

# Wasserstoff als temporäres Legierungselement zur Erzeugung spezifischer Gefügegradienten in der $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung Ti-6Al-4V

CHRISTOPHER DAVID SCHMIDT



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 34/2023  
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



**Christopher David Schmidt**

Wasserstoff als temporäres Legierungselement  
zur Erzeugung spezifischer Gefügegradienten in  
der  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung Ti-6Al-4V

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, 2023

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

© Copyright Christopher David Schmidt 2023  
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,  
Universität Siegen 2023  
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:467-26752  
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/2675>  
<https://doi.org/10.25819/ubsi/10462>  
ISBN 978-3-00-077481-2  
ISSN 2193-5106

# Wasserstoff als temporäres Legierungselement zur Erzeugung spezifischer Gefügegradienten in der $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung Ti-6Al-4V

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Christopher David Schmidt, M. Sc.

aus Kreuztal

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2023

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

Korreferent: Assoc. Prof. Priv.-Doz. Dr. tech. M. Auinger

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2023



„DU ZEIGST MIR DEN WEG ZUM LEBEN. DORT WO DU BIST, GIBT ES LEBEN IN FÜLLE.  
GUTES HÄLT DEINE HAND EWIG BEREIT.“

Ps. 16, Vers 11



# Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Siegen. Die damit verbundenen Aufgaben gingen mit einigen Herausforderungen einher, gaben mir aber auch die Möglichkeit mich frei zu entfalten und an diesen zu wachsen. An erster Stelle möchte ich mich daher bei Herrn Prof. Dr.-Ing. i. R. habil. Hans-Jürgen Christ für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Er gestattete mir eine Vielzahl an Freiheiten, ermöglichte es mir somit mich mit faszinierenden und vielfältigen Fragestellungen der Werkstofftechnik auseinanderzusetzen und unterstützte mich und meine Arbeit unermüdlich durch fachliche Diskussionen und persönliche Gespräche. Ein Höhepunkt meiner Promotionszeit wird die Teilnahme an den Konferenzen in Nantes, Frankreich (World Titanium Conference 2019), in San Diego, California (TMS Annual Meeting 2023) und in Edinburgh, Schottland (World Titanium Conference 2023) bleiben, auf denen ich Zwischenergebnisse vorstellen und spannende Projekte sowie Menschen kennenlernen durfte.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Carsten Siemers vom Institut für Werkstoffe der Technischen Universität Braunschweig, den ich durch meine Teilnahme an den Sitzungen des DGM-Fachausschuss Ti kennenlernen durfte, und Herrn Assoc. Prof. Dr. tech. Michael Auinger von der University of Warwick, dessen Bereitschaft zur Übernahme des Korreferates mich sehr ehrt. Ihr Interesse an meiner Arbeit und die gemeinsamen fachlichen Diskussionen bereicherten diese auch um die zwischenmenschliche Komponente.

Ebenso bedanke ich mich bei allen MitarbeiterInnen und FreundInnen des Instituts, die mich bei meinem Promotionsvorhaben unterstützt und begleitet haben. In diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Dr.-Ing Peter Schmidt, Herrn Dipl.-Ing. Vitali Macin, Herrn Mohammed Mohsun, M. Sc., Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Kramer und Herrn Dr.-Ing. Arne Ohrndorf sowie Herrn Dr.-Ing. Ali El-Chaikh von der Fa. Liebherr Aerospace Lindenberg GmbH und Herrn Prof. Dr.-Ing. Axel von Hehl sowie Herrn Tim Heinz, M. Sc. vom Lehrstuhl für Regelungstechnik - Mechatronik der Universität Siegen für ihre tatkräftige Unterstützung und die vielfältigen und fruchtbaren Diskussionen rund um das Projekt erwähnen. Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen KollegInnen und FreundInnen Mustafa und Steven, im Speziellen für das Korrekturlesen, Matthias vor allem für das Entwickeln und Umsetzen gemeinsamer Ideen zu einem nachhaltigeren Lebensstil, meiner langjährigen Büro- und Leidensgenossin Carolin, Keyur und Chirag für den interkulturellen und –spirituellen Austausch und Anna für das freundschaftliche Miteinander und die gegenseitige Unterstützung. Mein Dank gilt auch den studentischen Hilfskräften, Abschluss- und Studienarbeitern Seyma Aslan, M. Sc., Julian Müller, M. Sc., Pallavi Reddy, M. Sc., Maximilian Butzkamm, M. Sc., Florian Loebich, M. Sc., Sampada Dhontireddy, B. Sc., Udesh Cuddalore, B. Sc., Bharath Venkata, M. Sc., Satish Antarvedipalem, M. Sc., Eva

Zammert, M. Sc. und vor allem meinem langjährigen Weggefährten Simon Ortmann, M. Sc., die einen erheblichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen sowie mich in meiner Entwicklung gefördert haben und die ich auf dem Weg in das Berufsleben begleiten und unterstützen durfte.

Der Micro- and Nanoanalytics Facility (MNaF) und dem Lehrstuhl für Chemie und Struktur neuer Materialien der Universität Siegen in Person von Herrn Dr. rer. nat. Yilmaz Sakalli, Dr.-Ing. Julian Müller und Patrick Hartwich, M. Sc., sei für die Unterstützung bei der Materialcharakterisierung sowie der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (SDW), besonders in Person von Herrn Dr. Friedrich Anders, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ihre finanzielle Unterstützung zu danken.

Mein Dank gilt auch meinen Freunden und Gönnern und hier ganz besonders meinen Schwiegereltern und deren Partnern, meinem Bruder Jendrik Johannes und seiner Partnerin Victoria Katharina, meinem Schwager Tom Lukas sowie meinen Freunden Jan, David und Matthias, ohne die ich nie ein Promotionsvorhaben aufgenommen hätte. Darüber hinaus danke ich Laura und Stefan vor allem für die kulinarische und musische Ablenkung durch unsere Besuche während meiner Promotionszeit, Rike und Christian vor allem für die geistliche Unterstützung, Wiebke und Felix für das unternehmerische Brainstorming und dem gesamten Hauskreis für die geistliche Erbauung, Valter und Jacqueline für das Savoir-vivre zu geselligen Anlässen und den PionierInnen sowie besonders Tanja, Nicol und Joachim für die regelmäßigen Treffen zur Reflexion von Gottes Spuren im Alltag.

Der Ausspruch, dass Familie und Freundschaft immer an erster Stelle stehen sollen, wird durch euch und viele andere für mich mit Leben gefüllt. Meinen Eltern Karolin und Johannes danke ich dafür, mich befähigt, geführt, begleitet und, wenn nötig, aufgefangen und schließlich ziehen gelassen zu haben.

Meine Frau Mona und unsere Töchter Ida Tabea und Matea Selma sind für mich das größte Geschenk auf Erden. Euch möchte ich diese Arbeit widmen und zuletzt meinem himmlischen Vater für die unzähligen Möglichkeiten, Begegnungen, Gaben und Befähigungen danken.

Kreuztal, im September 2023

*Christopher David Schmidt*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur .....</b>	<b>III</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>X</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen und Literaturkenntnisstand .....</b>	<b>4</b>
2.1 Einführung in die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen.....	4
2.1.1 .....Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung bei Metallen.....	4
2.1.2 .....Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe .....	5
2.2 Diffusion.....	7
2.2.1 .....Mathematische Beschreibung von Diffusionsvorgängen.....	7
2.2.2 .....Mechanismen der Festkörperdiffusion .....	8
2.3 Ti und Ti-Legierungen.....	8
2.3.1 .....Klassifizierung von Ti-Legierungen.....	9
2.3.2 .....( $\alpha$ + $\beta$ )–Ti-Legierungen .....	11
2.3.3 .....Herstellung von Gradientenwerkstoffen.....	13
2.4 Ti und Wasserstoff .....	16
2.4.1 .....Das System Ti und Wasserstoff (Ti–H) .....	16
2.4.2 .....Thermodynamik und Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe in Titan .....	17
2.5 Thermohydrogene Behandlung .....	19
<b>3 Werkstoffauswahl, experimentelle Methoden und Modellierungskonzepte .....</b>	<b>25</b>
3.1 Favorisierte <i>THT</i> -Strategien .....	25
3.2 Werkstoffauswahl.....	28
3.3 Experimentelle Methoden.....	29
3.3.1 .....Bestimmung der charakteristischen Werkstoffkennwerte zur Wasserstoffaufnahme und -abgabe .....	31
3.3.2 .....Wärmebehandlung .....	38
3.3.3 .....Mikrostrukturuntersuchung .....	40
3.3.4 .....Mechanisch-technologische Untersuchungen .....	45
3.4 Modellierungskonzepte der Titan-Wasserstoff-Reaktion.....	52
3.4.1 .....Thermodynamische Modellierung des Ti–6Al–4V/H-Systems .....	53
3.4.2 .....Mechanismenbasierte Modellierung und computergestützte Simulation der Ti–6Al–4V/H-Wechselwirkung .....	54
3.4.3 .....Vorbetrachtungen und Modellannahmen .....	56
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>57</b>

4.1	Charakterisierung der Liefer- und Lösungsglühzustände.....	57
4.2	Wasserstoffaufnahme in Ti-6Al-4V .....	64
4.2.1	.....Wasserstoffdiffusion in Ti-6Al-4V .....	64
4.2.2	.....Wasserstofflöslichkeit in Ti-6Al-4V .....	67
4.3	Thermohydrogene Behandlung zur Erzeugung von Gefügegradienten in Ti-6Al-4V .....	76
4.3.1	.....Auswahl der Lösungsglüh-, Wasserstoffbeladungs- und Entgasungsparameter .....	76
4.3.2	.....Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften des <i>THT</i> -induzierten Gefügegradienten .....	86
4.3.3	.....Übertragung der <i>THT</i> -induzierten Gefügegradierung auf Demonstratorbauteil und additiv gefertigte Proben .....	102
4.4	Simulation der Ti-6Al-4V/H-Wechselwirkung.....	119
4.4.1	.....Mittels CALPHAD berechnetes Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm...	119
4.4.2	.....Mechanismenbasierte Modellierung.....	130
4.4.3	.....Experimentelle Validierung.....	135
<b>5</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion und Ausblick .....</b>	<b>139</b>
5.1	Wasserstoffaufnahme .....	139
5.2	Thermohydrogene Behandlung zur Erzeugung von Gefügegradienten in Ti-6Al-4V .....	141
5.3	Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften des <i>THT</i> -induzierten Gefügegradienten.....	144
5.4	Übertragung der <i>THT</i> -induzierten Gefügegradienten.....	146
5.5	Simulation der Ti-H-Wechselwirkung.....	152
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>160</b>

# Nomenklatur

## Lateinische Symbole und Formelzeichen

$A$	Querschnittsfläche	[mm <sup>2</sup> ]
$A_5$	Bruchdehnung für Probe, deren Messlänge $l_0$ dem Fünffachen seines Durchmessers $d_0$ entspricht	[%]
$a$	<i>Van-der-Waalssche</i> Konstante a	[cm <sup>6</sup> ·bar·mol <sup>-2</sup> ]
$a$	(aktuelle) Risslänge	[mm]
$a_0$	Ausgangsrislänge beim Rissausbreitungsversuch	[mm]
$a_{\text{kum}}$	kumulierte Risslänge aller detektierten Risse	[mm]
$B$	Breite einer Vierpunktbiegeprobe nach ASTM E647	[mm]
$B_{\text{H}_2}$	Virialkoeffizient für Wasserstoff	[mbar <sup>-1</sup> ]
$b$	<i>Van-der-Waalssche</i> Konstante b	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$C$	Konzentration einer Spezies bei der FDM	[-]
$C_i^j$	Gitterfunktion $C_i^j = C(i \cdot \Delta X, j \cdot \Delta T)$ bei der Finiten-Differenzen-Methode (FDM)	[-]
$C_{i+1}^j$	Normierte Konzentration bei der FD-Berechnung am Ort $(i+1)\Delta X$ zur Zeit $j\Delta T$	[-]
$C_{i-1}^j$	Normierte Konzentration bei der FD-Berechnung am Ort $(i-1)\Delta X$ zur Zeit $j\Delta T$	[-]
$C_i^{j+1}$	Normierte Konzentration bei der FD-Berechnung am Ort $i\Delta X$ zur Zeit $(j+1)\Delta T$	[-]
$\mathbf{c}$	Vektorfeld der Konzentration einer Spezies	[-]
$c_i$	Konzentration einer Spezies des Elements i	[At.-%]; [Gew.-%]
$c_{\text{H}}$	Wasserstoffkonzentration	[At.-%]; [Gew.-%]
$c_{\text{H}_M}$	über den Querschnitt gemittelte Wasserstoffkonzentration	[At.-%]

$c_{H, \max}$	maximale Wasserstoffkonzentration	[At.-%]
$c_{H, \text{rel}}$	relativ auf die H-Löslichkeit bezogenen Konzentration	[-]
$c_{\max}$	maximal experimentell gemessene Konzentration	[At.-%], [Ma.-ppm]
$c_{\min}$	minimal experimentell gemessene Konzentration	[At.-%], [Ma.-ppm]
$c_s$	<i>Saxena</i> -Konstante	[mm <sup>-1</sup> ]
<b>D</b>	Diffusionskoeffizient (Tensor 2. Stufe)	[m <sup>2</sup> /s]
$D$	Diffusionskoeffizient (skalare Größe)	[m <sup>2</sup> /s]
$D_0$	temperaturunabhängiger Frequenzfaktor	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{H, \text{eff}}$	effektiver Wasserstoffdiffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$d$	Netzebenenabstand in <i>Bragg</i> -Gleichung	[nm], [Å]
$d_1, d_2$	Diagonallängen bei Härtemessung	[mm]
$d_{\text{UBP}}$	Durchmesser der Umlaufbiegeproben	[mm]
$E$	Elastizitätsmodul (E-Modul)	[MPa]
$F$	Kraft	[N]
$f$	Frequenz	[s <sup>-1</sup> ], [min <sup>-1</sup> ]
$G$	freie Enthalpie nach <i>Gibbs</i>	[J]
$g$	Gewichtung einer Variablen der PDE-Funktion von MATLAB®	[-]
$H$	Enthalpie	[J]
$h$	Längenmaß, z. B. Dicke einer Probe	[mm]
$I$	Intensität	[-]
$i$	(Orts-)Index ( $i = 1, 2, 3 \dots$ ) z. B. bei der FDM	[-]
$\mathbf{j}$	Diffusionsstromdichtevektor	[m <sup>2</sup> /s]
$j$	(Zeit-)Index ( $j = 1, 2, 3 \dots$ ) z. B. bei der FDM	[-]
$K_I$	Spannungsintensitätsfaktor bei <i>Mode I</i> Belastung	[MPa·√m]

$K_{IC}$	Bruchzähigkeit eines Werkstoffs	[MPa· $\sqrt{m}$ ]
$K_{eff}$	effektiver Spannungsintensitätsfaktor im Kompaktzugversuch	[MPa· $\sqrt{m}$ ]
$K_Q$	bedingter Spannungsintensitätsfaktor im Kompaktzugversuch	[MPa· $\sqrt{m}$ ]
$K_S$	temperaturabhängige <i>Sieverts</i> -Konstante	[mbar $^{-\frac{1}{2}}$ ]
$L_G$	Verschiebung des Laufgewichts im Umlaufbiegeversuch	[mm]
$l$	Länge z. B. einer Probe für Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	[mm]
$M_B$	Biegemoment	[Nm]
$m$	m-facher Wiederholung des FDM-Berechnungsprozesses	[-]
$m$	Masse	[kg]
$m_i$	Masse einer Spezies des Elements $i$	[kg]
$N$	Zyklenzahl	[-]
$N_B$	Bruchlastspiel- bzw. Bruchzyklenzahl	[-]
$n$	Anzahl $n$ der nötigen Orts- und Zeitintervalle der FDM	[-]
$n_{H_2}$	Stoffmenge an molekularem Wasserstoff	[mol]
$p_{H_2}$	Wasserstoffpartialdruck	[mbar]
$Q$	Aktivierungsenergie für den Teilchensprung	[J/mol]
$R$	allgemeine Gaskonstante	[J/mol·K]
$R$	Spannungsverhältnis	[]
$R_e$	elastische Dehngrenze aus dem Zugversuch	[MPa]
$R_m$	Zugfestigkeit aus dem Zugversuch	[MPa]
$R_{p0,2}$	0,2 %-Dehngrenze aus dem Zugversuch	[MPa]
$r$	Variable in PDE-Funktion von MATLAB <sup>®</sup>	[-]
$S$	Entropie	[J/K]
$T$	(absolute) Temperatur	[°C], [K]

$T_{\beta}$	allotrope Phasenübergangstemperatur ( $\beta$ -Transus)	[°C]
$T_{\beta(H)}$	durch Wasserstoff modifizierter $\beta$ -Transus	[°C]
$T_{Aus}$	Auslagerungstemperatur	[°C]
$T_D$	Normierte Zeitvariable bei der FDM	[-]
$T_{Deh}$	Wasserstoffentgasungstemperatur	[°C]
$T_H$	Wasserstoffbeladungstemperatur	[°C]
$T_{LG}$	Lösungsglühtemperatur	[°C]
$T_R$	Rekristallisationstemperatur	[K]
$t$	Zeit	[s], [min], [h]
$t_{ber}$	Summe aus simulierter Wasserstoffbeladungsdauer und Inkubationsdauer	[s]
$t_{exp}$	experimentell bestimmte Wasserstoffbeladungsdauer	[h]
$t_{ink}$	Inkubationsdauer	[s]
$W$	Weite einer Vierpunktbiegeprobe nach ASTM E647	[mm]
$w$	Abstand zur Probenoberfläche	[m]
$X$	normierte Ortsvariable bei der FDM	[-]
$x$	Ortskoordinate	[mm], [m]
$Y_I$	dimensionslose Geometriefunktion $f(a/W)$	[-]
$z$	Elektrische Ladungszahl	[-]

