidungsgradient der α_s -Phase thermohydrogen realisiert werden, falls die Hydridbildung auf das randnahe Gefüge beschränkt wird. Da sich Hydride bevorzugt an den α/β -Phasengrenzen bilden, kann dies durch eine kombinierte Sauerstoff- und Wasserstoffbeaufschlagung erfolgen. Die durch den Sauerstoff erzeugten Diffusionsschichten stabilisieren die α -Phase und führen zu einer bevorzugten α -Ausscheidung im randnahen Gefüge. Gleichzeitig sind hier die Voraussetzungen zur Hydridbildung an den α/β -Phasengrenzen gegeben, während mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche weiterhin der reine β -MK vorliegt. Die Erhöhung des Ausscheidungsdrucks für die α -Phase bleibt in diesem Fall auf den Randbereich beschränkt und sollte nur dort zu einer bevorzugten Aushärtung führen.

Die Reversibilität der Titan-Wasserstoffreaktion eröffnet eine Vielzahl an Möglichkeiten, die Mikrostruktur metastabiler β -Titanlegierungen durch gezielte Wasserstoffbeaufschlagung graduell an den in der Praxis vorherrschenden Beanspruchungsfall anzupassen. Diese liegen mitunter außerhalb der von *Peters* und *Leyens*²⁸ oder *Wagner* und *Lütjering*²³² vorgestellten Methoden der mechanischen Oberflächenbehandlung, da aufgrund der Möglichkeit, den Wasserstoff durch Diffusion bequem in den Werkstoff einbringen zu können, Restriktionen wie große Bauteilquerschnitte oder komplexe Geometrien entfallen.^{2, 123} Als Beispiel seien an dieser Stelle nochmals durch Innendruck beanspruchte Hochdruckleitungen genannt. Durch thermohydrogene Behandlung ließe sich an den Rohrinneisen ein Gefüge mit hohem Rissinitiierungswiderstand erzeugen, wohingegen zum äußeren Rohrmantel hin eine Mikrostruktur mit hohem Rissausbreitungswiderstand verwirklicht würde.

Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die beiden untersuchten β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 nachgewiesen, dass die thermohydrogene Behand-

lung die einleitend (s. **Kapitel 1**) erwähnten Merkmale eines innovativen Verfahrens zur Eigenschaftsverbesserung besitzt. Gegenüber den Methoden der mechanischen Oberflächenbehandlung ist zudem weitaus mehr Anwendungspotential zu erkennen. Dass dieses nach mehr als achtzig Jahren nach dem Zeppelin-Unglück von *Lakehurst* noch keine entsprechende Anerkennung findet, mag an den mit der Luftschiffkatastrophe verbundenen Ressentiments gegenüber Wasserstoff (*Hindenburg*-Syndrom) zu tun haben. Darüber hinaus ist klar, dass sich die Wettbewerbsfähigkeit eines produktionstauglichen Prozesses primär an dessen Wirtschaftlichkeit bemisst.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die thermohydrogene Behandlung auch im Fall komplexer metastabiler β -Titanlegierungen zu einer Verbesserung der quasi-statischen und dynamischen Festigkeiten führt. Die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement eröffnet Möglichkeiten, auf die stabilen und metastabilen Phasengleichgewichte, die Kinetik der Phasenumwandlungsreaktionen, die Legierungselementverteilung und weitere intrinsische Effekte gezielt Einfluss zu nehmen, wobei man sich die Reversibilität der Reaktion Titan-Wasserstoff zu Nutze macht.

Um die Möglichkeiten, die der Wasserstoff als temporäres Legierungselement im jeweiligen Zustandsdiagramm bereitstellt, bestmöglich nutzen zu können, liegen der vorliegenden Arbeit mit Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Ti-38644) und Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) zwei β -Titanlegierungen zugrunde, die sich hinsichtlich β -Stabilisierungsgrad und technischer Wärmebehandlung grundlegend voneinander unterscheiden.

Die Entwicklung thermohydrogener Behandlungskonzepte für metastabile β -Titanlegierungen ging ursprünglich von einer klassischen Dreistufenstrategie aus, wie sie bereits auf $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen erfolgreich angewendet wurde. Nach *Sievertsscher* Hydrogenation im ersten Prozessschritt eröffnet solch ein THP die Möglichkeit einer Lösungsglühung bei stark abgesenkter Temperatur ober- bzw. unterhalb der modifizierten Phasenübergangstemperatur im zweiten Prozessschritt. Eine abschließende Vakuumauslagerung führt zur Aushärtung durch Ausscheidung der α_s -Phase bei gleichzeitiger Wasserstofffreisetzung. Auf diese Weise sollte ein feines β -Korn während der Lösungsglühung in Ti-38644 sowie ein erhöhter Ausscheidungsdruck für die α_s -Phase während der Auslagerung in Ti-1023 im Vergleich zur technischen Wärmebehandlung realisiert werden. Mit zunehmendem Verständnis des Einflusses der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften von β -Titanlegierungen sowie der thermohydrogen zu realisierenden Gefügemodifikationen ließ sich jedoch voraussehen, dass der ursprünglich vorgesehene klassische 3-Stufen-THP nicht zu einer Verbesserung der quasi-statischen und dynamischen Festigkeit in den beiden ausgewählten Legierungssystemen beitragen kann.

Vielmehr wurde die zentrale Bedeutung von Hydriden zur Erzeugung feinkörniger β -Gefüge und zur Realisierung optimierter Ausscheidungszustände für die α_s -Phase auch für metastabile β -Titanlegierungen erkannt. Die Literatur belegt am Beispiel von $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierungen, dass sich im α -MK des Titans Verformungszustände realisieren lassen, die

denen kaltumgeformter Gefüge entsprechen. Die bei der Hydridbildung auftretenden Volumeneffekte werden demnach bei keiner anderen Phasenumwandlungsreaktion erreicht. Folgerichtig wurden die mit der Hydridbildung zu realisierenden extrinsischen und intrinsischen Effekte zur Gefügeoptimierung auch auf die beiden β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 angewandt.

Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme sowie zum Einfluss des Wasserstoffs auf die Phasenstabilität bildeten die Voraussetzung zur Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement, ermöglichten sie doch die Etablierung spezifischer Hydrogenationszustände und die Festlegung thermohydrogener Prozessrouten in den Zustandsdiagrammen der metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023.

Die Auswertung von Wasserstoffkonzentrationsprofilen in nach elektrochemischer Wasserstoffabscheidung diffusionsgeglühten Stabproben diente der Ermittlung von Wasserstoffdiffusionskoeffizienten, die unter Annahme einer idealen Wasserstoffaufnahme/-abgabe die Bestimmung von (De-)Hydrogenationszeiten auf Basis numerischer Methoden erlauben.

Volumetrische Messungen zeigen, dass eine rein diffusionskontrollierte (ideale) Wasserstoffaufnahme selbst bei hohen Temperaturen oberhalb der Stabilitätsgrenze des Titanoxids nicht zu realisieren ist und dass der Oberflächeneinfluss auf die Wasserstoffsorption bei Absenken der Prozesstemperaturen noch deutlich zunimmt. Die Abweichungen von der idealen Wasserstoffaufnahme fanden bei der Abschätzung der Hydrogenationszeiten in Form von Korrekturfaktoren Berücksichtigung, wodurch definierte Wasserstoffkonzentrationen und eine homogene Wasserstoffverteilung in den verwendeten Probenquerschnitten gewährleistet werden konnten.

Untersuchungen an beschichteten Proben ergeben, dass sich die Kinetik der Wasserstoffaufnahme bei beiden β -Titanlegierungen durch galvanische Abscheidung des Wasserstoffabsorbers Palladium auch bei niedrigen Prozesstemperaturen deutlich beschleunigen lässt, wodurch praktikable Prozesszeiten realisiert wurden. Ein haftfestes Abscheiden von Palladium gelingt jedoch nur bei zweiphasigen Gefügeständen. Die Haftfestigkeit kann durch Zugabe von Nickel (PdNi-Absorber) verbessert werden, wobei sich dies bei niedrigen Temperaturen negativ auf die Kinetik der Wasserstoffsorption auswirkt.