### Griechische Symbole und Formelzeichen

$\Delta K$	zyklischer Spannungsintensitätsfaktor	[MPa · $\sqrt{m}$ ]
$\Delta K_0$	Schwellenwert der Ermüdungsrissausbreitung	[MPa · $\sqrt{m}$ ]
$\Delta K_I$	zyklischer Spannungsintensitätsfaktor unter <i>Mode I</i>	[MPa · $\sqrt{m}$ ]
$\Delta T$	Intervall der Zeitvariablen $T_D$ bei der FDM	[-]
$\Delta V$	Membranbalgvolumenänderung in volumetrischer Messapparatur	[mm <sup>3</sup> ]

$\Delta\varepsilon_{el}$	Schwingbreite der elastischen Dehnung	[%]
$\Delta\varepsilon_{pl}$	Schwingbreite der plastischen Dehnung	[%]
$\Delta\sigma$	Schwingbreite der Spannung	[MPa]
$\Delta\sigma/2$	Spannungsamplitude (entspricht $\sigma_A$ )	[MPa]
$\Delta\sigma/2_{rel}$	relative Spannungsamplitude (entspricht $\sigma_{A,rel}$ )	[MPa]
$\Delta T$	normiertes Zeitinkrement	[-]
$\Delta X$	normiertes Weginkrement in $x$ -Richtung	[-]
$\varepsilon$	Dehnung	[%]
$\lambda$	Wellenlänge (der Röntgenstrahlung)	[nm]
$\rho_{CD}$	zyklenzahlabhängige Rissdichte	[mm <sup>-1</sup> ]
$\theta$	Beugungswinkel im Röntgendiffraktometer	[°]
$\Sigma nsz$	Stoffmenge aller Legierungselemente	[mol]
$\sigma$	(Normal-)Spannung	[MPa]
$\sigma_D$	Dauerfestigkeit	[MPa]

## Abkürzungen

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTH <sup>®</sup>	<i>Below <math>\beta(H)</math>-Transus Hydrogenation</i>
BSE	<i>Backscattered Electrons</i>
CALPHAD	<i>CALculation of PHAse Diagrams</i>
CT	<i>Compact-Tension</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.,
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EBSD	<i>Electron Backscattered Diffraction</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
E-Modul	Elastizitätsmodul
FDM	Finite-Differenzen-Methode

FEM	Finite-Elementen-Methode
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
HCF	<i>High Cycle Fatigue</i>
HV	Härtewert nach <i>Vickers</i> -Prüfmethode
inkl.	Inklusive
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
LA	Luftabkühlung
LCF	<i>Low Cycle Fatigue</i>
OA	Ofenabkühlung
OIM	<i>Orientation Imaging Microscopy</i>
OPS	Oxid-Poliersuspension
PED	<i>Precision Electron Diffraction</i>
PDE	<i>Partial Differential Equation</i>
ppm	<i>Parts Per Million</i>
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAD	<i>Selected Area Diffraction</i>
SENB	<i>Single-Edge-Notched Bend</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
t-EBSD	<i>Transmission Electron Backscattered Diffraction</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
<i>THT</i>	<i>Thermohydrogen Treatment</i>
ToF-SIMS	<i>Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
UBP	Umlaufbiegeprobe
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

## Kurzfassung

Technische Bauteile sind wachsenden Anforderungen bezüglich ihrer Lebensdauer und Haltbarkeit ausgesetzt. Daher ist es erforderlich, thermochemische Prozesse zu entwickeln, um die Gefügeeinstellung gezielt vornehmen zu können. Titanlegierungen (Ti-Legierungen) erlauben eine Wärmebehandlung unter temporärer Wasserstoffbeladung (*THT*, engl. *Thermohydrogen Treatment*).

Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab das lokale Gefüge an Ti-6Al-4V mithilfe von *THT* anzupassen, indem die Verteilung von festigkeitssteigernden Ausscheidungen und die Korngröße in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche variiert wird (Gefügegradient). Der Gefügegradient soll dabei eine Verbesserung der Ermüdungseigenschaften des Materials zur Folge haben. Zur *THT*-Parameterauswahl werden der Wasserstoffdiffusionskoeffizient und die Wasserstofflöslichkeit als Werkstoffkennwerte bestimmt. Darüber hinaus erfolgt eine Evaluation der *THT*-Parameter, indem der Ermüdungsrissausbreitungswiderstand und die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Lösungsglühbehandlung ermittelt werden. Zudem werden verschiedene Gefügegradienten nach Wasserstoffbeladung und -entgasung mittels numerisch simulierter Wasserstoffkonzentrationsprofile, Härteverläufen, metallographischen Untersuchungen und Phasenanalyse mit Röntgendiffraktometrie und TEM evaluiert.

Die Ergebnisse belegen, dass der gewünschte Gefügegradient durch Wasserstoffbeladung bei 500°C und -entgasung bei 750°C sowie einer Auslagerung bei 550°C eingestellt werden kann. Eine mechanismenbasierte Modellierung der Thermodynamik und Kinetik der Ti-H-Wechselwirkung bildet die experimentell erzeugten Gefügegradienten in guter Näherung ab und liefert die Grundlage für eine weitere Optimierung des Verfahrens. Die Bewertung der resultierenden mechanischen Eigenschaften erfolgt durch Versuche an einer Miniaturprüfmaschine, die eine *in situ* Beobachtung der Ermüdungsrissentstehung und -ausbreitung mit einem Lasermikroskop ermöglicht, durch Wechselverformungsversuche zur Bestimmung der Ermüdungslebensdauer in Abhängigkeit von der Spannungsamplitude sowie durch Zugversuche. Die Untersuchung zeigt, dass die *THT*-induzierte Gefügegradierung die Ermüdungslebensdauer konventionell und additiv gefertigter Proben im Vergleich zu einem homogenen Referenzgefüge im Zeitfestigkeitsbereich um den Faktor 3 – 6 verlängert. Eine Verbesserung wird auch an einem bauteilnahen Demonstrator in Form eines vor *THT* vorhandenen Härtegradienten, der durch *THT* um 4 – 5 % erhöht wird, in Aussicht gestellt.

## Abstract

Technical components are subject to increasing demands with regard to durability and reliability. To meet these expectations, the development of thermochemical processes for an unerring and reproducible microstructure adjustment is necessary. Titanium alloys allow temporary alloying with hydrogen as part of the heat treatment, thus called thermo-hydrogen treatment (*THT*).

The present work intends to produce a local microstructural adjustment of Ti–6Al–4V by means of *THT* by changing the local distribution of strengthening precipitates and the grain size as a function of the distance to the surface (microstructural gradient), which should improve the fatigue properties of the material. For the *THT* parameter values selection, the hydrogen diffusion coefficient and the hydrogen solubility are determined as material parameters. In addition, the *THT* parameters are evaluated by determining fatigue crack propagation resistance and fracture toughness as a function of solution heat treatment and evaluating different microstructural gradients after hydrogen loading and degassing by means of numerically simulated hydrogen concentration profiles, hardness curves, metallographic investigations and phase analysis using X-ray diffractometry and TEM.

The results prove that a desired microstructural gradient can be achieved by hydrogen charging at 500°C and degassing at 750°C followed by an aging at 550°C. Modelling of kinetics and thermodynamics of the Ti–H interaction reproduces the experimentally generated microstructural gradients in a good approximation and provides the basis for further optimization of the process. The evaluation of the resulting mechanical properties is carried out by tests on a miniature testing machine, which allows *in-situ* observation of fatigue crack initiation and propagation on a laser microscope, alternating deformation tests to determine the fatigue life as a function of the stress amplitude as well as tensile tests. The investigation shows that *THT*-induced microstructural grading extends the fatigue life of conventionally and additively manufactured specimens by a factor of 3 – 6 compared to a homogeneous reference microstructure at HCF, and also offers the prospect of enhanced fatigue strength on a near-component demonstrator by means of hardness gradient existing before *THT*, which *THT* increases by 4 – 5 %.

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Mehr denn je ist der Menschheit dazu aufgerufen die Schöpfung zu erhalten und die damit im Zusammenhang stehenden Anstrengungen zu intensivieren. Bei der Erfüllung dieser Herausforderung ist die Innovation von Technologien, die ein nachhaltiges Wirtschaften ermöglichen, unabdingbar. Neuentwicklungen streben danach die Kosten zu reduzieren, die Effizienz zu steigern und Eigenschaften zu verbessern. Hinsichtlich ihrer technischen Umsetzbarkeit rufen neue Technologien in vielen Anwendungen den Bedarf neuer Werkstoffe hervor. Ein Beispiel hierfür sind die in der E-Mobilität verwendeten Batteriespeicher, die derzeit als Feststoffbatterie erforscht werden und die neue Werkstoffsysteme wie feste Elektrolyte hervorbringen [1].

Falls der aktuelle Stand der Forschung bezüglich der vorhandenen Werkstoffe den Ansprüchen der neuen Technologien nicht gewachsen ist, entsteht der Bedarf der Werkstoff- und Verfahrensentwicklung. Am Beispiel der additiven Fertigung wird deutlich, dass dabei besonders der Einfluss der Chemie, Prozessführung und Mikrostruktur auf die resultierenden Eigenschaften untersucht wird. Auch die thermohydrogene Behandlung (*THT*, engl. *Thermohydrogen Treatment*), welche Wasserstoff als temporäres Legierungselement nutzt, reiht sich in die Gruppe der zur Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe erforschten Prozesse ein [2-4]. Die Idee hinter dem thermochemischen Prozess *THT* ist die wasserstoffinduzierte Gefügeanpassung, die mit konventionellen thermomechanischen Prozessen nicht realisierbar ist [5]. Aktuelle Studien weisen verbesserte mechanisch-technologische Eigenschaften an konventionell und additiv erzeugten Ti-Legierungen unterschiedlicher Klassen nach, die aus einer homogenen Gefügemodifikation resultieren [6-11]. Der Grund für die Anwendung des Verfahrens auf Ti-Legierungen lässt sich damit begründen, dass Ti zum einen über eine vergleichsweise hohe Gaslöslichkeit verfügt und zum anderen Wasserstoff reversibel aufnehmen kann. Daher ermöglichen Ti-Legierungen eine temporäre Wasserstoffbeladung, die Gitterverformungen hervorruft, die  $\beta$ -Umwandlungstemperatur verringert und dennoch den negativen Einfluss von Wasserstoff auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften infolge einer Wasserstoffentgasung ausschließen. Darüber hinaus eignet sich das Verfahren zur Anwendung auf komplexe Geometrien, die nicht mit mechanischen Verfahren oberflächengehärtet werden können.

Die Herstellung, Nutzung und Speicherung von Wasserstoff ist im Zuge der spätestens von *Robert Habeck* ausgerufenen Energiewende ein mit Hochdruck bearbeitetes Forschungsfeld

[12]. Dabei steht die Charakterisierung des meist negativen Einflusses von Wasserstoff auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften metallischer Konstruktionswerkstoffe im Fokus, da Wasserstoff unter anderem zukünftig als Energieträger genutzt und in den bereits vorhandenen Erdgasrohren und -pipelines transportiert wird [13]. Eine zentrale Forschungsfrage beschäftigt sich mit der Gewährleistung der Betriebssicherheit [14].

Die vorliegende Arbeit beabsichtigt jedoch die experimentelle Realisierung einer wasserstoffinduzierten lokalen Gefügeanpassung durch Veränderung der Verteilung von festigkeitssteigernden Ausscheidungen sowie der  $\beta$ -Korngröße in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche (Gefügegradient), welche die Ermüdungseigenschaften des Werkstoffs verbessern soll. Infolgedessen sollen die beispielsweise im Transportsektor verbrauchten Ressourcen geschont werden, indem das Gewicht (z. B. Fahrwerkskomponenten am Flugzeug) und die Langlebigkeit zyklisch beanspruchter Bauteile (z. B. Rotorblätter in Turbinenrädern) erhöht werden. Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur thermohydrogenen Behandlung, das die mechanischen Eigenschaften der  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen Ti-6Al-4V verbessern kann. Bei dem Verfahren wird die geringe Größe des Wasserstoffatoms ausgenutzt. Diese ermöglicht nämlich eine Einlagerung des Wasserstoffs in ein Metall, ohne dass dieses aufgeschmolzen werden muss. Die temporäre Einbringung von Wasserstoff kann die Phasengleichgewichte gezielt und reversibel beeinflussen und dadurch mikrostrukturelle Veränderungen hervorrufen, welche die mechanischen Eigenschaften des Materials verbessern können. Aufgrund einer ausreichend hohen Gaslöslichkeit erfüllen Ti und Ti-Legierungen die notwendige Voraussetzung zur Anwendung dieses Behandlungsverfahrens [15-17]. Im Allgemeinen erhöht ein feinkörniges Gefüge die Festigkeit und die Ermüdungsrissbeständigkeit, während die Bruchzähigkeit abnimmt [18]. Mittels *THT* erzeugte Gradientengefüge bieten einen zentralen Vorteil gegenüber konventionellen Methoden der Gefügegradierung: Da das Element, welches die lokale Gefügeanpassung hervorruft (H-Atom), jeden Bauteilbereich erreichen kann, kann *THT* auf Bauteile mit komplexen Geometrien (inkl. Hinterschneidungen, Bohrungen, Nuten etc.) angewendet werden. Betrachtet man dagegen zum Beispiel das Kugelstrahlen, so erfüllen die emittierten Stahlkugeln als das Element, das Versetzungen einbringt, dieses Kriterium nicht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll *THT* das Ermüdungsverhalten eines Werkstoffs durch die Realisierung einer lokalen Gefügeanpassung mittels Veränderung der Verteilung von festigkeitssteigernden Ausscheidungen sowie der  $\beta$ -Korn- und der  $\alpha$ -Lamellengröße in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche (Gefügegradient) verbessern. Dabei soll die

durch *THT* erzeugte Gefügeveränderung gleichermaßen sowohl den Widerstand des Werkstoffs gegen Rissbildung als auch gegen Rissausbreitung anheben. Darüber hinaus soll eine mechanismenbasierte Simulation die Prognose der durch *THT* hervorgerufenen Gefügemodifikationen für gegebene Zustandsgrößen ermöglichen. Die Modellierung soll in Zukunft die Grundlage für die Bewertung der Wasserstoffeffekte auf die untersuchte Ti-Legierung sowie eine weitere Optimierung der *THT*-Prozessparameter bilden und dabei den Aufwand der experimentellen Arbeiten reduzieren.

Da dem Autor zum Zeitpunkt des Erstellens der vorliegenden Dissertation keine kommerzielle Nutzung von *THT* bekannt ist, soll zusätzlich der Nachweis, dass das Verfahren auf industrielle Bauteile und Prozesse anwendbar ist, erbracht werden. Die vorliegende Arbeit stellt zunächst die theoretischen Grundlagen und den Literaturkenntnisstand (Kapitel 2) dar, welche die Voraussetzung für die darauf folgende Erörterung der Werkstoffauswahl, experimentellen Methoden und Modellierungskonzepte (Kapitel 3) sowie der Darstellung der Ergebnisse und ihrer Diskussion (Kapitel 4) bildet. Die zusammenfassende Diskussion (Kapitel 5) stellt die wichtigsten Erkenntnisse aus den experimentell sowie mittels Simulationen erzeugten Ergebnisse heraus, ordnet diese in den Gesamtkontext ein und wagt einen Ausblick auf mögliche zukünftige und weiterführende Forschungsfragen. Kapitel 6 fasst schließlich die gesamte Arbeit in Kurzform zusammen.

## 2 Theoretische Grundlagen und Literaturkenntnisstand

Wie bereits erwähnt, untersucht die vorliegende Dissertation das Vorgehen zur Entwicklung eines *TH*T-Prozesses, der in ein spezifisches Gradientengefüge münden soll. In diesem Kapitel wird dazu zunächst auf die theoretischen Grundlagen der mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen eingegangen; anschließend erfolgt eine Betrachtung des Begriffs Diffusion und der Literaturkenntnisstand von Ti und Ti-Legierungen wird dargestellt. Diese Themen bilden die Voraussetzungen für die Theorie hinter der Ti–H-Wechselwirkung, die anschließend beleuchtet wird. Den Literaturkenntnisstand beschließt eine Darstellung der bisher am Lehrstuhl „Materialkunde und Werkstoffprüfung“ durchgeführten Studien zur thermohydrogenen Behandlung. Die in dieser Arbeit geschilderten theoretischen Grundlagen sollen die Darstellungen aus den dieser Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten von Dr.-Ing. *Ali Senemmar* [2], Dr.-Ing. *Georg Martin Lohse* [3], Dr.-Ing. *Peter Schmidt* [4] und *Vitali Macin* (u. a. [19]) ergänzen, indem der Fokus auf die im Zusammenhang mit dem untersuchten Werkstoff (Ti–6Al–4V) und dem Entwicklungsvorhaben (Gefügegradierung) stehenden Aspekte gelegt wird. Auf die mathematischen Beschreibungen und Abbildungen der einzelnen Begrifflichkeiten und Wirkzusammenhänge wird verwiesen. Die Gleichungen, die für die Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente erforderlich sind, werden in Kapitel 3 an entsprechender Stelle eingeführt.

### 2.1 Einführung in die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen

#### 2.1.1 Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung bei Metallen

Es gibt verschiedene Methoden zur Verbesserung der Festigkeit von metallischen Werkstoffen. Die wichtigsten Mechanismen sind unter anderem in [20] aufgelistet. Die gezielte Festigkeitssteigerung in Metallen basiert demnach auf der Einschränkung der Versetzungsbeweglichkeit. Dabei kommen folgende Mechanismen zum Tragen:

- Verformungsverfestigung (oder Gleitbehinderung durch Versetzungen) [18, 21, 22]
- Mischkristallverfestigung (oder Gleitbehinderung durch gelöste Fremdatome) [17, 23-25]
- Feinkornhärtung (oder Gleitbehinderung durch Korngrenzen) [18, 21, 22]

- Ausscheidungshärtung (oder Gleitbehinderung durch Ausscheidungen und Dispersion) [26-28]

Einschlägige Literatur [17, 18, 20-25, 29, 30] beinhaltet die schematische Darstellung der Wirkzusammenhänge und die Berechnung der aus den verschiedenen Mechanismen resultierenden Festigkeitssteigerung sowie die jeweiligen Kenngrößen, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeitssteigerung haben.