Gefügeuntersuchungen an gezielt mit Wasserstoff beaufschlagten und anschließend homogenisierten Proben wiesen für die beiden untersuchten β -Titanlegierungen eine starke Absenkung der Phasenübergangstemperatur mit steigender Wasserstoffkonzentration nach. Im Fall von Ti-38644 läuft die modifizierte Phasenumwandlungstemperatur unmittelbar in den eutektoiden Punkt, wo die Umwandlung der β -Phase in α - und Hydridphase erfolgt. Bei der *near-*

β -Titanlegierung Ti-1023 sinkt der modifizierte β -Transus bis zum Erreichen der eutektoiden Temperatur ab, um dann über einen größeren Bereich der Wasserstoffkonzentration konstant zu bleiben. Die Ausbildung eines solchen Plateaus wurde auch bei der $(\alpha+\beta)$ -Titanlegierung Ti-6Al-4V beobachtet. Im Vergleich zur hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 setzt die Hydridbildung in Ti-1023 jedoch erst bei deutlich höheren Wasserstoffkonzentrationen ein. Da der Hydridbildung bzw. der eutektoiden Reaktion bei der Gefügeoptimierung zweiphasiger Titanlegierungen durch thermohydrogene Behandlung eine Schlüsselrolle zukommt, erfolgten weitere Untersuchungen zur Phasenstabilität auch bei höheren Wasserstoffkonzentrationen, um die temperaturabhängigen Löslichkeitsgrenzen des β -MK für Wasserstoff zumindest eingrenzen zu können. Hierbei zeigte sich, dass sich trotz der hohen Wasserstofflöslichkeit des β -MK ein beachtlicher Anteil an Hydriden in den beiden untersuchten β -Titanlegierungen realisieren lässt. Die Hydridbildungsreaktion ist reversibel. Die Kenntnis des modifizierten β -Transus und der Löslichkeitsgrenze des β -MK für Wasserstoff erlaubt die Festlegung thermohydrogener Prozessrouten in den Zustandsdiagrammen der beiden untersuchten β -Titanlegierungen.

Die thermohydrogene Behandlung der hochstabilisierten β -Titanlegierung Ti-38644 beruht auf einer hydridinduzierten Versetzungsakkumulation im β -MK. Bei dem 5-stufigen *Hi-Read*-Verfahren (*Hydride-induced Rearrangement of Dislocations*), bestehend aus den Prozessschritten β -Rekristallisation, Sievertssche Hydrogenation, Hydridbildung durch Auslagerung unterhalb der Löslichkeitsgrenze des β -MK für Wasserstoff, Dehydrogenation sowie Auslagerung zur Ausscheidung der α_s -Phase, gelingt eine Optimierung des Ausscheidungsverhaltens der α_s -Phase in einem vollständig rekristallisierten β -Gefüge. Die Ermüdungslebensdauer von β -Titanlegierungen bestimmende Gefügemerkmale, wie ausscheidungsfreie Bereiche oder entlang von β -Korngrenzen gebildete α_{KG} -Säume, werden vermieden. Als Referenzzustand der Legierung zur Bewertung des THP dient eine Duplex-Auslagerung, bei der eine Erhöhung der Dauerfestigkeit im Vergleich zur technischen Wärmebehandlung hochstabilisierter β -Titanlegierungen durch die indirekte Ausscheidung der α_s -Phase ausgehend von der metastabilen β -Phase (Präkursoren) erfolgt. Gegenüber dieser bereits optimierten Duplex-Auslagerung bewirkt das *Hi-Read*-Verfahren nochmals eine Erhöhung der Streckgrenze um mehr als 4 % bei vergleichbarer Duktilität sowie eine Steigerung der Dauerfestigkeit um etwa 8 % trotz einer um 30 % reduzierten Prozessdauer. Die Rissausbreitungswiderstände beider Gefügestände sind hingegen vergleichbar. Die Namensgebung für den für die hochstabilisierte β -Titanlegierung entworfenen thermohydrogenen Prozess erfolgte in Anleh-

nung an den von *Frank Read* beschriebenen Mechanismus der Versetzungsneubildung und der hierdurch im Mischkristall hervorgerufenen Behinderung des Versetzungsgleitens.

Die Wirkung der thermohydrogenen Behandlung der hochfesten β -Titanlegierung Ti-1023 beruht auf der Bildung und Auflösung von im $(\alpha+\beta)$ -Gefüge gebildeten Hydriden unter Bildung von Versetzungen und Leerstellen. Das 4-stufige *HiRe* ^{β} -Verfahren (*Hydride-induced Recrystallization of β Phase*), bestehend aus den Prozessschritten Hydrogenation bei niedriger Temperatur, β -Lösungsglühung, Dehydrogenation und Auslagerung zur Ausscheidung der α_s -Phase, bietet die beste Möglichkeit zur Festigkeitsoptimierung durch Maximierung des Ausscheidungsdrucks für die α_s -Phase infolge der vollständigen Auflösung der globularen α_p -Phase bei gleichzeitiger Wahrung eines feinen β -Korns durch hydridinduzierte Rekristallisation der β -Phase. Das Rekristallisationsverhalten der β -Phase hängt dabei sehr sensibel von der Auflösungsrate der Hydride im Zusammenspiel mit der Destabilisierung der globularen α_p -Phase ab. Daher erfolgt die Dehydrogenation unter Vakuum als separater Prozessschritt nach der vollständigen Rekristallisation des β -Matrixgefüges.

Im Vergleich zur technischen Wärmebehandlung steigert der *HiRe* ^{β} -Prozess die Streckgrenze um mehr als 8 % bei signifikant reduzierten Auslagerzeiten. Ein Versagen der Proben im elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve deutet jedoch auf eine noch nicht ausgereifte Prozessführung hin. Als Achillesverse des Verfahrens gilt derzeit die Erzeugung thermisch und/oder mechanisch induzierter Randschichten. Die Bildung spröder intermetallischer Phasen durch eine diffusionsbedingte Umverteilung der Legierungselemente wird genauso wie eine unvollständige Wasserstofffreisetzung nicht ausgeschlossen. Die gleichzeitige Erhöhung der Dauerfestigkeit bei weiterer Anhebung der Streckgrenze darf nach der Optimierung der Prozessparameter erwartet werden, so dass die äußerst materialintensiven Ermüdungsversuche Gegenstand in Planung stehender Forschungsvorhaben sein sollen.

Die für die beiden metastabilen β -Titanlegierungen entworfenen THP unterscheiden sich primär in der Art der Hydrogenation. Das *Hi-Read*-Verfahren überführt den Werkstoff Ti-38644 durch die ideale *Sievertssche* Wasserstoffaufnahme an die temperaturspezifische Löslichkeitsgrenze des β -MK für Wasserstoff (zeitunabhängiges Hydrogenationsverhalten). Der Volumenanteil an gebildeten Hydriden ergibt sich nach Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze alleine durch die vorliegende Wasserstoffkonzentration und die Wahl der Auslagertemperatur im Phasendiagramm. Der auf die hochfeste β -Titanlegierung Ti-1023 angewandte *HiRe* ^{β} -Prozess hingegen führt bereits während der Hydrogenation zur Überschreitung der Löslichkeitsgrenze des β -MK für Wasserstoff, sodass die Hydrogenationsdauer über den Volumen-

anteil an ausgeschiedenen Hydriden mitentscheidet (zeitabhängiges Hydrogenationsverhalten). Die für die Hydridbildung in Ti-1023 benötigten hohen Wasserstoffkonzentrationen erfordern eine Wasserstoffbeaufschlagung bei tiefen Temperaturen. Praktikable Hydrogenationszeiten lassen sich hierbei nur durch Beschichten der Probenoberflächen mit einem Wasserstoffabsorber (z. B. Palladium) erreichen. Beim *Hi-Read*-Verfahren hingegen ist ein Beschichten der Proben nicht erforderlich.

Die thermohydrogen in den beiden β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 hervorgerufenen Gefügestände liegen außerhalb der Möglichkeiten konventioneller Wärmebehandlungsmaßnahmen. Dies beinhaltet auch eine graduelle Anpassung der Gefüge an die in der Praxis vorherrschenden Beanspruchungsfälle beispielsweise über eine gezielte Gradierung der Wasserstoffkonzentration. Somit weisen die im Fall der metastabilen β -Titanlegierungen Ti-38644 und Ti-1023 entwickelten thermohydrogenen Prozesse alle Merkmale eines innovativen Verfahrens zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die Realisierung neuartiger Gefügestände auf. Zudem bieten das *Hi-Read*- und das *HiRe* ^{β} -Verfahren ausreichend Optimierungspotential, um diejenigen extrinsischen und intrinsischen Effekte zu verstärken, welche nachweislich zu einer Verbesserung von quasi-statischer und zyklischer Festigkeit über die Optimierung der α_s -Ausscheidungs- und β -Feinkornhärtung sowie die Reduzierung von α_{KG} -Phase und ausscheidungsfreien Zonen führen. Dies kann durch die wiederholte Anwendung der hierfür relevanten legierungsspezifischen Prozessschritte innerhalb thermozyklischer Varianten des *Hi-Read*- und *HiRe* ^{β} -Verfahrens erfolgen.

Literaturverzeichnis

- [1] *Pressemitteilung des Bundespräsidialamtes 14. Dezember 2011.*
URL: www.deutscher-zukunftspreis.de/content/14-dezember-2011-pressemitteilung-des-bundespraesidialamtes (Bezug stammt aus Dezember 2011)
- [2] Senkov O. N., Froes F. H., *Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, Goltsov V. A. (Hrsg.), Kassiopoya, Donetsk, Ukraine, (2001), 255 – 279.
- [3] Froes F. H., Eylon D., Suryanarayana C., *Thermochemical processing of titanium alloys*, JOM, **42 (3)**, (1990), 26 – 29.
- [4] Senkov O. N., Jonas J. J., Froes F. H., *Recent advances in the thermohydrogen processing of titanium alloys – an overview*, JOM, **48 (7)**, (1996), 42 – 47.
- [5] Piskovets V. M., Kolachev B. A., *Effect of thermohydrogen treatment on mechanical and process properties of low-carbon steel*, Met. Sci. Heat Treat., **49 (5 – 6)**, (2007), 301 – 303.
- [6] Housley K. L., *Black Sand: The History of Titanium*, Metal Management Aerospace Inc., Hartford, CT, USA, 2007.
- [7] Gregor W., *Beobachtungen und Versuche über den Menakanite, einen in Cornwall gefundenen magnetischen Sand*, Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelährtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen, **1, 40 – 54**, (1791), 103 – 119.
- [8] Klein U., *Apothecary-chemists in eighteenth century Germany*, in: New narratives in eighteenth-century chemistry: Contributions from the first Francis Bacon workshop, Principe L. M. (Hrsg.), Springer, Dordrecht, Netherlands, (2007), 97 – 137.
- [9] Toftlund H., *Lorenz Crell und das erste chemische Periodicum 1778*, Chemie in unserer Zeit, **12 (6)**, (1978), 199 – 200.
- [10] Schütt H.-W., *Martin Heinrich Klaproth als Archäometer*, Chemie in unserer Zeit, **23 (2)**, (1989), 50 – 52.
- [11] Bugge G., *Das Buch der grossen Chemiker Bd. 1*, Weinheim Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [12] Eylon D., *Who really needs light metals?*, Foliensammlung zum Plenarvortrag, Clausthal Light Alloys Seminar, Clausthal, 20. – 22. November 2006.
- [13] Zwicker U., *Titan und Titanlegierungen*, Springer, Berlin, 1974.
- [14] Fujii H., Ohmiya S., *Hydrogen absorption behaviors of titanium in high pressure gaseous hydrogen*, in: Ti-2007 Science and Technology – Proc. 11th World Titanium Conf., Niinomi N., Akiyama S., Hagiwara M., Ikeda M., Maruyama K. (Hrsg.), The Japan Institute of Metals (JIM), Sendai, Japan, (2007), 773 – 776.

- [15] Matsuo T., Yamabe J., Matsuoka S., Murakami Y., *Influence of hydrogen and pre-strain on tensile properties of type 316L austenitic stainless steel*, in: Effects of Hydrogen on Materials – Proc. 8th Int. Hydrogen Conf., Somerday B., Sofronis P., Jones R. (Hrsg.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009), 105 – 112.
- [16] Delafosse D., Feaugas X., Aubert I., Saintier N., Olive J. M., *Hydrogen effects on the plasticity of fcc nickel and austenitic alloys*, in: Effects of Hydrogen on Materials – Proc. 8th Int. Hydrogen Conf., Somerday B., Sofronis P., Jones R. (Hrsg.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009), 78 – 87.
- [17] Senemmar A., *Einfluss von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Beta-Titanlegierungen*, Dissertation, Siegen, 2002.
- [18] Alvarez A. M., Robertson I. M., Birnbaum H. K., *Hydrogen embrittlement of a metastable β -titanium alloy*, Acta Mater., **52**, (2004), 4161 – 4175.
- [19] Nibur K. A., Somerday B., Balch D. K., San Marchi C., *Sustained load cracking of steels for hydrogen storage and delivery*, in: Effects of Hydrogen on Materials – Proc. 8th Int. Hydrogen Conf., Somerday B., Sofronis P., Jones R. (Hrsg.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009), 341 – 348.
- [20] Gerberich W. W., Stauffer D. D., Sofronis P., *A coexisting view of hydrogen effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE*, in: Effects of Hydrogen on Materials – Proc. 8th Int. Hydrogen Conf., Somerday B., Sofronis P., Jones R. (Hrsg.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009), 38 – 45.
- [21] Ilschner B., *Gradientierte Werkstoffe*, in: Vortragstexte BDLI-Werkstofftag '91, Lagies A., Liesner C. (Hrsg.), Bundesverband der Deutschen Luftfahrt-, Raumfahrt- und Ausrüstungsindustrie e. V., (1992), 149 – 160.
- [22] Berg A., *Gradientengefüge und mechanische Eigenschaften hochfester Titanlegierungen*, Dissertation, Cottbus, 2000.
- [23] Schatt W., Worch H., *Werkstoffwissenschaften*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [24] Bargel H.-J., Schulze G., *Werkstoffkunde*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2005.
- [25] Hornbogen E., *Werkstoffe*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2002.
- [26] Domke W., *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Cornelsen Giradet, Düsseldorf, 2001.
- [27] Bürgel R., Maier H. J., Niendorf T., *Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [28] Peters M., Leyens C., *Titan und Titanlegierungen*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [29] Rösler J., Harders H., Bäker M., *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012.