Eine Methode, die in vielen technischen Anwendungen zum Einsatz kommt, ist die Durchführung geeigneter Wärmebehandlungen. Hierbei soll eine sekundäre Phase ausgeschieden werden, da die Ausscheidungspartikel die Versetzungsbewegung behindern und dementsprechend eine Erhöhung der Festigkeit zur Folge haben können [29]. Grundsätzlich werden zwei Reaktionen zwischen Versetzungen und Teilchen unterschieden: das "Schneiden" und das "Umgehen" von Teilchen. Kohärente Ausscheidungen können, abhängig von der Ausscheidungsgröße, dem Abstand der Teilchen und von der angelegten Spannung, von Versetzungen geschnitten werden. Dies geschieht, indem die Versetzungen durch das Gitter der Ausscheidungen wandern können, da die Gitterebenen der Matrix an die der Ausscheidungen angeschlossen sind [30]. Im Gegensatz dazu werden inkohärente Teilchen nicht geschnitten, da ihre Gitterkonstante deutlich von der der Matrix abweicht oder sie eine ungünstige Orientierung relativ zur Matrix aufweisen. Stattdessen umgehen die Versetzungen die Ausscheidungen und bilden dabei einen Ring, der die Versetzungen umschließt (Versetzungsring). Die Versetzungsringe dienen beim Aufbringen einer mechanischen Spannung als Quelle für neue Versetzungen und rufen somit eine zusätzliche Verfestigung hervor (*Frank-Read-Quelle*) [18]. Wenn ein metallischer Werkstoff über die Streckgrenze  $R_e$  hinaus beansprucht wird, so wird das Versetzungsgleiten in den Gleitsystemen aktiviert, in denen die vorliegende Schubspannung die kritische Schubspannung übertrifft.

### 2.1.2 Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe

Der Begriff der Materialermüdung bezieht sich auf Veränderungen im Gefüge, die durch eine periodische mechanische Beanspruchung unterhalb der technischen Streckgrenze  $R_{e,t}$  eines Werkstoffs hervorgerufen werden und letztendlich ein Bauteilversagen auslösen. Die Auslegung von Bauteilen gegen Materialermüdung nutzt die Bruchlastspielzahl  $N_B$ , die als Schadensindikator sowohl die Rissbildung als auch die Rissausbreitung beinhaltet. Die Abgrenzung beider Phasen der Rissausbreitung ist dabei nicht eindeutig möglich. Faktoren,

die einen Einfluss auf die Ermüdungslebensdauer metallischer Werkstoffe haben, sind die Oberflächenrauheit, die Beanspruchungsart und -höhe sowie die Gefügeheterogenitäten. Das Spannungsverhältnis  $R$  (Verhältnis von Ober- zu Unterspannung der zyklischen Beanspruchung) spielt dabei eine entscheidende Rolle. Das *Wöhler*-Diagramm, benannt nach *August Wöhler* (1819-1914), ist die am häufigsten genutzte Darstellungsform, die zur Vorhersage der Lebensdauer zyklisch beanspruchter Werkstoffe genutzt wird. Es teilt den Bereich der Bruchlastspielzahl in Kurzzeitfestigkeit (LCF, engl. *Low Cycle Fatigue*, für  $N_B < 5 \cdot 10^4$ ), Zeitfestigkeit (HCF, engl. *High Cycle Fatigue*, für  $5 \cdot 10^4 < N_B < 2 \cdot 10^6$ ) und Dauerfestigkeit ( $\sigma_D$  für  $N_B > 2 \cdot 10^6$ ) ein. Die Ergebnisse sind statistisch abgesichert und setzen sich aus mehreren *Wöhler*-Kurven zusammen, die jeweils mit einer konkreten Überlebenswahrscheinlichkeit verknüpft ist [31]. Die Lebensdauer kann auf Basis der Schwingbreite, der elastischen Dehnung  $\Delta \varepsilon_{el}$  [32] und der plastischen Dehnung  $\Delta \varepsilon_{pl}$  [33, 34] abgeschätzt werden.

Im Gegensatz zur Bestimmung der Lebensdauer auf Basis der Bruchlastspielzahl  $N_B$  geht die Bruchmechanik von Rissen im Bauteil bzw. Proben aus, die bereits nach der Fertigung vorhanden sind. Das Konzept konzentriert sich daher nur auf das Stadium des Wachstums von Ermüdungsrissen. Die bruchmechanische Lebensdauerabschätzung erfolgt anhand von genormten Versuchen [35-37] an gekerbten Proben zur Bestimmung des Rissausbreitungsverhaltens [31, 38] und kann bei linear-elastischem Materialverhalten durch das von *Alan Arnold Griffith* postulierte *Griffith*-Modell abgeschätzt werden [31, 39-41]. Die entscheidende Größe hierbei ist der Spannungsintensitätsfaktor, der für die bruchmechanische *Mode I* ( $K_I$ ) für einen *Griffith*-Riss (Riss der Länge  $2a$  senkrecht zur Spannungsachse in einer unendlich großen Scheibe) und einen vom *Griffith*-Riss abweichenden Belastungsfall (*Mode II* oder *III*) berechnet werden kann.

Die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) nimmt an, dass die elastische Zone um den Riss deutlich größer ist als die plastische Zone vor der Rissspitze. Bei der experimentellen Charakterisierung des Ausbreitungsverhaltens von Ermüdungsrissen erfolgt die Auswertung anhand einer Rissausbreitungskurve. Hierbei wird die Risswachstumsrate  $da/dN$  über den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor ( $\Delta K_I$ ) doppelt-logarithmisch aufgetragen und die Kurve in drei Bereiche eingeteilt [42]. Die Kennzahl, die den vom Gefüge abhängigen Widerstand gegen Ermüdungsrissausbreitung quantifiziert, ist der Schwellenwert  $\Delta K_{I0}$ , gegen den die Rissausbreitungskurve für kleine  $\Delta K_I$ -Werte (Bereich I) asymptotisch läuft. Das *Paris-Erdogan*-Gesetz ermöglicht eine lineare Beschreibung der Rissausbreitungskurve bei höheren Spannungsintensitäten (Bereich II) [39, 43, 44]. Wenn der Wert von  $\Delta K_I$  groß

genug ist, nähert sich die Kurve asymptotisch der Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  an (Bereich III). Die Bestimmung von  $K_{IC}$  erfolgt mittels Kompaktzug (CT-, engl. *Compact-Tension*)- oder Biegeversuchen [31, 35]. Bei der Untersuchung der Ausbreitung kurzer Ermüdungsrisse kann zudem der Übergang kurzer zu langer Ermüdungsrisse ermittelt werden [45].

## 2.2 Diffusion

Der Transport von Teilchen in Feststoffen, Flüssigkeiten oder Gasen wird Diffusion genannt, wenn er zufällig, thermisch aktiviert und zum Abbau örtlicher Konzentrationsunterschiede in einem System abläuft [46, 47]. Die Diffusion in polykristallinen Legierungen und reinen Metallen erfolgt durch den Stofftransport über Zwischengitterplätze und Leerstellen sowie entlang von Korngrenzen, Versetzungen und freien Oberflächen [48]. Sie beeinflusst die Korngröße und -form, Versetzungsanordnung und Ausscheidungsmorphologie sowie Umwandlungen metastabiler Gefügestände [49, 50].

### 2.2.1 Mathematische Beschreibung von Diffusionsvorgängen

Diffusionsprozesse lassen sich durch die *Fickschen* Gesetze [46, 51, 52] mathematisch beschreiben. Das 1. *Ficksche* Gesetz (siehe **Gleichung (2.1)**) besagt, dass der Unterschied in der Konzentration ( $c$ ) durch einen zum negativen Konzentrationsgradient proportionalen Diffusionsstrom in Richtung der niedrigeren Konzentration ausgeglichen wird.

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D} \text{grad } c \quad (2.1)$$

Dabei entspricht  $\mathbf{j}$  dem Diffusionsstromdichtevektor und  $\mathbf{D}$  dem Diffusionskoeffizient (Tensor 2. Stufe). Der skalare Diffusionskoeffizient  $D$  wird dabei in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , dem temperaturunabhängigen Frequenzfaktor  $D_0$ , der Aktivierungsenergie  $Q$  und der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  mit einem *Arrhenius*-Ausdruck definiert (siehe **Gleichung (2.2)**).

$$D = D_0 \times e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.2)$$

Mithilfe des 2. *Fickschen* Gesetzes (siehe **Gleichung (2.3)**) kann darauf aufbauend und unter Annahme sowohl eines konstanten Diffusionskoeffizienten als auch eines konstanten Massestroms die zeit( $t$ )-abhängige Änderung der Konzentration  $c$  bestimmt werden.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \times \frac{\delta^2 c}{\delta t^2} \quad (2.3)$$

Die Diffusionsgleichungen können mithilfe des *Boltzmann-* [53, 54], *Boltzmann-Matano-*, *Matano-* [54, 55] und *Euler-*Verfahrens [56, 57] analytisch gelöst werden. Die Durchführung der kinetischen Simulation einer Metall-Gas-(Ti-H)Reaktion kann durch die Finite-Differenzen-Methode (FDM) erfolgen, welche allgemein in [58] und für den konkreten Anwendungsfall in Kapitel 3.3.1 beschrieben wird.

### 2.2.2 Mechanismen der Festkörperdiffusion

Der Stofftransport über den Zwischengittermechanismus weist eine geringe Aktivierungsenergie auf und setzt im Vergleich zur Größe der Atome der Basisatome des Kristallgitters kleine Atomradien der diffundierenden Atome voraus [29, 59]. Für die Wechselwirkung einer gasförmigen Spezies (z. B. Wasserstoff) mit einem Festkörper (z. B. Ti-Al-Legierung) gilt diese Bedingung oftmals als erfüllt. Die Diffusion von Atomen (z. B. Legierungselementatome in einer Ti-Legierung) mit vergleichbarem Radius hingegen erfolgt über den Leerstellenmechanismus. Allgemein gilt: Je geringer die Packungsdichte des Gitters und je höher die Temperatur ist, desto schneller können die Atome durch diesen Mechanismus transportiert werden [29]. Darüber hinaus kann die Diffusion entlang von Korngrenzen und Versetzungen stattfinden. Ihr Anteil nimmt mit abnehmender Temperatur zu, was einen Einfluss der Korngröße und der Versetzungsdichte auf die Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge hat [27].

## 2.3 Ti und Ti-Legierungen

Aufgrund ihrer hervorragenden spezifischen Festigkeit sowie ihrer guten Korrosionsbeständigkeit haben Ti und Ti-Legierungen Anwendung in der Luft- und Raumfahrt, der Meerestechnik, der chemischen Industrie und auch im Automobilbau gefunden [15, 60-63]. Ti-Legierungen bestehen hauptsächlich aus der hexagonalen (hex)  $\alpha$ -Phase, die bei Raumtemperatur stabil ist, und der kubisch-raumzentrierten (krz)  $\beta$ -Phase, die bei hohen Temperaturen (Rein-Ti:  $\beta$ -Transustemperatur  $T_{\beta} = 882^{\circ}\text{C}$ ) gebildet wird. Es können zwar auch andere Phasen vorhanden sein, diese werden jedoch im weiteren Verlauf dieser Arbeit von Fall zu Fall behandelt. Um die  $\beta$ -Phase bei Raumtemperatur zu stabilisieren, müssen geeignete Legierungselemente verwendet werden. Zu den üblichen  $\beta$ -stabilisierenden Elementen gehören Fe, Mo und V [16, 17].

### 2.3.1 Klassifizierung von Ti-Legierungen

Die hier vorgestellte Klassifizierung der Ti-Legierungen basiert auf der Art und Menge der vorhandenen Phasen. Entsprechend werden drei Legierungsklassen unterschieden:  $\alpha$ -Ti-Legierungen,  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen und  $\beta$ -Ti-Legierungen [6, 16].

- $\alpha$ -Ti-Legierungen

Die Kategorie der  $\alpha$ -Ti-Legierungen umfasst kommerziell reine (CP, engl. *Commercially Pure*) Ti-Legierungen, die nur minimale oder keine zusätzlichen Legierungselemente enthalten. Durch Hinzulegieren von beispielsweise Fe werden  $\alpha$ -Ti-Legierungen erzeugt, die nach dem Glühen unterhalb der  $\beta$ -Transustemperatur einen geringen  $\beta$ -Phasenanteil (2-5 Vol.-%) aufweisen. Darüber hinaus gehören auch Legierungen mit neutralen Legierungselementen wie Sn, Zr und Hf, welche die Phasenanteile der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase nicht stark beeinflussen, zu dieser Kategorie [17, 64].  $\alpha$ -Ti-Legierungen bestehen dementsprechend nahezu ausschließlich aus der  $\alpha$ -Phase und können nicht ausscheidungsgehärtet werden. Dies führt dazu, dass die mechanischen Eigenschaften von  $\alpha$ -Ti-Legierungen begrenzt und den mechanischen Eigenschaften von  $(\alpha+\beta)$ - und  $\beta$ -Ti-Legierungen unterlegen sind. Da Ti aufgrund seiner schützenden Oxid- und Passivierungsschicht über eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit verfügt, werden  $\alpha$ -Ti-Legierungen häufig in korrosiven Umgebungen eingesetzt.  $\alpha$ -Ti-Legierungen werden meist in der chemischen und petrochemischen Industrie angewendet, da sie die dort vorliegenden Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit erfüllen. Typische Bauteile oder Gruppen aus  $\alpha$ -Ti-Legierungen sind biomedizinische Implantate, kryogene Tanks, Elektroden, Wärmetauscher oder Druckbehälter [4, 6, 64].

- $\beta$ -Ti-Legierungen

$\beta$ -Ti-Legierungen werden in metastabil oder stabil unterschieden. Metastabile  $\beta$ -Ti-Legierungen können wiederum in hochfest und  $\beta$ -stabilisiert unterteilt werden und weisen einen höheren  $\alpha$ -Phasenvolumenanteil sowie homogene  $\alpha$ -Ausscheidungen auf. Verglichen mit stabilen  $\beta$ -Ti-Legierungen führen diese  $\alpha$ -Ausscheidungen infolge einer technischen Wärmebehandlung zu einer deutlichen Steigerung der Festigkeit [64-68]. Mikrostrukturell betrachtet scheidet sich die  $\alpha$ -Phase beim Abkühlen plättchenförmig innerhalb des  $\beta$ -Korns aus. Damit geht jedoch auch die heterogene Bildung der  $\alpha$ -Phase entlang früherer  $\beta$ -Korngrenzen ( $\alpha_{KG}$ ) einher, welche die mechanischen Eigenschaften verschlechtert. Damit dennoch homogene  $\alpha$ -Keimbildung stattfinden kann, müssen  $\alpha$ -stabilisierende Elemente wie Al und O hinzulegiert werden. Nichtsdestotrotz kann es an der  $\beta$ -Korngrenze zu

ausscheidungsfreien Zonen (PFZ, engl. *Precipitation Free Zones*) kommen. Da die PFZs sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften auswirken, muss die Wärmebehandlung darauf abzielen, ihren Volumenanteil möglichst gering zu halten. Die häufigste Anwendung von  $\beta$ -Ti-Legierungen ist in der Luftfahrt zu finden; dort werden diese Legierungen beispielsweise in Flugzeugfahrwerken (hochfeste metastabile  $\beta$ -Ti-Legierung), Flugzeugfedern ( $\beta$ -stabilisierte  $\beta$ -Ti-Legierung) oder Landeklappenführungen (stabile  $\beta$ -Ti-Legierung) verwendet [6, 64, 65].

- $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen

Die  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen finden aufgrund ihrer hohen Festigkeit und der Möglichkeit ihre mechanischen Eigenschaften in einem breiten Spektrum durch eine thermomechanische Behandlung anzupassen am häufigsten kommerzielle Anwendung. Bei ihnen führt das Hinzufügen von Legierungselementen dazu, dass die  $\beta$ -Phase auch bei Raumtemperatur vorhanden ist.  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen weisen dementsprechend einen  $\beta$ -Phasenvolumenanteil zwischen 5 % und 40 % auf. Die Gefügemorphologien in  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen werden entweder als lamellar, globular oder als bimodal beschrieben. Diese Morphologien werden durch thermomechanische Prozesse gezielt hervorrufen und beeinflussen Festigkeit, Duktilität und das Verhalten bei Rissbildung und Rissausbreitung. Wenn der  $\beta$ -Volumenanteil unter 10 % liegt, werden diese Legierungen als Near- $\alpha$ -Ti-Legierungen eingestuft und in der Regel für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt.

Near- $\alpha$ -Ti-Legierungen nutzen die Symbiose aus hoher Kriechbeständigkeit der  $\alpha$ -Phase und hoher Festigkeit von  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen aus. Außerdem werden dabei langsamer diffundierende Legierungselemente (z. B. V) schnell diffundierenden (z. B. Fe) vorgezogen, um die Hochtemperatureigenschaften weiter zu verbessern. Um die Festigkeit zu erhöhen, werden bei  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen  $\alpha$ -stabilisierende Elemente wie Al, Sn und O hinzugefügt. Diese führen zur Ausscheidung von kohärenten intermetallischen  $\alpha_2$ -Partikeln ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ , hexagonale D019-Struktur), welche als Versetzungsbarrieren wirken. Überdies wird die Mischkristallverfestigung genutzt. Komponenten aus  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen werden häufig in Luftfahrtanwendungen wie beispielsweise Tragflächenbefestigungen oder große Ventilatorblätter (Blattlänge über 1 m) verbaut [17, 64, 65]. Die in dieser Arbeit untersuchte  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung Ti-6Al-4V ist die kommerziell am häufigsten verwendete Ti-Legierung [69].