- [30] Lohse G. M., Prüßner K., Christ H.-J., *Effect of hydrogen on the mechanical properties of metastable beta titanium alloy LCB (Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al)*, CD-Proc. Materials Week 2001, Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, Frankfurt, 2002.
- [31] Senkov O. N., Froes F. H., *Thermohydrogen processing of titanium alloys*, Int. J. Hydrogen Energ., **24**, (1999), 565 – 576.
- [32] Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J., *Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 °C to 1100 °C*, Metall. Mater. Trans. A, **27**, (1996), 3963 – 3970.
- [33] Weißbach W., *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Vieweg, Wiesbaden, 2004.
- [34] Christ H.-J., Prüßner K., Senemmar A., Decker M., *Hydrogen-induced changes of the mechanical properties of beta-titanium alloys – intrinsic and extrinsic effects*, in: Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions – Proc. 7th Int. Hydrogen Conf., Moody N. R., Thompson A. W., Ricker R. E., Was G. W., Jones R. H., (Hrsg.), TMS, Warrendale, PA, USA, (2003), 399 – 408.
- [35] Hall E. O., *Deformation and aging of mild steel: II Characteristics of the Lüders deformation*, Proc. Phys. Soc. B, **64 (9)**, (1951), 747 – 753.
- [36] Petch N. J., *The cleavage strength of polycrystals*, J. Iron Steel Inst., **174**, (1953), 25 – 8.
- [37] Ashby M. F., Jones D. R. H., *Engineering Materials I, An Introduction to Properties, Application and Design*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2005.
- [38] Scattergood R. O., Bacon D. J., *The Orowan mechanism in anisotropic crystals*, Philos. Mag., **31 (1)**, (1975), 179 – 198.
- [39] Hauffe K., *Reaktionen in und an festen Stoffen Bd. 2*, Springer, Berlin, 1966.
- [40] Heumann T., *Diffusion in Metallen Bd. 10*, Springer, Berlin, 1992.
- [41] Fick A., *Über Diffusion*, Annalen der Physik, **170 (1)**, (1855), 59 – 86.
- [42] Crank J., *The Mathematics of Diffusion 2nd Ed.*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1975.
- [43] Carslaw H. S., Jaeger J. C., *Conduction of Heat in Solids 2nd Ed.*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1988.
- [44] Kofstad P., *High Temperature Corrosion*, University Press Ltd., Belfast, Ireland, 1988.
- [45] Birks N., Meier G. H., *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., London, UK, 1983.
- [46] Fromm E., Gebhardt E., *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer, Berlin, 1976.

- [47] Nyilas A., Betz G., Froberg M. G., *Beitrag zur mathematischen Behandlung instationärer Diffusionsvorgänge unter besonderer Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten*, Wärme- und Stoffübertragung, **6**, (1973), 241 – 246.
- [48] Matano C., *On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (The nickel-copper System)*, Jpn. J. Phys, **8 (3)**, (1933), 109 – 113.
- [49] Myrnyy V., *Fehlerabschätzung numerischer Verfahren für partielle Differentialgleichungen*, Diplomanden- und Forschungsseminar, BTU Cottbus, Lehrstuhl für Angewandte Mathematik. Cottbus, (2000), 26.
- [50] Holzer M., *Numerische Mathematik*, Skript, Kapitel Diffusion, Bundeswehruniversität München, Institut für Mathematik & Bauinformatik, München, (2002), 1 – 27.
- [51] Callister W. D., *Materials Science and Engineering 7th Ed.*, John Wiley & Sons, 2007.
- [52] Christ H.-J., *Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe 2.Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [53] Krupp U., *Fatigue Crack Propagation in Metals and Alloys*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [54] Gross D., Seelig Th., *Bruchmechanik 5. Aufl.*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2011.
- [55] Basquin O. H., *The exponential law of endurance tests*, in: Proc. of the American Society for Testing and Materials, **10**, (1910), 625 – 630.
- [56] Coffin L. F., *A study on the effect of cyclic thermal stresses on a ductile metal*, Trans. ASME, **76**, (1954), 931 – 950.
- [57] Manson S. S., *Behaviour of materials under conditions of thermal stresses*, National Advisory Commission on Aeronautics: Report 1170, Lewis Flight Propulsion Laboratory, 1954.
- [58] Landgraf R. W., *The resistance of metals to cyclic deformation*, in: Achievement of High Fatigue Resistance in Metals and Alloys, ASTM STP 467, ASTM, Philadelphia, PA, (1970), 3 – 36.
- [59] ASTM E647 - 15, *Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates*, ASTM, Philadelphia, PA.
- [60] ASTM E399 - 17, *Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials*, ASTM, Philadelphia, PA.
- [61] ASTM E1823 - 13, *Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing*, ASTM, Philadelphia, PA.
- [62] Richard H. A., Sander M., *Ermüdungsrisse 2.Aufl.*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012.

- [63] Hahn H. G., *Bruchmechanik*, Teubner, Stuttgart, 1976.
- [64] Schwalbe K. H., *Bruchmechanik metallischer Werkstoffe*, Hanser, München, 1980.
- [65] Paris P. C., Gomez M. P., Anderson W. E., *A rational analytic theory of fatigue*, *The Trend in Engineering*, **13**, (1961), 9 – 14.
- [66] Ritchie R. O., *Near threshold fatigue crack propagation in steels*, *Int. Met. Rev.*, **24 (5 – 6)**, (1979), 205 – 230.
- [67] Paris P. C., Erdogan F., *A critical analysis of crack propagation laws*, *J. Basic. Eng., Trans. ASME*, **85**, (1963), 528 – 534.
- [68] Eylon D., *Comparisons of light metals based on Ashby's diagrams*, *Foliensammlung, Clausthal Light Alloys Seminar, Clausthal*, 20. – 22. November 2006.
- [69] Lütjering G., Williams J. C., *Titanium 2. Aufl.*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2007.
- [70] Gray T., *Die Elemente - Bausteine unserer Welt*, Kommet, 2013.
- [71] Peters M., *Titanlegierungen - Von den klassischen Anwendungen zu neuen Ufern*, *DGM-Fortbildungsseminar Neue Luftfahrt-Werkstoffe, Köln*, 17. – 18. Mai 2011.
- [72] Heckel T. K., *Isotherme und Thermomechanische Ermüdung von Titanlegierungen*, *Dissertation, Siegen*, 2010.
- [73] El-Chaikh A., Heckel T. K., Christ H.-J., *Thermomechanical fatigue of titanium aluminides*, *Int. J. Fatigue*, **53**, (2013), 26 – 32.
- [74] Batalu D., Cosmeleata G. C., Aloman A., *Critical analysis of the Ti–Al phase diagrams*, *U.P.B. Sci. Bull. B*, **68 (4)**, (2006), 77 – 90.
- [75] Banja P. J., *Beta titanium alloys and their role in the titanium industry*, in: *Beta Titanium Alloys of the 1990's*, Eylon D., Boyer R. R., Koss D. A. (Hrsg.), *Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA*, (1993), 3 – 14.
- [76] Ankem S. Seagle S. R., *Heat treatment of metastable beta titanium alloys*, in: *Beta Titanium Alloys in the 80's*, Boyer R. R., Rosenberg H. W. (Hrsg.), *Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA*, (1983), 107 – 126.
- [77] Gregory J. K., Wagner L., *Heat treatment and mechanical behavior of Beta-C*, *Proc. 7th Int. Conf. on Titanium, Turin, IT, GKSS Report No. 92/E/7*, 1992.
- [78] Wagner L., Gregory J. K., *Improvement of mechanical behavior in Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr by duplex-aging*, in: *Beta Titanium Alloys of the 1990's*, Eylon D., Boyer R. R., Koss D. A. (Hrsg.), *Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA*, (1993), 199 – 209.
- [79] Terlinde G. T., Duerig T. W., Williams J. C., *Microstructure, tensile deformation and fracture in aged Ti-10V-2Fe-3Al*, *Metall. Trans. A*, **14**, (1983), 2101 – 2115.

- [80] Kawabe Y., Muneki S., *Strengthening capability of beta titanium alloys*, in: Beta Titanium Alloys of the 1990's, Eylon D., Boyer R. R., Koss D. A. (Hrsg.), Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, (1993), 187 – 199.
- [81] Boyer R. R., *Design properties of a high strength titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al*, JOM, **32**, (1980), 61 – 65.
- [82] Kuhlman G. W., Chakrabarti A. K., Yu T. L., Pishko R., Terlinde G. T., *LCF, fracture toughness and fatigue/fatigue crack propagation resistance optimization in Ti-10V-2Fe-3Al alloy through microstructural modification*, in: Microstructure, Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth Rate in Titanium Alloys, Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, (1987), 171 – 191.
- [83] Chait R., De Sisto T. S., *The influence of grain size on the high cycle fatigue crack initiation of a metastable beta Ti Alloy*, Metall. Trans. A, **8**, (1977), 1017 – 1020.
- [84] Ferrero J. G., Wood J. R., Russo P. A., *Microstructure/property relationships in bar products of Beta-C*, in: Beta Titanium Alloys of the 1990's, Eylon D., Boyer R. R., Koss D. A. (Hrsg.), Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, (1993), 211 – 226.
- [85] Kuhlman G. W., Chakrabarti A. K., *Room temperature fatigue crack propagation in beta titanium alloys*, in: Microstructure, Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth Rate in Titanium Alloys, Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, (1987), 3 – 15.
- [86] Kuhlman G. W., *Alcoa titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al forgings - data sheets*, in: Beta Titanium Alloys of the 1990's, Eylon D., Boyer R. R., Koss D. A. (Hrsg.), Trans. Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, (1993), 485 – 512.
- [87] Duerig T. W., Allison E., Williams J. C., *Microstructural influences on fatigue crack propagation in Ti-10V-2Fe-3Al*, Metall. Trans. A, **16**, (1985), 739 – 751.
- [88] Atkins P. W., de Paula J., *Physikalische Chemie, 4. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [89] Gerthsen T., *Chemie für den Maschinenbau Bd. 1: Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2007.
- [90] Holman W. R., Crawford R. W., Paredes Jr. F., *Hydrogen diffusion in a beta-titanium alloy*, Trans. Metall. Soc. AIME, **233**, (1965), 1836 – 1839.
- [91] Wasilewski R. J., Kehl G. L., *Diffusion of hydrogen in titanium*, Metallurgica, **50**, (1954), 225 – 230.
- [92] Giesen M., Ibach H., *Bergmann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 6, 2.Aufl.*, de Gruyter, Berlin, 2005.
- [93] Hofmann F., Auer W., *Kinetische Untersuchungen über Wasserstoffabsorption in α -Titan*, Ber. Bunsenges. f. Phys. Chem., **84**, (1980), 1168 – 1174.

- [94] McQuillan A. D., *An experimental and thermodynamic investigation of the hydrogen-titanium system*, Proc. Roy. Soc. A, **204**, (1950), 309 – 323.
- [95] Kirschfeld L., Sieverts A., *Titan und Wasserstoff*, Zeitschrift für physikalische Chemie A, **145**, (1929), 227 – 240.
- [96] Huber H., Kirschfeld L., Sieverts A., *Vanadin, Titan und Wasserstoff*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A und B Serie), **59 (11)**, (1926), 2891 – 2896.
- [97] San-Martin A., Manchester F. D., *The H–Ti (hydrogen–titanium) system*, Bull. Alloy Phase Diagr., **8 (1)**, (1987), 30 – 42.
- [98] Numakura H., Koiwa M., *Hydride precipitation in titanium*, in: Perspectives in Hydrogen in Metals, Ashby M. F., Hirth J. P. (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, UK, (1986), 501 – 509.
- [99] Jones I. P., Ding R., *In situ hydride formation in titanium during focused ion milling*, J. Electron Microsc., **60 (1)**, (2011), 1 – 9.
- [100] Shih D. S., Birnbaum H. K., *Evidence of fcc titanium hydride formation in β titanium alloy: An x-ray diffraction study*, Scripta Metall., **20 (9)**, (1986), 1261 – 1264.
- [101] Boyd J. D., *Precipitation of hydrides in titanium alloys*, Trans ASM, **62**, (1969), 977 – 988.
- [102] Margolin H., Adler P. N., Schulte R. L., *Effect of an alloying element gradient on hydrogen segregation in β -phase titanium*, Scripta Metall., **19 (6)**, (1985), 699 – 702.
- [103] Dornheim M., *Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials*, in: Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases, Moreno J. C. (Hrsg.), InTech, Rijeka, HR, 891 – 918.
- [104] Ukita S., Ohtani H., Hasebe M., *Thermodynamic analysis of the Ti-Zr-H ternary phase diagram*, Adv. Mat. Res., **26 – 28**, (2007), 989 – 992.
- [105] Berger L. W., Williams D. N., Jaffe R. I., *Hydrogen in titanium-aluminum alloys*, Trans. Metall. Soc. AIME, **212**, (1958), 509 – 513.
- [106] Sieverts A., *Palladium und Wasserstoff II*, Z. Physik. Chem., **88**, (1914), 451 – 478.
- [107] Sieverts A., *Die Aufnahme von Gasen durch Metalle*, Z. Metallk., **21**, (1929), 37 – 46.
- [108] Sieverts A., Jurisch E., Metz A., *Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin*, Z. Anorg. Chem., **92**, (1915), 329 – 362.
- [109] Kanani N., *Galvanotechnik Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, Hanser, München-Wien, 2009.
- [110] Bard A. J., *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, vol. V, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.

- [111] Thoma M., *Oberflächentechnik von Titan 1. Ein Beschichtungsprozess zur Herstellung festhaftender galvanischer Schichten auf Titanwerkstoffen*, Metalloberfläche, **36**, (1982), 134 – 143.
- [112] Wipf H., *Diffusion of hydrogen in metals*, in: Hydrogen in Metals III, Alefeld G., Völkl J. (Hrsg.), Topics in Applied Physics, Springer, Berlin Heidelberg, Deutschland, **73**, (1997), 51 – 91.
- [113] Zoltowski P., Makowska E., *Diffusion coefficient of hydrogen in α -phase palladium and palladium-platinum alloy*, Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, (2001), 2935 – 2942.
- [114] Holleck G. L., *Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys*, J. Phys. Chem. **74** (3), (1970), 503 – 511.
- [115] Driver R., *Electrodeposition of palladium on iron and steel for electrochemical hydrogen permeation studies*, J. Electrochem. Soc., **128**, (1981), 2367 – 2369.
- [116] Christ H.-J., Decker M., Zeitler S., *Kinetics and thermodynamics of the absorption of hydrogen in β -titanium alloys*, J. Therm. Anal. Calorim., **55**, (1999), 609 – 617.
- [117] Christ H.-J., Schütz M., Zeitler S., *Thermogravimetric study of the hydrogen uptake of the metastable β -titanium alloy Ti 38-6-44*, Mater. Corros., **49**, (1998), 13 – 17.
- [118] Prüßner K., Decker M., Christ H.-J., *Hydrogen uptake, diffusion and solubility in commercial β -titanium alloys*, Adv. Eng. Mater., **4** (5), (2002), 308 – 312.
- [119] Somerday B., Sofronis P., Jones R., *Effects of Hydrogen on Materials - Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf.*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2009.
- [120] Somerday B., Sofronis P., *Hydrogen - Materials Interactions - Proc. of the 2012 Int. Hydrogen Conf.*, ASME Press, New York, NY, USA, 2014.
- [121] Gangloff R. P., Somerday B. P., *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012.
- [122] Johnson W. H., *On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids*, Proc. Roy. Soc. A, **23**, (1875), 168 – 179.
- [123] Froes F. H., Senkov O. N., Qazi J. I., *Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys: Thermohydrogen processing*, Int. Mater. Rev., **49** (3 – 4), (2004), 227 – 245.
- [124] Eliezer D., Eliaz N., Senkov O. N., Froes F. H., *Positive effects of hydrogen in metals*, Mat. Sci. Eng. A, **280**, (2000), 220 – 224.
- [125] Costa J. E., Banerjee D., Williams J. C., *Hydrogen effects in β -titanium alloys*, in: Beta Titanium Alloys in the 80's, Boyer R. R., Rosenberg H. W. (Hrsg.), Metall. Soc., Warrendale, PA, USA, (1984), 69 – 84.