### 2.3.2 ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierungen

Da diese Arbeit sich auf die Anwendung des *THT*-Verfahrens auf die ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierung Ti-6Al-4V konzentriert, bietet dieser Abschnitt eine Beschreibung der zuvor genannten möglichen Gefügemorphologien (lamellar, globular und bimodal) in ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierungen. In der Dissertation von *Dunstan* [6] und dem Buch von *Lütjering* und *Williams* [16] wurden die jeweiligen Eigenschaften und die Prozessrouten zur Erzeugung selbiger erörtert. Die nun folgenden Punkte stellen eine Zusammenfassung dessen dar.

- Lamellare Gefügemorphologie

Die Erzielung der lamellaren Mikrostruktur erfolgt durch eine thermomechanische Behandlung, die aus den Schritten Homogenisierung, Verformung, Rekristallisation und Glühen/Auslagerung besteht. Die wichtigsten Einflussgrößen des Prozesses sind die Verformungstemperatur, die Abkühlrate nach der Rekristallisation, welche die  $\alpha$ -Lamellenbreite beeinflusst, und die Glüh-temperatur. Im Hinblick auf die resultierenden Ermüdungseigenschaften wurde beobachtet, dass eine Abnahme der  $\alpha$ -Lamellenbreite mit einer Zunahme der Schwingfestigkeit einhergeht [17]. Die Fließspannung der Legierung ist stark temperaturabhängig. In industrieller Anwendung wird typischerweise eine Verformung oberhalb der  $\beta$ -Transustemperatur angewandt, da die Fließspannung der  $\beta$ -Phase geringer ist als die der  $\alpha$ -Phase. Dies führt jedoch auch zu einer Zunahme der  $\beta$ -Korngröße, was die Zugdehnung verringert [70]. Die Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Rekristallisationsschritt beeinflusst die mechanischen Eigenschaften am stärksten. Durch eine Erhöhung der Abkühlrate verringert sich die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite und somit die effektive Gleitlänge, was zur Verbesserung der Zugfestigkeit, Streckgrenze, Ermüdungsfestigkeit bei hohen Spannungsamplituden und des Widerstands gegen Mikrorissausbreitung führt [16]. Schließlich bestimmt die Auslagerungstemperatur, ob sich  $\alpha_2$  in der  $\alpha$ -Phase bildet. Bei Ti-6Al-4V liegt die Solvustemperatur für  $\alpha_2$  bei etwa 550 °C. Dies hat zur Folge, dass eine Auslagerung bei 500 °C zur  $\alpha_2$ -Ausscheidung führt, während ein Glühen bei 600 °C lediglich Spannungen abbaut. Außerdem kann der Glühschritt bei ausreichend hoher Abkühlungsgeschwindigkeit aus der Rekristallisation feine sekundäre  $\alpha$ -Lamellen in der  $\beta$ -Phase erzeugen [16].

- Globulare Gefügemorphologie

Zur Erzielung einer globularen Gefügemorphologie stehen zwei thermomechanische Verfahren zur Verfügung, welche die gleichen Prozessschritte umfasst wie das Verfahren zur Erzeugung des lamellaren Gefüges.

Die zwei Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Temperatur, bei der das Rekristallisationsglühen durchgeführt wird. In der einen Variante wird eine hohe Rekristallisationstemperatur (*HTR*, engl. *High Temperature Recrystallization*) und eine geringe Abkühlungsgeschwindigkeit ( $<30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) verwendet. Die Gleichgewichtsabkühlung hat ein Wachstum der  $\alpha_{\text{p}}$ -Körner und damit die Entstehung einer vollständig globularen Mikrostruktur zur Folge. Die zweite Variante verwendet eine niedrigere Rekristallisationstemperatur (*LTR*, engl. *Low Temperature Recrystallization*). Diese ermöglicht die Bildung eines großen Volumenanteils an Gleichgewichts- $\alpha$ -Körnern, die aus den rekristallisierten  $\alpha$ -Lamellen umgewandelt werden. Hierbei dringen  $\alpha$ -Keime entlang der  $\beta/\beta$ -Grenzflächen in die rekristallisierten  $\beta$ -Körner ein. Die Rekristallisation für *HTR* und *LTR* bei Ti-6Al-4V betragen  $950^{\circ}\text{C}$  bzw.  $800^{\circ}\text{C}$  [64, 65]. Das *LTR*-Verfahren hat den Vorteil, dass die Größe der  $\alpha_{\text{p}}$ -Körner reduziert wird. Die wichtigsten Einflussgrößen für den thermomechanischen Prozess sind die Abkühlrate nach der Homogenisierung, die Temperatur, die Art und der Grad der Verformung, die Rekristallisationstemperatur und die Abkühlrate nach der Rekristallisation sowie die Auslagerungstemperatur. Während der abschließenden Auslagerung können sekundäre  $\alpha$ -Plättchen in der  $\beta$ -Phase ausgeschieden werden. Ob  $\alpha_{\text{s}}$ -Ausscheidungen gebildet werden, hängt bei *HTR* von der Abkühlrate und bei *LTR* von dem Unterschied zwischen der Rekristallisations- und der Auslagerungstemperatur ab [16].

- Bimodale Gefügemorphologie

Ein bimodales Gefüge entspricht der Mischung der zuvor genannten Gefügemorphologien. Hierbei weist der Anteil der lamellaren Gefügemorphologie eine feine *Widmanstätten*- oder Korbgeflechtstruktur auf, welche als Matrix für das globulare Gefüge dient. Der Gefügeanteil mit globularer Morphologie besteht aus  $\alpha$ -Primärkörnern ( $\alpha_{\text{p}}$ ), die sich an den Trippelpunkten der  $\alpha$ -Lamellen bilden. Dabei dringt  $\beta$  entlang der  $\alpha$ -Grenzflächen in die rekristallisierte  $\alpha$ -Lamelle ein. Die Prozessführung des thermomechanischen Verfahrens, das ein bimodales Gefüge erzeugt, entspricht der zur Erzeugung einer globularen Morphologie. Sie unterscheidet sich lediglich hinsichtlich der Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Rekristallisation, da hierbei eine hohe Abkühlrate erforderlich ist, um die *Widmanstätten*-Matrix um die  $\alpha_{\text{p}}$ -Körner herum zu bilden. Durch eine Verringerung der

Abkühlungsgeschwindigkeit ( $<30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) kommt es zu einer Gleichgewichtsabkühlung, die das Wachstum der  $\alpha_{\text{p}}$ -Körner und damit die Entstehung der globularen Mikrostruktur ermöglicht. Die Abkühlrate nach der Homogenisierung bestimmt dabei die Größe der globularen  $\alpha_{\text{p}}$ -Körner [64, 65].

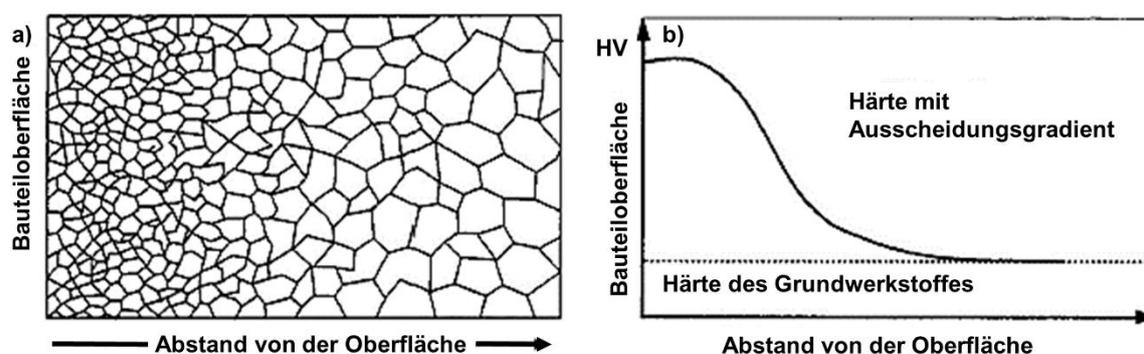
Die Parameter der thermomechanischen Behandlung, welche die stereologischen Kenngrößen des resultierenden bimodalen Gefüges maßgeblich beeinflussen, sind identisch zu den bei der Erzeugung des globularen Gefüges genannten Parametern. Beim bimodalen Gefüge sind die Textur und damit die mechanischen Eigenschaften stark vom Grad der Verformung abhängig [64]. Während der Rekristallisation sind die Temperatur und die Abkühlgeschwindigkeit wesentliche Parameter, die den Volumenanteil der rekristallisierten  $\alpha_{\text{p}}$ -Phase und die endgültige  $\alpha$ -Lamellenbreite bestimmen. Bei der abschließenden Auslagerung separieren sich dann die Phasen  $\alpha_{\text{p}}$  und  $\beta$  voneinander und die  $\alpha$ -stabilisierenden Elemente (Al, O) und die  $\beta$ -stabilisierenden Elemente (V, Mo) reichern sich nach Umverteilung in den jeweiligen Phasen an. Dies führt zu einer Abnahme der Konzentration der  $\alpha$ -stabilisierenden Elemente in der sich beim Abkühlen aus der  $\beta$ -Phase bildenden  $\alpha$ -Lamelle und verringert den Grad der Verfestigung [16].

### 2.3.3 Herstellung von Gradientenwerkstoffen

In dem Bemühen, die Ermüdungslebensdauer von ausscheidungshärtbaren Ti-Legierungen wie der  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung Ti-6Al-4V zu verbessern, entsteht folgender Konflikt:

Die Mikrostruktur beeinflusst das Werkstoffverhalten in den einzelnen Stadien der Ermüdungslebensdauer, wie der Rissbildung und der Mikrorissausbreitung einerseits und dem Langrisswachstum andererseits, teilweise gegensätzlich [15]. Die gezielte Werkstoffgradierung metallischer Konstruktionswerkstoffe kann eine Lösung des Konflikts bieten und Gefügezustände so kombinieren, dass im Vergleich zu einem homogenen Gefügezustand die für die lokale Schädigungsentwicklung relevanten Eigenschaften von Bauteilen verbessert werden [71-88]. Gerade in den Anwendungsfällen, in denen die Oberfläche des Bauteils im Betrieb am stärksten beansprucht wird, ist ein erhöhter Widerstand gegen Ermüdungsrissbildung erforderlich. Die Gefügegradierung kann diesen Widerstand erhöhen. Mechanische und thermomechanische Verfahren, wie das Festwalzen, das Laser- oder das Oberflächenstrahlen, nutzen eine lokale plastische Verformung aus, die mechanisch oder wärmeinduziert an oberflächennahen Zonen erzeugt wurde. Die daraus resultierenden Druckeigenspannungen und Versetzungsakkumulationen sowie eine damit einhergehende Randschichtverfestigung bewirken einen Anstieg der Ermüdungsfestigkeit. Im Vergleich

der thermomechanischen Verfahren verformt das Festwalzen gegenüber dem Oberflächenstrahlen eine tiefere Zone plastisch und beeinflusst somit die Werkstoffeigenschaften des Bauteilinneren stärker. Außerdem reduziert es die verfahrensbedingte Oberflächenrauigkeit, welche die Ermüdungseigenschaften verbessert [89]. Eine anschließende Warmauslagerung von ausscheidungshärtbaren Legierungen kann die Lebensdauer durch das Erzeugen eines Ausscheidungsgradienten (selektive Randschichtaushärtung) zusätzlich erhöhen. Ein charakteristisches Merkmal von gradierten Konstruktionswerkstoffen auf Ti-Basis besteht in einer feinkörnigen Matrixstruktur im Randbereich, um einen hohen Widerstand gegen Rissbildung zu erzielen. Im Inneren des Bauteilquerschnitts hingegen gewährleistet eine grobkörnige Struktur eine hohe Bruchzähigkeit und einen erhöhten Widerstand gegen Rissausbreitung (Korngrößengradient, siehe **Bild 2-1**).



**Bild 2-1:** Schematische Darstellung a) eines Korngrößen- und b) eines Härtegradienten nach Ref. [73]

Ein Beispiel hierfür ist die Einstellung eines deutlichen Korngrößengradienten (vgl. **Bild 2-1 a**)) in der metastabilen, hochstabilisierten und ausscheidungshärtbaren  $\beta$ -Ti-Legierung Beta C<sup>TM</sup> (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr), welcher durch eine konventionelle thermomechanische Behandlung hervorgerufen wurde und auch in einen Härtegradienten (vgl. **Bild 2-1 b**)) mündet.

Dieser Gradient wird durch feine Körner an der Oberfläche und grobe Körnern im Kernbereich beschrieben (vgl. **Bild 2-1 a**)) und hängt vom lokalen Umformgrad ab [84]. *Burghardt* [75] zufolge lassen sich Gefügegradienten durch die Rekristallisation des Werkstoffs aufgrund von Verformungs- oder Temperaturgradienten einstellen. Dabei hervorgerufene feine  $\alpha$ -Lamellenpakete zwingen ausbreitende Ermüdungsrisse zu häufigen Richtungswechseln, und Verzweigungen verringern infolgedessen die Rissausbreitungsgeschwindigkeit. *Berg* [73] erzielte dadurch eine Verdopplung der Ermüdungslebensdauer im LCF-Bereich. Ein grobkörniges, lamellares Gefüge im Inneren des Bauteils erwies sich

als vorteilhaft, da es im Schadensfall zu einem ausgeprägten Rissfrontprofil führte. Das Rissfrontprofil rief eine mit zunehmender Risstiefe ansteigende rissverzögernde Wirkung hervor und erhöhte die Zyklenzahl, bei der der Übergang von Mikroriss- zu Makrorissausbreitung beobachtet wurde. *Gray et al.* [85] war es möglich, die Dauerfestigkeit in Ti-8Al von 270 MPa auf 320 MPa zu erhöhen, indem durch Kugelstrahlen und anschließender Rekristallisation die Kornfeinung in einer Randschichtzone mit der Tiefe von 150  $\mu\text{m}$  erzeugt wurde. *Berg und Wagner* [87] realisierten eine selektive Randschichtaushärtung, welche die Dauerfestigkeit von Beta C<sup>TM</sup> mittels Auslagerung bei 400°C und 4 h für ungekerbte Proben um ~100 MPa, gegenüber gewalzten Proben um ~200 MPa und im Vergleich zu einem lösungsgeglühten Referenzzustand um über ~400 MPa an hob. *Berg et al.* [88] gelang es durch Festwalzen von Beta C<sup>TM</sup> bei vergleichbaren Auslagerungsparametern eine ausgehärtete Randschicht mit einer Tiefe von 500-550  $\mu\text{m}$  zu erzeugen.

Ein hoher Widerstand gegen Rissinitiierung an der Oberfläche und somit eine Erhöhung der Schwingfestigkeit im HCF-Bereich kann auch durch Optimierung der  $\alpha$ -Ausscheidungsmorphologie erzielt werden (Ausscheidungsgradient). Hierbei spielen sekundäre  $\alpha$ -Ausscheidungen ( $\alpha_s$ ) eine zentrale Rolle, da diese inkohärenten Ausscheidungen die höchste Festigkeitssteigerung aller in Ti vorkommenden Phasen hervorrufen [87]. Ein Bereich im Kern, der entweder frei von Ausscheidungen ist oder im Vergleich zum Rand deutlich weniger Ausscheidungen aufweist, gewährleistet eine hohe Duktilität und Bruchzähigkeit sowie gleichzeitig eine Rissausbreitungsgeschwindigkeit, die um den Faktor 2 – 3 langsamer ist als in einer homogen über den Probenquerschnitt ausgehärteten Matrix [73]. Eine gezielte mechanische Oberflächenbehandlung vor der Auslagerung erhöht die Ausscheidungskinetik in der plastisch verformten Randschicht. Hiermit kann eine zusätzliche Steigerung der Festigkeit bei ausscheidungshärtbaren Ti-Legierungen erreicht werden. *Wagner und Gregory* [72] zeigten für Beta C<sup>TM</sup>, dass das Festwalzen den Umformgrad des Gefüges gradiert. Die plastische Verformung der Randschicht erhöht die Versetzungsdichte, die einen Großteil der erforderlichen Energie für die Bildung der Teilchen/Matrix-Grenzflächen bereitstellt. Bei der anschließenden Wärmebehandlung führt dies zu einer Beschleunigung der Ausscheidungsreaktionen, wodurch die Aushärtung der plastisch verformten Randschicht abgeschlossen ist, bevor sie im Kernbereich beginnt.

Studien zur Gefügegradierung mittels thermochemischem Verfahren sind dagegen rar gesät. *Gammeltoft-Hansen et al.* waren in der Lage eine Randschichthärtung von Ti-6Al-4V durch

Oxidieren und Carboxidieren zu entwickeln, welches die Härte um den Faktor 2,5 für eine Eindringtiefe bis 1 mm erhöhte [90]. *Valente* et al. nutzten eine Nitrierung von carboxidiertem Ti–6Al–4V zur Einstellung einer Härte von bis zu 2498 HV in Randnähe [91]. *Meng* et al. [92] wendeten dieselben Verfahren auf additiv gefertigte Ti–6Al–4V Proben an und konnten eine Randhärte von bis zu 2900 HV erzielen, während *Kværndrup* et al. [93] durch das Zulegieren von O und N einen Anstieg der mittels Nanoindentierung bestimmten Härte von 4 GPa auf 18 GPa erreichen konnten. Die Auswirkung auf die Ermüdungseigenschaften wurde in den genannten Studien nicht untersucht.