- [126] Alvarez A.-M., *On the effect of hydrogen on the mechanical behavior of Beta-C titanium in aged condition*, PhD thesis, Urbana Champaign, IL, USA, 1999.
- [127] Christ H.-J., Alvarez A.-M., Birnbaum H. K., Robertson I. M., *The influence of hydrogen on the fatigue behaviour of the beta-titanium alloy Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr*, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., **19** (12), (1996), 1421 – 1434.
- [128] Teter D. F., Robertson I. M., Birnbaum H. K., *The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β -titanium*, Acta Mater., **49** (20), (2001), 4313 – 4323.
- [129] Zhong L., Freeman A. J., Wu R., Olson G. B., *Charge transfer mechanism of hydrogen-induced intergranular embrittlement of iron*, Phys. Rev. B, **21**, (2000), 938 – 941.
- [130] Gaudett M. A., Scully J. R., *The effects of pre-dissolved hydrogen on cleavage and grain boundary fracture initiation in metastable Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr*, Metall. Mater. Trans., **30**, (1999), 65 – 79.
- [131] Costa J. E., Williams J. C., Thompson A. W., *The effect of hydrogen on mechanical properties in Ti-10V-2Fe-3Al*, Metall. Trans. A, **18**, (1987), 1421 – 1429.
- [132] Robertson I. M., Lillig D., Ferreira P. J., *Revealing the fundamental processes controlling hydrogen embrittlement*, in: Effects of Hydrogen on Materials - Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf., Somerday B., Sofronis P., Jones R. (Hrsg.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009), 22 – 37.
- [133] Shih D. S., Robertson I. M., Birnbaum H. K., *Hydrogen embrittlement of alpha titanium: In situ TEM studies*, Acta Metall., **36**, (1988), 111 – 124.
- [134] Birnbaum H. K., Sofronis P., *Hydrogen-enhanced localized plasticity: A mechanism for hydrogen related fracture*, Mat. Sci. Eng. A, **176**, (1993), 191 – 202.
- [135] Robertson I. M., *The effect of hydrogen on dislocation dynamics*, Eng. Fract. Mech., **68**, (2001), 671 – 692.
- [136] Bahr D. F., Nibur K. A., Somerday B. P., *Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel*, Acta Mater., **54**, (2006), 2677 – 2684.
- [137] Trojano A. R., *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*, Trans. ASM, **52**, (1960), 54 – 80.
- [138] Morlet J. G., Johnson H. H., Trojano A. R., *A new concept of hydrogen embrittlement in steel*, J. Iron and Steel Inst., **189**, (1958), 37 – 44.
- [139] Oriani R. A., *Hydrogen-the versatile embrittler*, Corrosion, **43** (7), (1987), 390 – 397.
- [140] Birnbaum H. K., *Mechanisms of hydrogen related fracture of metals*, in: Hydrogen Effects on Material Behavior, Moody N. R., Thompson A. W. (Hrsg.), TMS, Warrendale, PA, USA, (1990), 639 – 658.

- [141] Hirth J. P., *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*, Metall. Trans. A, **11**, (1980), 861 – 890.
- [142] Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Boellinghaus T., *Hydrogen embrittlement in hydride- and non hydride-forming systems - microstructural/phase changes and cracking mechanisms*, in: Proc. 11th Int. Conf. on Fracture, March 20 – 25, (2005), 123 – 130.
- [143] Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., *Hydrogen-assisted degradation of titanium based alloys*, Mater. Trans. **45 (5)**, (2004), 1594 – 1600.
- [144] Dolukhanyan S. K., Aleksanyan A. G., Ter-Galstyan O. P., Shekhtman V. Sh., Sakharov M. K., Abrosimova G. E., *Specifics of the formation of alloys and their hydrides in Ti-Zr-H System*, Russ. J. Phys. Chem. B, **1 (6)**, (2007), 563 – 569.
- [145] Shi S. Q., Ma X. Q., Jing X. N., Guo X. H., Chen L. Q., *Phase field simulation of hydrogen diffusion and hydride formation pattern in zirconium*, Proc. 18th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 18), August 7 – 12, (2005), 186 – 197.
- [146] Silva K. R. F., dos Santos D. S., Ribeiro A. F., Almeida L. H., *Hydrogen diffusivity and hydride formation in rich-zirconium alloys used in nuclear reactors*, Defect Diffus. Forum, **Vols. 297 – 301**, (2010), 722 – 727.
- [147] Zhang S. Q., *Hydrogenation behaviour, microstructure and hydrogen treatment for titanium alloys*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, Goltsov V. A. (Hrsg.), Kassiopaya, Donetsk, Ukraine, (2001), 281 – 298.
- [148] Zhang Y., Zhang S. Q., *Hydrogenation characteristics of Ti-6Al-4V cast alloy and its microstructural modification by hydrogen treatment*, Int. J. Hydrogen Energy, **22 (2/3)**, (1997), 161 – 168.
- [149] Rahim J., Senkov O. N., Froes F. H., *Phase transformations in the Ti-6Al-4V-H system*, JOM, **54 (2)**, (2002), 68 – 71.
- [150] Duerig T. W., Middleton R. M., Terlinde G. T., Williams J. C., *Stress assisted transformation in Ti 10-2-3*, in: Titanium '80 Science and Technology - Proc. of the 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, 19. – 22. May 1980, Kimura H., Izumi O. (Hrsg.), TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, **Vol. 4**, (1980), 1503 – 1512.
- [151] Terlinde G. T., Duerig T. W., Williams J. C., *The effect of heat treatment on microstructure and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al*, in: Titanium '80 Science and Technology - Proc. of the 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, 19. – 22. May 1980, Kimura H., Izumi O. (Hrsg.), TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, **Vol. 4**, (1980), 1571 – 1581.
- [152] Duerig T. W., Albrecht J., Richter D., Fischer P., *Formation and reversion of stress induced martensite in Ti 10V-2Fe-3Al*, Acta Metall., **30**, (1982), 2161 – 2172.
- [153] Christian J. W., *The Theory of Transformations in Metals and Alloys 2nd Ed.*, Pergamon, Oxford, 1975.

- [154] Boyer R. R., Welsch G., Collings E. W., *Materials Properties Handbook: Titanium alloys*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994.
- [155] Qazi J. I., Senkov O. N., Rahim J., Genc A., Froes F. H., *Phase transformations in the Ti-6Al-4V-xH alloys*, Metall. Mater. Trans. A, **32**, (2001), 2453 – 2463.
- [156] Kerr W. R., Smith R. R., Rosenblum M. E., Gurney F. J., Mahajan Y. R., Bidwell L. R., *Hydrogen as an alloying element in titanium (Hydrovac)*, in: Titanium'80, Science and Technology - Proc. of the 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, 19. – 22. May 1980, Kimura H., Izumi O. (Hrsg.), TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, **Vol. 4** (1980), 2477 – 2486.
- [157] Kerr W. R., *The effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V*, Metall. Trans. A, **16**, (1981), 1077 – 1087.
- [158] Qazi J. I., Senkov O. N., Rahim J., Froes F. H., *Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys*, Mater. Sci. Eng. A, **359** (1), (2003), 137 – 149.
- [159] Gong B., Lai Z. H., Zhang C. B, Chin. J. Met. Sci. Technol., **6**, (1991), 425 – 429.
- [160] Zhang C., Bian W., Lai Z., Gong B., *Structure of hydrides in highly hydrogenated Ti-6Al-4V alloy*, Acta Metall. Sin. A, **28** (4), (1992), 10 – 16.
- [161] Zwicker U., Schleicher V., US Patent No. 2892742, Juni 1959.
- [162] Sozanska M., *Effect of high-temperature hydrogen treatment on the microstructure and properties of titanium alloy Ti-6Al-4V*, Mater. Sci. Eng., **22**, (2011), 1 – 11.
- [163] Niu Y., Li M., *Application of thermohydrogen processing for formation of ultrafine equiaxed grains in near α Ti 600 alloy*, Metall. Mater. Trans. A, **40**, (2009), 3009 – 3015.
- [164] Li M., Zhang W., Zhu T., Hou H., Li Z., *Effect of hydrogen on microstructure of Ti-6Al-4V alloys*, Rare Metal Mat. Eng., **39** (1), (2010), 1 – 5.
- [165] Sun Z., Zhou W., Hou H., *Strengthening of Ti-6Al-4V alloys by thermohydrogen processing*, Int. J. Hydrogen Energ., **34**, (2009), 1971 – 1976.
- [166] Zhao Y. Q., Cao X. M., Xi Z. P., *Effects of thermohydrogen treatment on microstructures of $\alpha+\beta$ and β Titanium alloys as-cast*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **17**, (2007), 471 – 476.
- [167] Li M., Lin Y., *Grain refinement in near alpha Ti60 titanium alloy by the thermohydrogenation treatment*, Int. J. Hydrogen Energ., **32**, (2007), 626 – 629.
- [168] Guitar A., Vigna G., Luppò M., *Microstructure and tensile properties after thermohydrogen processing of Ti-6Al-4V*, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., **2** (2), (2009), 156 – 163.

- [169] Matthews L. A., Knutsen R. D., *Microstructure evolution in Ti-6Al-4V alloy during hydrogen dosing at elevated temperature*, J. S. Afr. I. Min. Metall., **111**, (2011), 155 – 158.
- [170] Murzinova M. A., *Application of thermohydrogen treatment for enhancement of the high-temperature strength of VT9 titanium alloy*, Mater. Sci., **44 (3)**, (2008), 380 – 386.
- [171] Murzinova M. A., Salishchev G. A., Afonichev D. D., *The effect of hydrogen on dynamic recrystallization of α -titanium alloys*, Mater. Sci. Forum, **467 – 470**, (2004), 1223 – 1228.
- [172] Il'in A. A., Skvortsova S. V., Mamonov A. M., Permyakova G. V., Kurnikov D. A., *Effect of thermohydrogen treatment on the structure and properties of titanium alloy castings*, Met. Sci. Heat Treat., **44 (5 – 6)**, (2002), 185 – 189.
- [173] Schuh C., Dunand D. C., *Internal stress plasticity due to chemical stresses*, Acta Mater., **49 (17)**, (2001), 3387 – 3400.
- [174] Zwigl P., Dunand D. C., *Internal-stress plasticity in titanium by cyclic alloying / dealloying with hydrogen*, J. Mater. Process. Technol., **117**, (2001), 409 – 417.
- [175] Shaoqing Z., Linruo Z., *Effect of hydrogen on the superplasticity and microstructure of Ti-6Al-4V*, J. Alloy. Compd., **218 (2)**, (1995), 233 – 236.
- [176] Gong B., Zhang C. B., Lai Z. H., *Improvement of superplastic properties of Ti-6Al-4V alloy by temporary alloying with hydrogen*, J. Mater. Sci. Lett., **13 (21)**, (1994), 1561 – 1563.
- [177] Niinomi M., Gong B., Kobayashi T., Ohyabu Y., Toriyama O., *Fracture characteristics of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe with refined microstructure using hydrogen*, Metall. Mater. Trans. A, **26**, (1995), 1141 – 1151.
- [178] Zhang S. Q., Pan F., *Hydrogen treatment of cast Ti-6Al-4V alloy*, Chin. J. Met. Sci. Technol., **6**, (1990), 187 – 192.
- [179] Smickley R. J., Dardi L. E., US Patent No. 4505764, March 1985.
- [180] Levin L., Eylon D., Vogt R., US Patent No. 4612066, September 1986.
- [181] Levin L., Eylon D., Froes F. H., Vogt R., US Patent No. 4655855, July 1985.
- [182] Eylon D., Froes F. H., Yolton C. F., US Patent No. 4820360, April 1989.
- [183] Eylon D., Froes F. H., Yolton C. F., US Patent No. 4872927, October 1989.
- [184] Lederich R. J., Sastry S. M., US Patent No. 4415375, November 1983.

- [185] Ilyin A. A., Polkin I. S., Mamonov A. M., Nosov V. K., *Thermohydrogen treatment – the base of hydrogen technology of titanium alloys*, in: Titanium '95 Science and Technology - Proc. of the 8th Int. Conf. on Titanium, Birmingham, UK, 22. – 26. October 1995, Blenkinsop P. A., Evans W. J., Flower H. M. (Hrsg.), Institute of Materials, London, UK, **Vol. 3**, (1996), 2462 – 2469.
- [186] Il'in A. A., Skvortsova S. V., Mamonov A. M., *Control of the structure of titanium alloys by the method of thermohydrogen treatment*, Mater. Sci., **44 (3)**, (2008), 336 – 341.
- [187] Niu Y., Li M., *Application of thermohydrogen processing for formation of ultrafine equiaxed grains in near α Ti600 alloy*, Metall. Mater. Trans. A, **40**, (2009), 3009 – 3015.
- [188] Nakahigashi M., Yoshimura H., *Ultra-fine grain refinement and tensile properties of titanium alloys obtained through protium treatment*, J. Alloy. Compd., **Vol. 330 – 332**, (2002), 384 – 388.
- [189] Wang Q., Sun D. L., *Study of hydrogen treatment for improving strength and plasticity of Ti-6Al-4V alloy*, in: Effects of Hydrogen on Materials - Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf., Somerday B., Sofronis P., Jones R. (Hrsg.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2009), 235 – 242.
- [190] *ATI 38–644TM Technical Data Sheet*.
URL: https://atimetals.com/Documents/ati_38-644_tds_en_v1.pdf
- [191] *TIMETAL® 10–2–3 Technical Data Sheet*.
URL: <http://www.timet.com/images/document/datasheets/metastablebetaalloys/10-2-3.pdf>
- [192] Duerig T. W., Terlinde G. T., Williams J. C., *Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al*, Metall. Trans. A, **11**, (1980), 1987 – 1998.
- [193] *Metallographic preparation of titanium, Struers Application Notes*.
URL: http://www.struers.com/resources/elements/12/104827/Application_Note_Titanium_English.pdf
- [194] Petzow G., *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen 6. Aufl.*, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 2006.
- [195] DIN EN ISO 643:2013-05, Stahl-Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße, URL: <http://www.beuth.de>
- [196] Lohse G. M., *Nutzung von Wasserstoff bei der Wärmebehandlung zur Gefügeoptimierung von β -Titanlegierungen*, Dissertation, Siegen, 2008.
- [197] Deubelbeiss E., *Dauerfestigkeitsversuche mit einem modifizierten Treppenstufenverfahren*, Materialprüfung, **16 (8)**, (1974), 240 – 244.