## 2.4 Ti und Wasserstoff

Wie in den am Lehrstuhl vorangegangenen Arbeiten [2-4, 14, 94] beschrieben, kann Wasserstoff in zahlreichen Metallen und ihren Legierungen zur Versprödung und somit zu einer Verschlechterung ihrer mechanischen Eigenschaften führen [95-98]. Die Mechanismen, die diesen Effekt zu erklären versuchen, beruhen auf den direkten (intrinsischen) und indirekten (extrinsische) Einflüssen von Wasserstoff. Bei den intrinsischen Effekten handelt es sich um die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Wasserstoff [99], während die extrinsischen Effekte den Einfluss von Wasserstoff auf die Phasengleichgewichte, die Umwandlungskinetik und die damit einhergehenden Änderungen des Gefüges beschreiben. Aufgrund seiner geringen Größe ermöglicht Wasserstoff eine reversible Metall-Gas-Reaktion. Werkstoffe wie ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierungen, die eine hohe Wasserstofflöslichkeit aufweisen, ermöglichen die Nutzung von Wasserstoff als verbleibendes oder temporäres Legierungselement zur gezielten Optimierung des Gefüges und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [100-108].

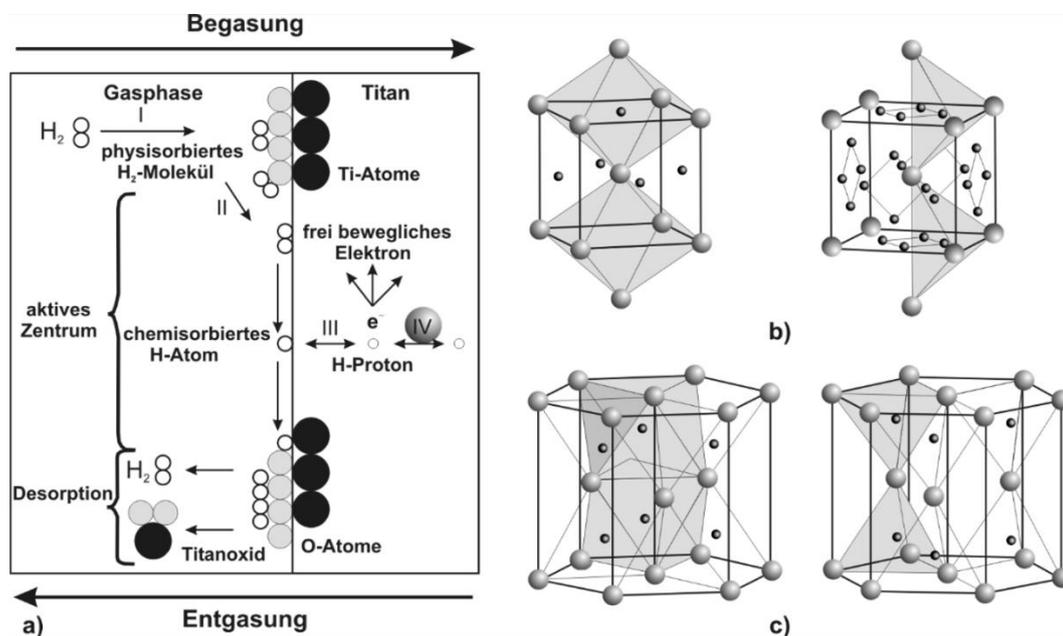
### 2.4.1 Das System Ti und Wasserstoff (Ti–H)

Das Ti–H-Phasendiagramm [109] und die Wasserstoffpartialdruck-Wasserstoffkonzentration-Isotherme [53] sowie die stabilen Phasen des Systems werden in der Dissertation von *Schmidt* [4] aufgelistet [107, 108, 110-115]. Diese Darstellungen bilden die Grundlage zum Verständnis der Ti–H-Wechselwirkung. Hervorzuheben gilt dabei, dass die Bildung von Hydriden durch Legierungselemente (Al, Fe, Zr) beeinflusst werden kann [116-119] und die Hydridbildung in ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierungen bevorzugt an Korn- und Phasengrenzen stattfindet [120].

## 2.4.2 Thermodynamik und Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe in Titan

Die Metall-Gas-Wechselwirkung wird durch die Faktoren Temperatur und Zeit sowie die Oberflächenbeschaffenheit und den Wasserstoffbeladungsdruck beeinflusst [49, 50]. Zur Abschätzung geeigneter Prozessparameter für eine zielführende Nutzung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement ist eine theoretische Betrachtung der Ti-H-Wechselwirkung nötig, welche durch die physikalische Chemie mit ihren Themengebieten Thermodynamik und Kinetik möglich ist.

Während die Thermodynamik Auskunft darüber gibt, ob die Reaktion zwischen dem Metall und Wasserstoff stattfinden kann, erlaubt die Kinetik Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der dieser Prozess abläuft [59]. Die thermodynamische Beschreibung der Ti-H-Wechselwirkung erfolgt mithilfe der Wasserstofflöslichkeit (*Sieverts-Gesetz*) [113, 121, 122] und der Phasengleichgewichte (Ti – 6Al – 4V/H-Phasendiagramm) [7]. Die Kinetik beinhaltet die Wasserstoffaufnahme-reaktion [53, 123], während die Wasserstoffdiffusion [53, 105] sowohl zur Kinetik (Reaktionsgeschwindigkeit) als auch zur Thermodynamik (Triebkraft) zählt (siehe **Bild 2-2**).



**Bild 2-2:** Schematische Darstellung der oberflächenkontrollierten  $H_2$ -Aufnahme an a) passivierter Ti-Grenzfläche und der interstitiellen Lösung des  $H^+$ -Ions im b)  $\beta$ - und c)  $\alpha$ -Ti-Gitter; aus Ref. [4]

**Bild 2-2** veranschaulicht die Adsorption und Absorption der  $H_2$ -Moleküle und den Einlagerungsort der H-Protonen im Ti-Gitter. Generell ist die Wasserstoffaufnahme in Ti

reversibel und exotherm. Die Grundlagen, die mit der Wasserstoffaufnahme-reaktion, -diffusion und -löslichkeit im Zusammenhang stehen, werden in der Dissertation von *Lohse* [3] ausführlich beschrieben. Darüber hinaus legt *Schmidt* [4] in seiner Dissertation die Oberflächentechnologien [2, 53, 124-134] des Ti dar, welche die Wasserstoffaufnahme gezielt beeinflussen können. Zur Nutzung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement spielt die Beschichtung der Ti-Proben mit Pd oder PdNi eine entscheidende Rolle, da diese die inhibierende Wirkung der Titanoxidschicht verringert und die zur Wasserstoffaufnahme mindestens benötigte Temperatur auf 500°C reduziert [4].

Zur Minimierung des experimentellen Arbeitsumfangs können die Phasengleichgewichte bei gegebener Temperatur ( $T$ ), Konzentration ( $c$ ) und gegebenem Druck ( $p$ ) mithilfe der computergestützten Thermodynamik berechnet werden. Diese fußt auf der Bestimmung der *Gibbsschen freien Enthalpie*  $G$  (siehe **Gleichung (2.4)**) [135].

$$G = H - TS \tag{2.4}$$

$H$  symbolisiert dabei die Enthalpie und  $S$  die Entropie des Systems. Geschlossene Stoffsysteme streben bei Änderungen der Größen  $T$ ,  $c$  und  $p$  den Zustand mit der geringsten *Gibbsschen freien Enthalpie* an, welcher sich durch Phasenumwandlungen einstellen kann. Die CALPHAD-Methode (engl. *CALculation of PHase Diagrams*) erlaubt eine Vorhersage dieses Zustands. Dabei wird die freie *Gibbs-Energie* der einzelnen Phasen, die in einem gegebenen System gebildet werden können, als Funktion von  $T$ ,  $c$  und  $p$  dargestellt. Für die mathematische Beschreibung einer Phase kommen verschiedene Modellansätze zum Einsatz, die sich je nach der Kristallstruktur oder der physikalisch-chemischen Eigenschaft der Phase richten [136]. Die Modelle, die dafür zum Einsatz kommen, lauten:

- SGTE-Modell zur Beschreibung reiner und stöchiometrischen Verbindungen [136-138]
- Modelle zur Beschreibung von Lösungsphasen [136]
- Modell der regulären Lösungen und Redlich-Kister-Formalismus [136, 139, 140]
- Untergittermodelle [136, 141, 142]

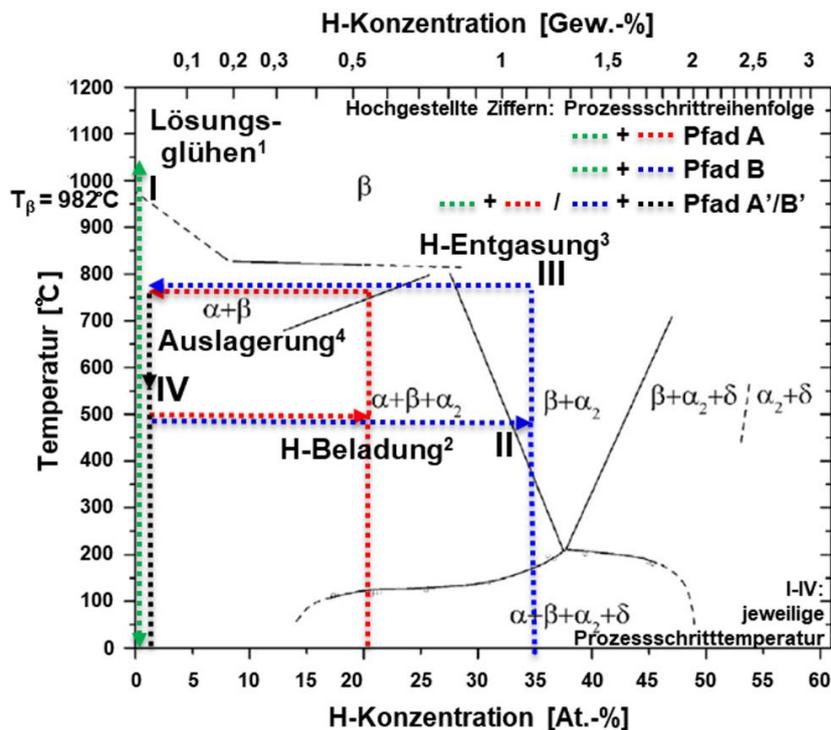
Die Grundlagen zur Berechnung der thermodynamischen Größen und die Beschreibung der Modelle, die im CALPHAD-Formalismus Anwendung finden, stellt u. a. *Esleben* [58] in ihrer Dissertation vor.

## 2.5 Thermohydrogene Behandlung

Das thermochemische Verfahren der thermohydrogenen Wärmebehandlung (*THT*, engl. *Thermohydrogen Treatment*) nutzt die Ti-H-Wechselwirkung und ist ein vielversprechendes, innovatives Konzept, welches die Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften metallischer Konstruktionswerkstoffe durch die Modifikation der Mikrostruktur zum Ziel hat.

Die grundlegende Idee hinter *THT* besteht darin, Wasserstoff als temporäres Legierungselement zu nutzen. Die dadurch veränderte chemische Zusammensetzung des betrachteten Legierungssystems führt zu Gefügeeigenschaften (extrinsische H-Effekte), die sowohl stabile als auch metastabile Gleichgewichtszustände gleichermaßen betreffen [9]. Mit wenigen Ausnahmen (wie beispielsweise in [11]) konzentrieren sich aktuelle Forschungsbemühungen zur Entwicklung von *THT*-Konzepten hauptsächlich auf Ti-Legierungen. Dies kann damit begründet werden, dass sich Ti-Legierungen durch herausragende Eigenschaften in Bezug auf die Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe auszeichnen [143]. Obwohl die  $\beta$ -Phase im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase eine überlegene Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung aufweist [144], werden hauptsächlich  $\alpha$ - und  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen in Untersuchungen bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten von *THT* berücksichtigt [145-147].

In der Literatur sind zahlreiche klassische *THT*-Strategien dokumentiert. *Schmidt* [4] stellt in seiner Dissertation eine ausführliche Übersicht der bereits entwickelten [64, 145-174] und patentierten *THT*-Prozesse [175-179] dar. In **Bild 2-3** ist die grundsätzliche *THT*-Prozessführung in Bezug auf die Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsbereiche ausgewählter *THT*-Konzepte schematisch abgebildet [9, 168].



**Bild 2-3:** Schematische Darstellung der *THT*-Prozessschritte nach [146, 152, 180, 181] zur Erzeugung homogener Ti-6Al-4V-Gefügestände, korreliert mit dem Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm aus Ref. [7]; hochgestellte Ziffern geben die Prozessschrittreihenfolge wieder

Grundsätzlich beinhalten alle dargestellten *THT*-Prozesse den Wärmebehandlungsschritt der Lösungsglühbehandlung (LG, **Bild 2-3**; bei Temperaturplateau I ist  $T = T_{LG}$ ). Diese wird in der Regel im Stabilitätsbereich der  $\beta$ -Phase durchgeführt und erfolgt je nach Strategie vor, während oder nach der Wasserstoffbeladung (H-Beladung, **Bild 2-3**, bei Temperaturplateau II ist  $T = T_H$ ) zur Einstellung der  $\alpha$ -Ausscheidungsmorphologie (lamellar, globular, bimodal).

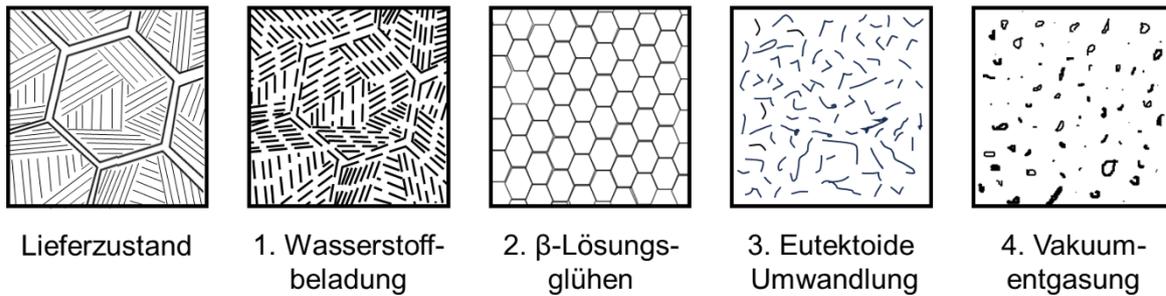
Durch die  $\beta$ -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs wird die  $\beta$ -Transustemperatur ( $T_{\beta}(H)$ ) gesenkt und die Phasengleichgewichte werden verschoben. Dies ermöglicht eine Lösungsglühbehandlung im durch Wasserstoff modifizierten Stabilitätsbereich der  $\beta$ -Phase ( $\beta_H$ , Wasserstofflöslichkeit bis 48 At.-%) bei niedrigeren Temperaturen und damit bei verlangsamter Vergrößerungskinetik des Matrixgefüges. In den meisten (und den in **Bild 2-3** gezeigten) Fällen wird die Wasserstoffaufnahme durch eine Glühbehandlung bei erhöhter Temperatur in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre (Gasphasenbeladung, *high fugacity hydrogen*) realisiert. Vereinzelt wird jedoch auch die elektrochemische Wasserstoffaufnahme (*low fugacity hydrogen*) verfolgt [182]. Ob es infolge der Wasserstoffbeladung

und einer damit einhergehenden Wasserstoffübersättigung des Matrixgefüges zur Bildung von Hydriden ( $\delta$ -Phase) in Ti-Legierungen kommt, hängt sowohl von der maximalen Löslichkeit im jeweiligen Mischkristall als auch von der Art und Menge der Legierungselemente ab. Wenn die H-Diffusion ein Wasserstoffkonzentrationsprofil innerhalb der metallischen Matrix zur Folge hat, führt dies zu einer ortsabhängigen Umverteilung der Legierungselemente. Zudem werden u. U. lokal unterschiedliche Hydridausscheidungen gebildet, die unterschiedliche Hydridvolumenanteile, -größenverteilungen und -morphologien (nadel-, platten-, kugelförmig) aufweisen können [145, 183]. Anschließend erfolgt die Wasserstoffentgasung oder Dehydrogenisierung (H-Entgasung, **Bild 2-3**, bei Temperaturplateau III ist  $T = T_{\text{Deh}}$ ) durch eine Glühbehandlung unter Vakuum, welche die Hydridauflösung und Wasserstofffreisetzung bezweckt. Durch die Hydridauflösung werden extrinsische H-Effekte hervorgerufen, welche in den meisten Fällen die Hauptursache für die *THT*-induzierte Mikrostrukturanpassung zur Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften in  $\alpha$ - und  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierungen sind [145, 146]. Darüber hinaus vermeidet die Wasserstoffentgasung eine Wasserstoffversprödung (intrinsische H-Effekte) unter Ausnutzung der Reversibilität der Metall-Gas-Reaktion [147]. Zusätzlich kann eine  $\beta$ -Lösungs-Auslagerung im durch Wasserstoff modifizierten Zweiphasengebiet  $(\alpha+\beta)_H$  unterhalb  $T_{\beta}(H)$  (**Bild 2-3**, bei Temperaturplateau IV ist  $T = T_{\text{Aus}}$ ) an die Wasserstoffbeladung oder aber an die Wasserstoffentgasung angeschlossen werden [146].

Durch die Anwendung des HHWD<sup>®</sup>-Verfahrens (*Hydrogenate Hot Work Dehydrogenate*) konnten *Niu* und *Li* [145] ein ultra-feinkörniges, globulares  $\alpha$ -Gefüge in der near- $\alpha$ -Ti-Legierung Ti-600 erzeugen. Dabei hoben sie die zentrale Rolle einer gleichmäßig verteilten Hydridphase für eine vollständige Rekristallisation hervor. Es wurde festgestellt, dass der Volumenanteil, die Größe, die Morphologie und die Verteilung der gebildeten Hydride entscheidend für die resultierende Anzahl an Rekristallisationskeimstellen und damit für das Ergebnis des Rekristallisationsprozesses während der Wasserstoffentgasung sind. Denn mit zunehmender Keimstellenanzahl nimmt auch die Kornfeinung zu. In weiteren Studien (u. a. *Zhao et al.* [156]) wurden lokale Bereiche im Gefüge nachgewiesen, in denen sich die Hydride bevorzugt bilden. Als solche identifiziert wurden zum einen Korn- und Phasengrenzen, die eine gestörte Gitterordnung (erhöhte *Gibbs*sche freie Enthalpie) aufweisen und (beispielsweise durch Korngrenzenaufweitung) daher Raum zur Wasserstoffeinlagerung bieten. Zudem bildeten sich die Hydride häufig in stark verformten Gitterbereichen, die sich durch eine hohe Versetzungsdichte (lokale

Versetzungsanhäufungen) auszeichneten. Die Volumenzunahme, die mit der Bildung von Hydriden in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase einhergeht, kann abhängig vom zugrunde liegenden Mischkristall (chemische Zusammensetzung) zwischen 17 % und 25 % betragen [156]. *Ilyin* et al. [168] belegten dies durch den Vergleich der Versetzungsdichten für einen mit Wasserstoff beladenen und einem kaltumgeformten Gefügestand. Dabei wurde beim mit Wasserstoff beladenen Zustand eine Anhäufung von Versetzungen im Verzerrungsfeld um die Hydridausscheidungen herum beobachtet. Gemäß *Zhao* et al. [156] rufen die wasserstoffinduzierten Phasentransformationen ( $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\alpha \rightarrow \delta$ ,  $\beta \rightarrow \delta$ ) in der ( $\alpha+\beta$ )-Gusslegierung TC21 Volumeneffekte hervor, die eine massive Versetzungsneubildung und eine deutliche Erhöhung der Versetzungsdichte zur Folge haben. Des Weiteren resultieren die Phasenumwandlungen in einem starken Verformungsfeld um die Hydridteilchen herum [145, 147]. Die Hydridauflösung infolge der Wasserstofffreisetzung wiederum verursacht die Bildung von Leerstellen, die gemeinsam mit den angehäuften Versetzungen die Triebkraft für die Rekristallisation des Gefüges erhöhen. Darüber hinaus proklamierte *Schmidt* [4] eine Begünstigung der Ausscheidung der  $\alpha_s$ -Phase durch hydridinduzierte Verformung und bezeichnete dies als einen erhöhten  $\alpha_s$ -Ausscheidungsdruck.

In Bezug auf ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierungen konzentrieren sich praktisch alle *THT*-Konzepte auf das kommerziell am häufigsten genutzte Legierungssystem Ti-6Al-4V [17, 146, 147]. Die entwickelten *THT*-Verfahren für Ti-6Al-4V lassen sich basierend auf den auftretenden Gefügeeigenschaften während der thermohydrogenen Behandlung danach kategorisieren, ob die Wasserstoffbeladung eine direkte oder eine indirekte Hydridbildung hervorruft. Beide Ansätze wiederum können sich jeweils bezüglich des Ausgangsgefüges (globulare, lamellare oder bimodale Gefügemorphologie) unterscheiden. Für eine globulare Gefügemorphologie als Ausgangszustand wird die eutektoide Umwandlung der  $\beta_H$ -Phase ( $\beta_H \rightarrow \alpha_{H+\delta}$ ) und die Auflösung der  $\alpha/\alpha_2$ -Ausscheidungen am Ende der Prozessroute ausgenutzt, um die  $\alpha$ -Lamellen(paket)breite zu reduzieren [8]. Stellvertretend wird hier das von *Kerr* [152] entwickelte klassische *Hydrovac*<sup>®</sup>-Verfahren aufgeführt (siehe **Bild 2-3**: resultierende Wasserstoffkonzentration nach Wasserstoffbeladung). *Zhang* [148] erweiterte einen 4-stufigen *THT*-Prozess, der eine in **Bild 2-4** dargestellte Gefügeentwicklung zur Folge hat. Die *in situ* Variante wurde auf ein lamellares Ausgangsgefüge (siehe **Bild 2-4**, Lieferzustand) angewendet und rief eine feine Ausscheidung durch eutektoide Umwandlung nach der Wasserstoffentgasung hervor (vgl. **Bild 2-4**, Schritt 4).



**Bild 2-4:** Schematische Darstellung der Gefügeentwicklung durch *THT* in der  $(\alpha+\beta)$ -Legierung Ti-6Al-4V, aus Ref. [148]

*Sun et al.* [146] konnten eine signifikante Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit im HCF-Bereich durch Umwandlung einer *Widmanstätten*-Mikrostruktur (bimodal) in ein feinglobulares  $(\alpha+\beta)$ -Gefüge bei einer Ti-6Al-4V-Gusslegierung erreichen. Dabei wurde der  $\alpha_{KG}$ -Volumenbruchteil deutlich reduziert. In diesem Zusammenhang wurde die Vermutung formuliert, dass die Kornfeinung, die für die Steigerung der Festigkeit verantwortlich ist, auch die Triebkraft für die  $\alpha_{KG}$ -Ausscheidung verringert. Das Ausmaß der Kornfeinung steigt hierbei mit der Wasserstoffkonzentration ( $c_H$ ) und nimmt mit abnehmender Wasserstoffentgasungstemperatur ( $T_{DeH}$ ) zu [146].

Eine signifikante Reduktion der  $\alpha$ -Lamellenbreite infolge der H-Freisetzung und Hydridauflösung wurde im Rahmen des *BTH*<sup>®</sup>-Prozesses (*Below  $\beta_H$ -Transus Hydrogenation*) von *Niinomi et al.* [64] erzielt und durch *Zhao et al.* [156] verstärkt. Dort wurde der Zerfall von  $\alpha$ -Lamellen in viele kleinere Lamellen (lamellare Fragmentierung) detektiert. Demnach unterdrückt *BTH*<sup>®</sup> nicht nur die Bildung der  $\alpha_{KG}$ -Phase, sondern verhindert auch das häufig nach der Glühbehandlung im  $\beta_H$ -Phasengebiet beobachtete Wachstum der  $\beta$ -Korngröße [64].

*Sozańska* [147] gelang die Erzeugung gezielter Gefügegradienten durch *THT* ohne Hydridbildung in der Gusslegierung Ti-6Al-4V. Hierbei wurde ein Wasserstoffkonzentrationsgradient erzeugt und mittels experimentell gemessenen Härteverläufen validiert. Die beobachteten Gefügeeekte werden als ein nach *THT* unveränderter Probenkern und eine Fragmentierung der  $\alpha$ -Lamellen in einem Bereich von 100 – 200  $\mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche beschrieben.

Abschließend wird auf das von *Dunstan et al.* [184] entwickelte *THT* an mittels pulverbettbasiertem Laserstrahlschmelzen (PBF-L, engl. *Powder Bed Fusion with Laser*) gefertigten Ti-6Al-4V-Proben verwiesen. Die mechanischen Eigenschaften des

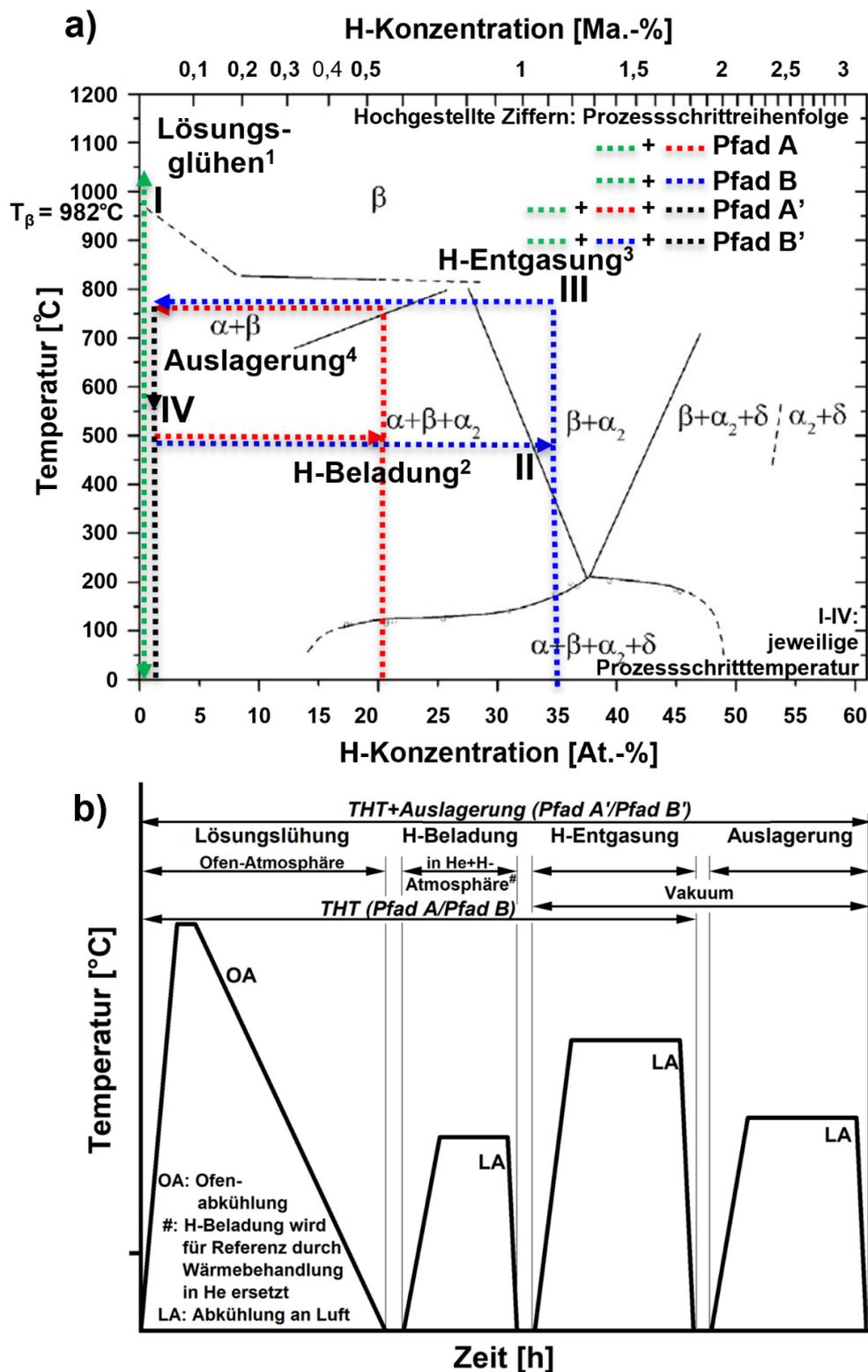
resultierenden homogenen Gefüges wurden im Zugversuch evaluiert und werden mit einer Zugfestigkeit von 1 GPa bei einer Bruchdehnung von 19 % beziffert.

## 3 Werkstoffauswahl, experimentelle Methoden und Modellierungskonzepte

### 3.1 Favorisierte *THT*-Strategien

Das Ziel dieser Arbeit ist, basierend auf thermodynamischen und kinetischen Materialkennwerten eine mehrstufige Wärmebehandlung mit integrierter Wasserstoffaufnahme und -abgabe für Ti–6Al–4V zu entwickeln, um die Ermüdungslebensdauer zu verbessern. Dazu soll ein Gefügegradient erzeugt werden, der den Widerstand des Werkstoffs gegen Ermüdungsrisssbildung an der Oberfläche und gegen die Ausbreitung von Ermüdungsrisse im Inneren erhöht. Durch die Etablierung gezielter Wasserstoffkonzentrationsprofile über den Probenquerschnitt wird angestrebt, die Gefügestände lokal entsprechend den Phasen der Ermüdungsschädigung anzupassen und so eine Steigerung der Ermüdungslebensdauer zu erreichen. Ein Vorteil der Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement im Vergleich zu etablierten mechanischen Oberflächenverfahren (wie z. B. Strahlen oder Festwalzen, mit oder ohne Randschichtaushärtung) besteht darin, dass die Tiefe der Mikrostrukturgradienten (Vergütungstiefe) in einem breiten Bereich variiert und das Verfahren auch komplexe Bauteilgeometrien (z. B. mit Hinterschneidungen) angewendet werden kann. Die Anwendung zur Erzeugung eines Gefügegradienten beispielsweise durch Festwalzen und einer anschließenden Auslagerung [72, 73, 87] ist im Gegensatz dazu auf Geometrien limitiert, die einfach zugänglich sind.

In dieser Arbeit soll eine Wasserstoffbeladung in der Gasphase Proben mit Beladungsprofilen erzeugen, welche hauptsächlich sowohl eine lamellare Fragmentierung der  $\alpha$ -Phase als auch ein Hydrid-induziertes Anheben des  $\alpha_s$ -Ausscheidungsdrucks in Randnähe zur Folge haben. Im Vergleich zu einem konventionell (nicht durch Glühbehandlung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre) erzeugten Referenzgefüge sollen ausgewogene mechanische Eigenschaften unter monotoner Beanspruchung mit verbesserter Ermüdungsresistenz kombiniert werden, indem im resultierenden Gefüge eine hohe Duktilität mit einer gesteigerten Bruchzähigkeit und ein erhöhter Ermüdungsrisssinitiierungs- und -ausbreitungswiderstand einhergeht. **Bild 3-1** zeigt eine schematische Darstellung des *THT*-Prozesses unter Angabe der in dieser Arbeit verfolgten Prozessansätze (Pfad A und B).



**Bild 3-1:** Schematische Darstellung der *THT*-Prozessschritte und -pfade, a) korreliert mit dem Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm aus Ref. [7] (hochgestellte Ziffern: Prozessschrittreihenfolge, römische Zahlen: Prozessschritttemperatur) und b) als Temperatur-Zeit-Verlauf. Nach einer Lösungsglühung (**Bild 3-1**, Temperaturplateau I) soll durch eine längere Wasserstoffbeladung (**Bild 3-1**, H-Beladung, Temperaturplateau II) bei vergleichsweise

niedrigem Wasserstoffpartialdruck (**Bild 3-1**, Pfad A) ein Wasserstoffkonzentrationsgradient eine Hydridbildung mit gradiertem  $\delta$ -Volumenbruchteil etablieren, bei dem ein randnaher Probenbereich mit möglichst hoher Eindringtiefe Hydride aufweist. Dies soll zu einer Destabilisierung der  $\alpha$ -Phase mit Zerfall der randnahen  $\alpha$ -Lamellen in schmalere  $\alpha$ -Lamellen (Fragmentierung) nach der anschließenden Wasserstoffentgasung (siehe **Bild 3-1**, Temperaturplateaus III) führen.

Das zweite Konzept (Pfad B in **Bild 3-1**) beruht ebenfalls auf einer mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche abnehmenden Wasserstoffkonzentration, die während der Wasserstoffbeladung erzeugt wird. Hierbei soll in einem möglichst schmalen Probenrandbereich eine maximal mögliche Hydridbildung hervorgerufen werden, die aufgrund der Volumenzunahme gerade noch keine Oberflächenrisse hervorruft. Dabei sollen die Hydride aufgrund der Anwendung eines im Vergleich zu Pfad A deutlich erhöhten Wasserstoffpartialdrucks durch eutektoide Umwandlung ( $\beta_H \rightarrow \beta + \delta$ ) beim Abkühlen ausgeschieden werden.

Für beide Pfade gilt, dass infolge der Volumenzunahme durch die Hydridausscheidung das Gefüge lokal plastisch verformt. Abhängig vom lokalen  $\delta$ -Volumenbruchteil (bei Pfad A geringer als bei Pfad B) erhöht dieses Phänomen die Triebkraft für die Rekristallisation der  $\beta$ -Matrix. Die anschließende Wasserstoffentgasung (**Bild 3-1**, H-Entgasung, Pfad B, Temperaturplateau III) sorgt dementsprechend für eine lokal begrenzte Rekristallisation, welche eine Kornfeinung zur Folge hat. Zusätzlich zur Feinkornrandhärtung soll für den Pfad, der in das Gefüge mit dem größeren Widerstand gegen Rissinitiierung mündet, eine selektive Randschichthärtung durch an *THT* anschließende Auslagerung (**Bild 3-1**, gesamte Prozessroute als Pfad A' bzw. B' benannt) erfahren. Die Auslagerung soll im Probenrand eine im Vergleich zum Kern größeren  $\alpha_S$ -Volumenanteil ausscheiden. Durch eine in der Randzone teilweise stattfindenden Auflösung der primären  $\alpha$ -Phase während der Wasserstoffbeladung entsteht die Möglichkeit zur Gradierung der  $\alpha_S$ -Teilchenpopulation während der Auslagerung (siehe **Bild 3-1**, Temperaturplateau IV,  $T = T_{Aus}$  Pfad A und B). Bei der Auslagerung muss die Auslagerungstemperatur möglichst niedrig gewählt werden, um den Volumenbruchteil der hierbei entstehenden  $\alpha_{KG}$ -Phase so gering wie möglich zu halten [4]. Schließlich sollen die Vorteile der Gefügegradierung hervorgehoben werden, indem das Verfahren auf einen bauteilverwandten Demonstrator angewendet wird. So soll der Nachweis der Prozesstransfermöglichkeit auf komplexe Geometrien sowie einen industriellen AM-Prozess erfolgen.