- [198] Maening W.-W., *Vergleichende Untersuchung über die Eignung der Treppenstufen-Methode zur Berechnung der Dauerschwingfestigkeit*, Materialprüfung, **3 (1)**, (1971), 6 – 11.
- [199] Saxena A., Hudak S. J., Donald J. K., Schmidt D. W., *Computer controlled decreasing stress intensity technique for low rate fatigue crack growth testing*, J. Test. Eval., **6 (3)**, (1978), 167 – 174.
- [200] Christ H.-J., Decker M., Zeitler S., *Hydrogen diffusion coefficients in the titanium alloys IMI 834, Ti 10-2-3, Ti 21 S and Alloy C*, Metall. Mater. Trans. A, **31**, (2000), 1507 – 1516.
- [201] Christ H.-J., Schroers S., dos Santos F. H. S., *Diffusion of hydrogen in titanium-vanadium alloys*, Defect Diffus. Forum, **237 – 240**, (2005), 340 – 345.
- [202] Schmidt P., Christ H.-J., *Effect of phase stability and composition on hydrogen diffusion in the binary systems Ti–Mo and Ti–V and related Ti–base alloys*, Int. J. Mat. Res., **99**, (2008), 1098 – 1106.
- [203] Schmidt P., Christ H.-J., *Effect of β -stability on diffusion of hydrogen in β -titanium alloys*, in: Ti-2007 Science and Technology, Niinomi M., Akiyama S., Hagiwara M., Ikeda M., Maruyama K. (Hrsg.), The Japan Institute of Metals (JIM), Sendai, Japan, (2007), 765 – 768.
- [204] Murray J. L., *Mo–Ti (Molybdenum–Titanium)*, in: Binary Alloy Phase Diagrams, Massalski T. B., Murray J. L., Bennet L. H., Baker H. (Hrsg.), ASM, Materials Park, Ohio, **Vol. 2**, (1987), 1637.
- [205] Murray J. L., *Ti–V (Titanium–Vanadium)*, in: Binary Alloy Phase Diagrams, Massalski T. B., Murray J. L., Bennet L. H., Baker H. (Hrsg.), ASM, Materials Park, Ohio, USA, **Vol. 2**, (1987), 2134.
- [206] Flender M., *Volumetrische Untersuchungen zur Wasserstoffaufnahme an zwei Beta-Titanlegierungen in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand*, Diplomarbeit, Siegen, 2010.
- [207] Kurtz O., Barthelmes J., Rüther R., *Optimierte Palladiumschichten für moderne technische und dekorative Anwendungen*, Galvanotechnik, Eugen G. Leuze, 1/2008, 74 – 80.
- [208] Espe W., Knoll M., Wilder M. P., *Getter materials for electron tubes*, Electronics, **23**, (1950), 80 – 86.
- [209] Schmidt P., El-Chaikh A., Christ H.-J., *Effect of duplex aging on the initiation and propagation of fatigue cracks in the solute-rich metastable β -titanium alloy Ti 38–644*, Metall. Mater. Trans. A, **42 (9)**, (2011), 2652 – 2667.
- [210] Rack H. J., Headley T. J., *Phase transformation in Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo*, Metall. Trans. A, **10**, (1979), 909 – 920.

- [211] Ankem S., Banerjee D., McNeish D. J., Williams J. C., Seagle S. R., *Silicide formation in Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo*, Metall. Trans. A, **18**, (1987), 2015 – 2025.
- [212] El-Chaikh A., Schmidt P., Christ H.-J., *Study on the beneficial effects of duplex aging on microstructure phenomena determining the fatigue life of the metastable β -titanium alloy Ti 38-644*, in: Ti-2011 - Proc. of the 12th Int. Conf. on Titanium, Peking, China, 19. – 24. Juni 2011, Zhou L., Chang H., Lu Y., Xu D. (Hrsg.), Science Press, Peking, China, **Vol. 1**, (2012), 745 – 749.
- [213] Kiese J., Wagner L., *Fatigue behavior in Ti-10V-2Fe-3Al: Microstructural effects on crack nucleation and microcrack growth*, in: Fatigue'96 – Proc. of the 6th Int. Fatigue Conf., Lütjering G., Nowack H. (Hrsg.), Pergamon, Berlin, Germany, **Vol. II**, (1996), 959 – 966.
- [214] Jha S. K., Ravichandran K. S., *Effect of aging on mean stress (stress ratio) dependence of fatigue crack growth in a beta-titanium alloy: Ti-10V-2Fe-3Al*, Metall. Trans. A, **31**, (2000), 703 – 713.
- [215] Jha S. K., Ravichandran K. S., *Effect of aging on the dependence of fatigue crack growth behavior on mean stress (stress ratio) in the β -titanium alloy: Ti-10V-2Fe-3Al*, in: Fatigue Behavior of Titanium Alloys, Boyer R. R., Eylon D., Lütjering G. (Hrsg.), TMS, Warrendale, PA, USA, (1999), 149 – 159.
- [216] Terlinde G. T., Rathien H. J., Schwalbe K. H., *Microstructure and fracture toughness of aged β -Ti alloy Ti-10V-2Fe-3Al*, Metall. Trans. A, **19**, (1988), 1037 – 1049.
- [217] Christ H.-J., Schmidt P., *Influence of beta stability on hydrogen diffusion in various beta titanium alloys*, Defect and Diffusion Forum, **289 – 292**, Diffusion in Materials – DIMAT, 2009, 87 – 94.
- [218] Duwez P., Taylor J. L., *Effect of rate of cooling on the alpha-beta transformation in titanium and titanium-molybdenum alloys*, Trans. Metall. Soc. AIME, **191**, (1951), 765 – 771.
- [219] Pound B. G., *The effect of aging on hydrogen trapping in β -titanium alloys*, Acta Metall. Mater., **42**, (1994), 1551 – 1559.
- [220] Fast J. D., *Interaction of Metals and Gases*, Academic Press, NY, USA, 1965.
- [221] Pound B. G., *Hydrogen trapping in aged β -titanium alloys*, Acta Mater., **45**, (1997), 2059 – 2068.
- [222] Catalan-Asenjo H., *Entwicklung eines Cr^{6+} freien Titanaktivierungsverfahrens zur elektrochemischen Beschichtung*, Dissertation, Cottbus, 2007.
- [223] Decker M., Christ H.-J., *Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe von β -Titanlegierungen*, in: Tagungsband zum 7. Symposium Nichtmetalle in Metallen, Hirschfeld D. (Hrsg.), 23. – 25. März 1998, Münster, GDMB-Informationsgesellschaft, Clausthal-Zellerfeld, (1998), 79 – 88.

- [224] Macin V., *Nutzung von Wasserstoff zur gezielten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Beta-Titanlegierungen*, Dissertation, Siegen, 2019.
- [225] Macin V., Christ H.-J., *Hydride-induced microstructure optimization of high-strength beta titanium alloy Ti 10-2-3 by thermohydrogen treatment* in: Proc. Euro Light Mat 2013: *International Congress on Light Materials*, (DGM, 2013), 1 – 6.
- [226] Macin V., Christ H.-J., *Influence of hydride-induced microstructure modification on mechanical properties of metastable beta titanium alloy Ti 10V-2Fe-3Al*, Int. J. Hydrogen Energ., **40 (47)**, (2015), 16878 – 16891.
- [227] Ibrahim K. M., Khourshid M., Ebied S., *Aging time optimization for a low cost beta (LCB) titanium alloy*, Int. J. Sci. Eng. Res., **5 (10)**, (2014), 105 – 108.
- [228] Azimzadeh S., Rack H. J., *Phase transformation in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al*, Metall. Mater. Trans. A, **29 (10)**, (1998), 2455 – 2467.
- [229] Christ H.-J., Lohse G. M., *Possibilities and limits of thermohydrogen processing of beta titanium alloy Timetal 10-2-3*, Int. J. Mater. Res., **97**, (2006), 1355 – 1362.
- [230] El-Chaikh A., Schmidt P., Christ H.-J., *Fatigue properties of duplex-aged Ti 38-644 metastable beta titanium alloy*, Procedia Eng., **2**, (2010), 1973 – 1982.
- [231] Berg A., Kiese J., Wagner L., *Microstructural gradients in Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr for excellent HCF strength and toughness*, Mat. Sci. Eng. A, **243**, (1998), 146 – 149.
- [232] Wagner L., Lütjering G., *Influence of surface condition on fatigue strength*, in: Fatigue'96 – Proc. of the 6th Int. Fatigue Conf., Lütjering G., Nowack H. (Hrsg.), Pergamon, Berlin, Germany, **Vol. II**, (1996), 323 – 327.
- [233] Gregory J. K., Wagner L., *Selective surface aging to improve fatigue behavior in a high-strength beta titanium alloy*, in: Fatigue'93 – Proc. of the 5th Int. Fatigue Conf., EMAS, West Midlands, UK, **Vol. II**, (1993), 177 – 183.
- [234] Berg A., Wagner L., *Near-surface gradient microstructures in metastable beta-titanium alloys for improved performance*, Mater. Sci. Forum, **Vols. 308 – 311**, (1999), 307 – 312.