## 3.2 Werkstoffauswahl

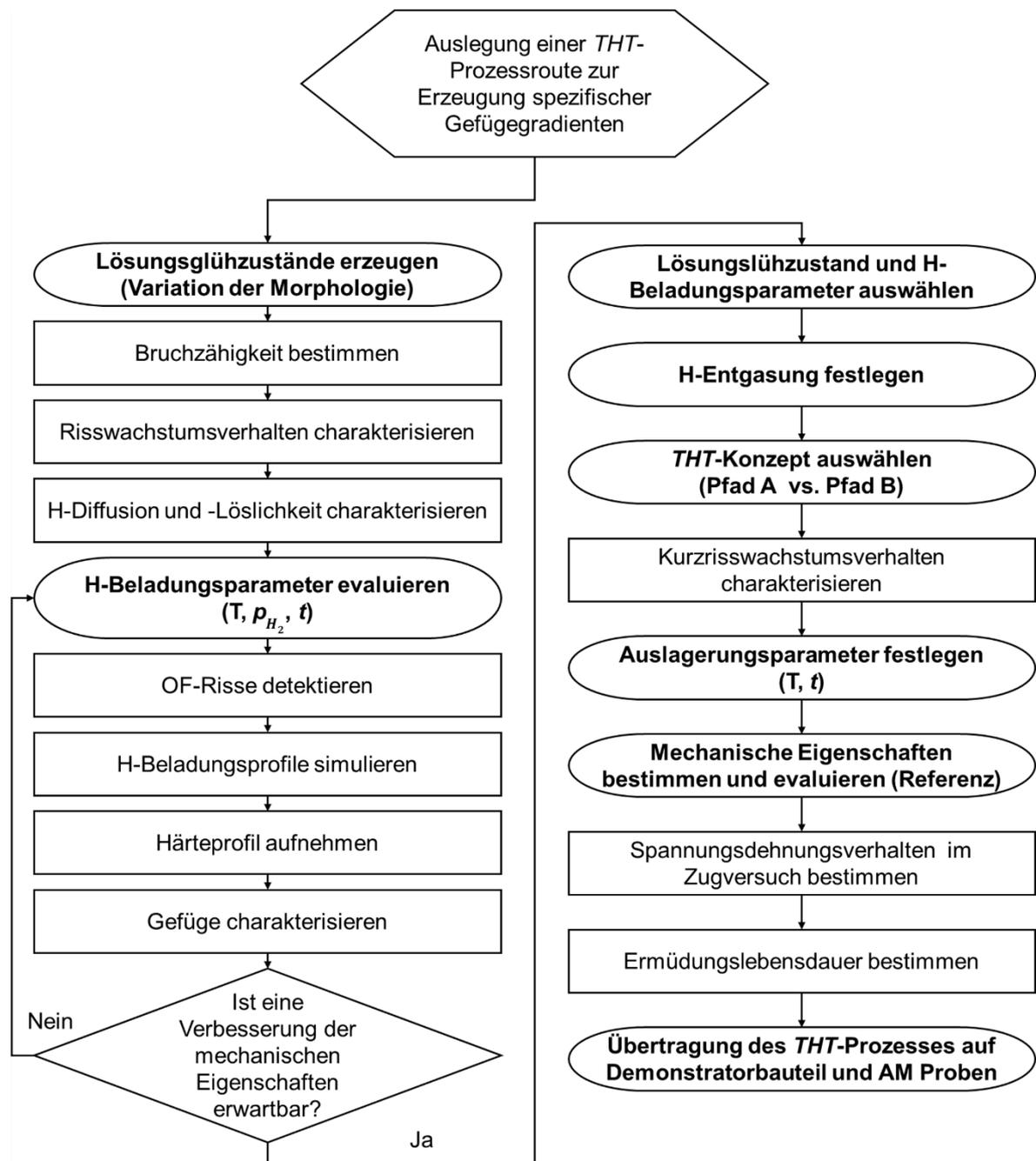
Mehrere *THT*-Prozessrouten basieren entweder auf interstitiell gelöstem Wasserstoff (intrinsische Wasserstoffeffekte) [3, 185] oder auf einer hydridinduzierten Veränderung der Versetzungsdichte und -anordnung [94, 185, 186]. Unter Einbeziehung von Ergebnissen des Substratoberflächeneinflusses auf die Wasserstoffabsorption und des Wasserstoffeinflusses auf die Stabilität von stabilen und metastabilen Phasen (extrinsische Wasserstoffeffekte) war es möglich, eine Verbesserung anwendungsrelevanter mechanischer Eigenschaften infolge der hydridinduzierten Veränderung der Legierungsmikrostruktur zu erzielen [4].

Basierend auf einem Wasserstoffkonzentrationsgradienten und einer daraus resultierenden spontanen und lokalen Bildung von Hydriden erfolgten in Ref. [5] Versuche zur gezielten und reproduzierbaren Einstellung von Gefügegradienten in Beta-C<sup>TM</sup> (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr) und Ti 10V-2Fe-3Al. Die Beta-C<sup>TM</sup>-Proben zeigten allerdings nach der Wasserstoffbeladung eine sehr hohe Sprödigkeit, verbunden mit einer niedrigen Schadenstoleranz, sodass weitergehende und systematische Untersuchungen als stark erschwert und nicht zielführend zu betrachten sind. Der Wasserstoffkonzentrations- bzw. Hydridvolumenbruchteilgradient, die maximal in Ti 10V-2Fe-3Al-Proben erzeugt werden konnten, erwies sich als nicht ausreichend stark ausgeprägt, um eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwarten zu können. Deshalb wurde die Vermutung aufgestellt, dass die höhere Anzahl an Legierungselementen, welche die Bildung von Hydriden mit mehreren Metallkomponenten (Mischhydriden) verursacht, in einer geringen Tendenz zur Ausbildung eines Hydridvolumenbruchteilgradienten mündet. Die Hydridbildungsgeschwindigkeit wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der an der Hydridbildung beteiligten metallischen Legierungselemente durch das Matrixgitter bestimmt [59]. Da deren Metaldiffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit deutlich langsamer ist, wurde die Auswahl der zu untersuchenden Ti-Legierung für diese Arbeit hinsichtlich einer geringeren Anzahl an Legierungselementen angepasst.

Die Auswahl fiel auf die technisch am weitesten verbreitete Ti-Legierung [69] Ti-6Al-4V. In Bezug auf die Anwendung von *THT* zeichnet sich Ti-6Al-4V durch eine gut steuerbare Wasserstoffaufnahme aus [147], welche die Etablierung eines Wasserstoffkonzentrationsgradienten ermöglichen sollte. Die geringere Anzahl an Legierungselemente sollte eine höhere Hydridbildungsgeschwindigkeit infolge eines zuvor erzeugten Wasserstoffkonzentrationsgradienten in Aussicht stellen und somit die Etablierung eines Gradienten des Hydridvolumenbruchteils erleichtern.

### 3.3 Experimentelle Methoden

Die experimentellen Arbeiten, die zur Erfüllung der hier formulierten Ziele durchgeführt wurden und in diesem Kapitel genauer beschrieben wurden, sind in **Bild 3-2** zusammengefasst.



**Bild 3-2:** Abfolge der experimentellen Arbeitsschritte zur Auslegung der *THT*-Prozessparameter

Die **Bild 3-2** aufgelisteten experimentellen Untersuchungen umfassen die Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Materialkennwerte sowie die Ermittlung verschiedener

mechanisch-technologischer Eigenschaften nach Lösungsglühbehandlung, Wasserstoffbeladung, Wasserstoffentgasung, anschließender Luftabkühlung (LA) und Auslagerung.

Die durch die thermohydrogene Behandlung hervorgerufenen Gefügeveränderungen und deren Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften wurden durch experimentelle Untersuchungen evaluiert. Für diese Untersuchungen wurden zylindrische Probenrohlinge mittels Funkenerosion aus einem von der Fa. Arconic Corporation aus Pittsburgh (Pennsylvania, USA) erzeugten und geschmiedeten Halbzeug gefertigt, welches als Stück einer Stange ( $\varnothing \times h = 200 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$ ) zur Verfügung gestellt wurde<sup>1</sup>. Nachdem die konventionellen Proben anschließend durch die mechanische Werkstatt der NT-Fakultät mittels computernumerisch gesteuerten (CNC, engl. *Computer Numerical Controlled*) Dreh- und Fräsmaschinen auf das je nach Versuch variierende Endmaß (siehe Unterpunkte in den Kapiteln 3.3.1 bis 3.3.4) gebracht wurden, erfolgte eine Reinigung im Ultraschallbad. Einzelne Probensegmente wurden mit der Trennmaschine Brillant 220 I der Fa. ATM GmbH herausgetrennt. Darüber hinaus wurde die Übertragbarkeit des *THT*-Prozesses auf einen industriell entwickelten Prozess überprüft und dazu Proben einer zweiten Charge Ti-6Al-4V verwendet. Diese Untersuchungen erfolgten an mittels PBF-L von der Fa. Liebherr Aerospace Lindenberg additiv gefertigten (AM, engl. *Additive Manufactured*) Proben. Die im PBF-L-Prozess verwendeten Parameter, die zur additiven Fertigung mit anschließendem heißisostatischen Pressen und Spannungsarmglühen von zylindrischen Probenrohlingen verwendet wurden, sind in **Tabelle 3-1** so weit dargestellt, wie sie veröffentlicht werden dürfen. Nachdem die Zylinder spannungsarmgeglüht und heißisostatisch gepresst worden waren, wurden die Proben abschließend auf die entsprechenden Probendurchmesser mittels CNC-Drehmaschine abgedreht.

---

<sup>1</sup> Mein persönlicher Dank gilt Herrn Dr. Bernd Koch und Dr. Thomas Witulski von der Fa. Otto Fuchs KG in Meinerzhagen für die kostenlose Bereitstellung des Ti-6Al-4V Schmiedematerials.

**Tabelle 3-1:** Parameter der mittels PBF-L gefertigten Proben

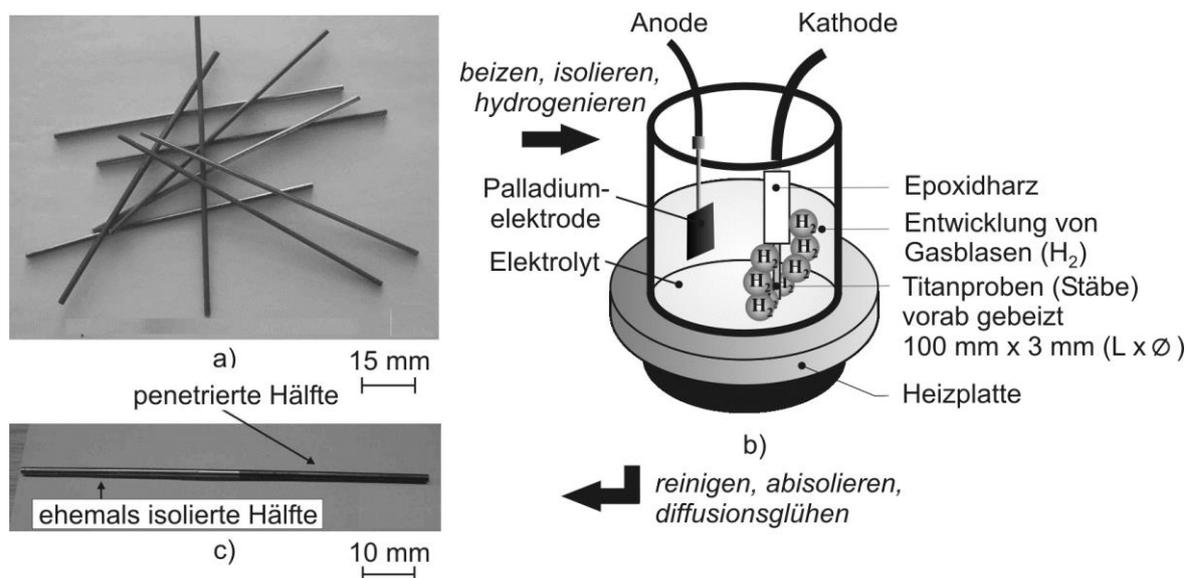
Legierungs- pulverpartikel- $\varnothing$ [ $\mu\text{m}$ ]	Hei $\beta$ isostatisches Pressen		Spannungsarmgl $\ddot{u}$ hen	
	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Dauer [h]	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Dauer [h]
~45	920-950	2	650-700	4

### 3.3.1 Bestimmung der charakteristischen Werkstoffkennwerte zur Wasserstoffaufnahme und -abgabe

Die Auslegung der *TH*T-Parameter erfordert die Ermittlung von kinetischen (Wasserstoffdiffusionskoeffizienten) und thermodynamischen (Wasserstoffl $\ddot{o}$ slichkeitskonzentrationen) Materialkennwerten, welche die Wasserstoffaufnahme in Ti-6Al-4V in Abh $\ddot{a}$ ngigkeit des L $\ddot{o}$ sungsgl $\ddot{u}$ h- bzw. Ausgangszustandes vorhersagbar machen.

- Elektrochemische Bestimmung der Wasserstoffdiffusionskoeffizienten in Ti-6Al-4V

Zur Bestimmung der Wasserstoffdiffusionskoeffizienten erfolgte die experimentelle Erzeugung eines Konzentrationsprofils. Dazu wurden zylindrische Proben mit  $\varnothing$  3 mm und 100 mm L $\ddot{a}$ nge nach vorangegangener L $\ddot{o}$ sungsgl $\ddot{u}$ hbehandlung bis zur H $\ddot{a}$ lfte der L $\ddot{a}$ nge mit Klebeband und Acryllack isoliert. Unterschiedliche L $\ddot{o}$ sungsgl $\ddot{u}$ hparameter sorgten hierbei f $\ddot{u}$ r eine Variation der Mikrostruktur hinsichtlich der Gef $\ddot{u}$ gemorphologie und des  $\beta$ -Phasenanteils. Bei der Wahl der Probengeometrie wurde darauf geachtet, dass in N $\ddot{a}$ herung von einer 1-dimensionalen Diffusion entlang der L $\ddot{a}$ ngsachse ausgegangen werden kann. Daher wurde ein geringer Probendurchmesser gew $\ddot{a}$ hlt, bei dem die Diffusion in radialer Richtung vernachl $\ddot{a}$ sstigt werden darf. Die elektrochemische Beladung der halbseitig isolierten St $\ddot{a}$ bchenproben erfolgte f $\ddot{u}$ r 8 h bei einer Stromdichte von 6 A/dm $^2$  in einem auf 30-40 $^{\circ}\text{C}$  erw $\ddot{a}$ rmten Elektrolyten, der sich aus 70 Vol.-% Wasser, 25 Vol.-% Phosphors $\ddot{a}$ ure und 5 Vol.-% Natriumdiphosphat-Decahydrat zusammensetzt. Als Anode wurden 4 Pd-Elektroden verwendet und an den Pluspol eines Potentiometers angeschlossen, wohingegen die zu beladende Probe die Kathode (Minuspol) darstellte, an der die Wasserstoffreduktion stattfindet (siehe **Bild 3-3**).



**Bild 3-3:** a) Ti-6Al-4V-Diffusionsproben, b) schematischer Versuchsaufbau zur elektrolytischen Wasserstoffbeladung und c) halbseitig mit Wasserstoff beladene Probe [4]

Stündliches Umfangschleifen der Probe zur Entfernung der TiO<sub>2</sub>-Schicht gewährleistete eine annähernd konstante elektrochemische Wasserstoffaufnahme. Anschließend wurde zunächst je ein Segment mit 3 mm Länge an den Enden der Probe abgetrennt, da dort aufgrund des durch die Stirnseite aufgenommenen Wasserstoffs eine erhöhte Wasserstoffkonzentration erwartet wurde. Die beladenen Proben wurden nach den Parametern in **Tabelle 3-2** diffusionsgeglüht und abschließend in 3 mm lange Segmente entlang der Längsachse getrennt.

**Tabelle 3-2:** Diffusionsglühparameter

Temperatur [°C]	200	300	400	500	600	700	800
Diffusionsglühzeit [h]	145	88	42	16	5	4	2

Mithilfe eines Wasserstoffanalysators des Typs H836 der Fa. Leco Instrumente GmbH, welcher sich des Inertgasschmelzverfahrens bedient, wurde von jedem Segment eine gemittelte Wasserstoffkonzentration bestimmt und örtlich der Segmentmitte zugeordnet, um so ein Konzentrationsprofil ableiten zu können. Bei der Ermittlung des Wasserstoffgehalts durch den Wasserstoffanalysator wird eine Probe in einem Graphittiegel durch einen Elektrodenimpulsofen bis zur Freigabe des Wasserstoffs erhitzt. Ein inertes Trägergas führt den freigesetzten Wasserstoff durch einen mit Kupferoxid befüllten erhitzten Katalysator, welcher den molekularen Wasserstoff (H<sub>2</sub>) in Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) umwandelt. Anschließend passiert der Gasfluss eine nicht-dispersive Infrarotmesszelle. Da

Wasserdampf die Infrarotenergie bestimmter Wellenlängen absorbiert, wird dort durch den Wasserdampfgehalt im Trägergas das Infrarotlicht teilweise absorbiert. Die Messzelle misst die Intensität des Infrarotlichts, nachdem es das Gas durchstrahlt hat, und berechnet aus dem *IR*-Signal den Wasserstoffgehalt.

Unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten, welche durch Anwendung des *Matano*-Verfahrens als zulässig nachgewiesen wurde [4], diente die 1-dimensionale Betrachtung des 2. *Ficks*chen Gesetzes als Basis für eine numerische Lösung des effektiven Wasserstoffdiffusionskoeffizienten ( $D_{H,eff}$ ).  $D_{H,eff}$  kann in zwei unendlichen Halbräumen mithilfe des *Gauß*schen Fehlerintegrals (engl. *error function*) auch durch iterative Anpassung bestimmt werden, jedoch beinhaltet dieser Ansatz einen größeren Lösungsaufwand [4, 187]. Alternativ kann mit der FDM nach *Crank-Nicolson* das 2. *Ficks*che Gesetz mathematisch gelöst werden. Die FDM approximiert numerisch die Lösung partieller Differentialgleichungen, indem die partiellen Ableitungen der zu lösenden Differentialgleichungen durch Differenzenquotienten ersetzt werden. Anhand der normierten Größen in den **Gleichungen (3.1)** (Zeitvariable  $T_D$ ), **(3.2)** (Ortsvariable  $X$ ) und **(3.3)** (Konzentrationsvariable  $C$ ) wird das 2. *Ficks*che Gesetz in eine dimensionslose Form überführt (siehe **Gleichung (3.4)**) [187].

$$T_D = \frac{D_{H,eff} \times t}{w^2} \quad (3.1)$$

$$X = \frac{x}{w} \quad (3.2)$$

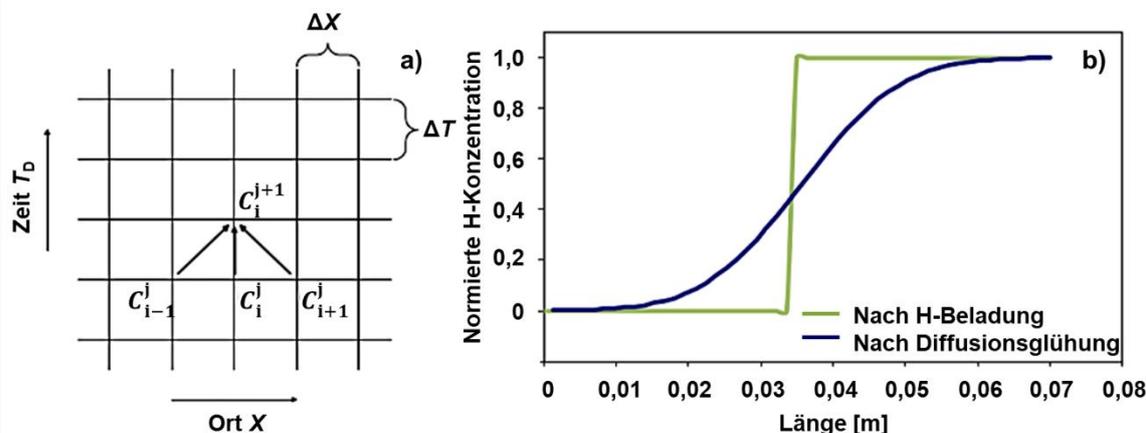
$$C = \frac{c - c_{min}}{c_{max} - c_{min}} \quad (3.3)$$

$$\frac{dC}{dT_D} = \frac{d^2C}{dX^2} \quad (3.4)$$

Hierbei steht  $D_{H,eff}$  für den effektiven Diffusionskoeffizienten [ $m^2/s$ ],  $w$  für den Abstand zur Probenoberfläche in  $x$ -Richtung [mm],  $t$  die Diffusionsglühzeit [s],  $c$  die betrachtete Konzentration in [ $mol/m^3$ ] und  $c_{max}$  sowie  $c_{min}$  für die maximal und minimal experimentell gemessene Wasserstoffkonzentration. Durch Einführung der Ortskoordinate  $X$  und die Einteilung des Metallgitters in  $n$  Intervalle der Breite  $\Delta X$  sowie der Zeitkoordinate in  $m$  Intervalle der Größe  $\Delta T$  kann die Konzentration an der Stelle  $i\Delta X$  zum Zeitpunkt  $j\Delta T$  durch  $C_i^j$  dargestellt werden (siehe **Bild 3-4**). Der Index stellt die ganzzahlige räumliche und die Hochzahl die ganzzahlige zeitliche Laufvariable dar. Durch **Gleichung (3.5)** und **(3.6)** werden die Ableitungen der **Gleichung (3.4)** in einem Punkt gelöst [188].

$$\frac{\partial C}{\partial T_D} = \frac{C(X, T_D + \Delta T) - C(X, T)}{\Delta T} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta T} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{\Delta X^2} \quad (3.6)$$



**Bild 3-4:** a) Örtliches und zeitliches FDM-Netz zur Behandlung des Diffusionsvorgangs (schematisch) aus Ref. [188]; b) schematische Konzentrationsprofile nach elektrolytischer Wasserstoffbeladung und Diffusionsglühen

Das Einsetzen der **Gleichungen (3.5)** und **(3.6)** in **Gleichung (3.4)** resultiert in **Gleichung (3.7)**, die das bekannte Konzentrationsprofil  $C(X,0)$  (vergleiche **Bild 3-4 b**)) vor dem Glühen durch sukzessives Berechnen von  $C_i^{j+1}$  für alle  $i$  in das Konzentrationsprofil  $C(X,\Delta T)$  überführt [188].

$$C_i^{j+1} = C_i^j + \frac{\Delta T}{\Delta X^2} \times (C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j) \quad (3.7)$$

Nach  $m$ -facher Wiederholung dieses Berechnungsprozesses ist das Konzentrationsprofil nach dem Diffusionsglühen als  $C(X,m\Delta T)$  erreicht. Während der Glühbehandlung wird der ursprüngliche Konzentrationsprung sukzessive abgebaut [188]. Die experimentell ermittelten  $c_H$ -Werte werden nach **Gleichung (3.3)** normiert, über die Probenlänge aufgetragen und mit der simulierten Kurve verglichen. Durch Veränderung des  $D_{H,eff}$ -Wertes, welcher  $\Delta T$  und somit die Krümmung und Steigung des Verlaufs für den simulierten  $c_H$ -Verlauf bestimmt, wird der simulierte Kurvenverlauf den experimentell ermittelten Werten angenähert. Durch das Verhältnis  $\Delta T/\Delta X^2$  wird die Einhaltung des Konvergenzkriteriums nach *Smith* gemäß **Gleichung (3.8)** überprüft, nach welcher die Anzahl  $n$  der nötigen Ortsintervalle für eine stabile Lösung festgelegt wird [188].

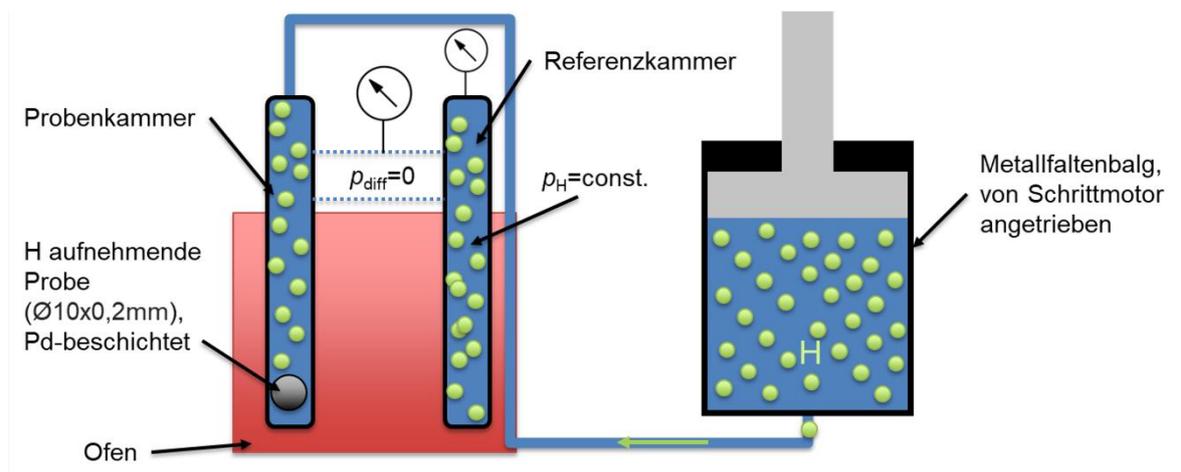
$$\frac{\Delta T}{\Delta X^2} = \frac{D_{H,eff} \times t}{w^2 \times m} / \frac{1}{n^2} \leq 0,5 \quad (3.8)$$

- Bestimmung der Wasserstofflöslichkeit in Ti-6Al-4V mittels volumetrischer Versuchsapparatur

Die Bestimmung der Wasserstoffaufnahmekinetik und der maximalen Wasserstofflöslichkeit erfolgt in einer volumetrischen Messapparatur. Bei einer Wasserstoffaufnahme im chemischen Gleichgewicht folgt in erster Näherung der Zusammenhang von  $c_H$  und  $p_{H_2}$  dem *Sievertsschen* Gesetz (siehe **Gleichung (3.9)**), wobei  $K_S$  die temperaturabhängige *Sieverts-Konstante* darstellt [133].

$$c_H = K_S \times \sqrt{p_{H_2}} \quad (3.9)$$

Zur volumetrischen Verfolgung der Wasserstoffaufnahme wird in einer Proben- und einer Referenzkammer (einseitig geschlossene Quarzglasrohre, die in einen Rohrofen eintauchen, siehe **Bild 3-5**) zunächst der gewünschte  $H_2$ -Druck eingestellt.



**Bild 3-5:** schematischer Aufbau der volumetrischen Messapparatur (Schaltplan siehe Ref. [4])

Anschließend wird die Referenz- von der Probenkammer entkoppelt. Die bereits im oberen Bereich der Probenkammer gelagerte Probe wird nach Messungsbeginn in den beheizten Bereich der Probenkammer befördert. Infolge der Wasserstoffaufnahme der Probe verringert sich der  $H_2$ -Druck in der Probenkammer im Vergleich zur Referenzkammer. Das Volumen eines mit  $H_2$  gefüllten Membranbalgs wird über einen Schrittmotor kontinuierlich verringert, um durch Zuführung von  $H_2$  zur Probenkammer diese Druckdifferenz auszugleichen. Der Vorgang des Haltens des Differenzdrucks zwischen Proben- und Referenzkammer auf dem Sollwert Null wird über eine Software geregelt, die als Istwert das Signal eines

empfindlichen Differenzdruckmanometers und als Sollwert die Druckdifferenz Null verwendet. Die Umrechnung der vom Motor vorgenommenen Drehung des Spindelantriebs in die Verkleinerung des Kompensationsvolumen  $\Delta V$  ergibt zeitlich aufgelöst das von der Probe aufgenommene  $H_2$ -Volumen, das mit **Gleichung (3.10)** und **(3.11)** in die Wasserstoffkonzentration in At.-% umgerechnet werden kann [4, 189].

$$n_{H_2} = \frac{p_{H_2} \times \Delta V}{R \times T \times (1 + B_{H_2}(T) \times p_H)} \quad (3.10)$$

$$c_H = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + \sum n_{SZ}} \quad (3.11)$$

Hierbei stellen die Formelzeichen  $n_{H_2}$  die  $H_2$ -Stoffmenge (in mol),  $\sum n_{SZ}$  die Stoffmenge aller Legierungselemente,  $p_{H_2}$  den Wasserstoffpartialdruck,  $\Delta V$  das verringerte Kompensationsvolumen des Metallfaltenbalgs während des Versuchs,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $B_{H_2}$  der zweite Virialkoeffizient für  $H_2$ , der nach **Gleichung (3.12)** bestimmt wird, dar [133].

$$B_{H_2}(T) = b - \frac{a}{R \times T} \quad (3.12)$$

Die *Van-der-Waalsschen* Konstanten werden mit  $a = 2020096,716 \text{ cm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$  und  $b = 22,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  angenommen [190].

Für die volumetrische Analyse wurden 0,5 mm dicke Proben mit  $\varnothing 10$  mm und einem Gewicht von ca. 0,2 g durch Entfetten und Aktivierung elektrochemisch vorbehandelt und anschließend mit Pd (500°C) oder PdNi (600°C) beschichtet<sup>2</sup>. Um die Wasserstoffaufnahme kinetik insbesondere bei geringen Temperaturen zu beschleunigen, wurde eine Oberflächenbehandlung durchgeführt. Die hierbei verwendeten Chemikalien und die Versuchsparameter sowie der Versuchsaufbau sind in der Dissertation von *Schmidt* [4] zu finden. In der volumetrischen Messapparatur erfolgt die Beladung bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1, 3, 9, 20, 40, 60, 80 und 100 mbar unter einer Variation der Temperatur in 100°C-Schritten von 500°C – 800°C.

- Numerische Simulation der Wasserstoffdiffusion in Ti–6Al–4V

Zur Bestimmung des Oberflächeneinflusses bei der Wasserstoffaufnahme wurden die in Wasserstoffbeladungsversuchen experimentell ermittelten Wasserstoffbeladungszeiten

<sup>2</sup> Mein persönlicher Dank gilt Herrn Michael Ryl von der Fa. Macdermid Enthone GmbH und Herrn Bernd Roelfs der Fa. Atotech Deutschland GmbH für die kostenlose Bereitstellung der Elektrolyte.

( $t_{\text{exp}}$ ), die eine über die Querschnittsfläche gemittelte, charakteristische Wasserstoffkonzentration ( $c_{\text{H}_M}$ ) erzielen, mit der numerisch simulierten Wasserstoffbeladungsdauer ( $t_{\text{sim}}$ ) verglichen. Unter Variation der Zeit (1, 1,5, 2, 3, 4 und 6 h) und Temperatur (500°C und 600°C) wurden Wasserstoffbeladungsversuche an zylindrischen Proben in Abhängigkeit vom Lösungsglühzustand mit  $\varnothing$  5 mm und 100 mm Länge in einer Horizontalglühapparatur unter Zufuhr eines He/H<sub>2</sub>-Gasgemisches mit 10 % H<sub>2</sub> bei  $p_{\text{H}_2} = 100$  mbar (Aufbau siehe Ref. [3]) durchgeführt. Während der Wasserstoffbeladung stellte sich aufgrund von Oberflächeneffekten ein für das Ziel des Forschungsvorhabens gewünschter  $c_{\text{H}}$ -Gradient ein. Mittels Intertgasschmelzextraktion (Typ Leco H 836) wurde  $c_{\text{H}_M}$  ermittelt.  $t_{\text{sim}}$  konnte basierend auf der Finite-Elemente-Methode (FEM) mithilfe der von der Fa. Mathworks (Kalifornien, USA) entwickelten Software MATLAB<sup>®</sup> R2018b implementierten Anwendung zur Lösung (parabolischer) partieller Differentialgleichungen (PDE-Funktion, engl. *Partial Differential Equation*) für Diffusionsprozesse in 2-dimensionalen radialsymmetrischen Räumen (der stabförmigen Probe mit  $\varnothing$  5 mm) entsprechend numerisch berechnet werden. Dabei wird das 2. Ficksche Gesetz in Form von **Gleichung (3.13)** mit einer Anfangs- und Randbedingung (1. Art nach *Dirichlet*, **Gleichung (3.14)**) für jedes diskrete Element verwendet, um das Wasserstoffkonzentrationsprofil der Proben im Prüfquerschnitt zu simulieren, welches sich ohne Berücksichtigung von Oberflächeneffekten (siehe **Gleichung (3.15)**) bei gegebenem  $T$  nach definierter Zeit einstellt.

$$\frac{\partial c_{\text{H}}}{\partial t} - \text{div}(D_{\text{H}} \cdot \text{grad}(c_{\text{H}})) = Q_{\text{H}} = 0 \quad (3.13)$$

$$g \cdot c = r \quad (3.14)$$

$$\text{OFK} = \frac{t_{\text{exp}}}{t_{\text{sim}} + t_{\text{ink}}} = \frac{t_{\text{exp}}}{t_{\text{ber}}} \quad (3.15)$$

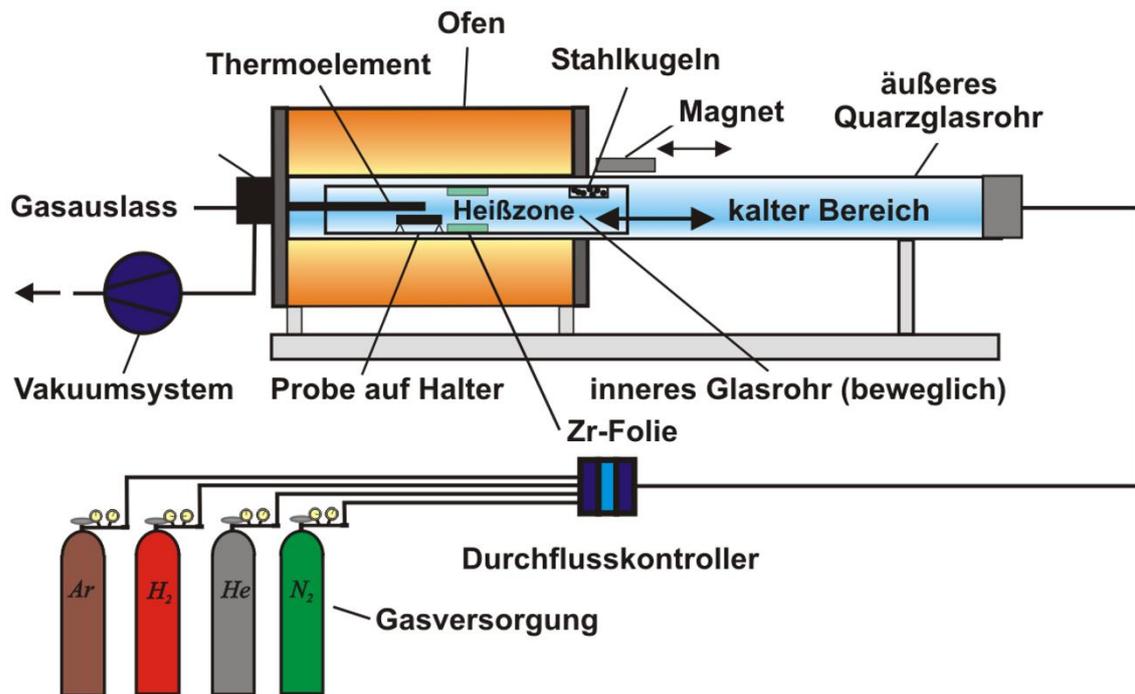
In den **Gleichungen (3.13) – (3.15)** entspricht  $Q_{\text{H}}$  der H-Volumenquelle in (m<sup>3</sup>s)<sup>-1</sup>,  $g$  der Gewichtung, zu welchen Teilen der Diffusionsvorgang abläuft (hier:  $g = 1$ , Formelzeichen in MATLAB<sup>®</sup>:  $h$ ) und  $r$  der relativ auf die H-Löslichkeit bezogenen Konzentration ( $c_{\text{H}_{\text{rel}}}$ ) am Rand der Probe zum Zeitpunkt  $t = 0$  ( $r = c_{\text{H}_{\text{max}}} = 1$ ). Im Inneren des Diffusionsraumes wurde hingegen  $c_{\text{H}_{\text{min}}} = 0$  für  $t = 0$  angenommen. Ein Auswertungs-Skript ermöglichte die Berechnung der Zeit, die benötigt wird, um den experimentell bestimmten  $c_{\text{H}_M}$ -Wert zu erzielen, indem das diskrete  $c_{\text{H}}$  über den Diffusionsraum integriert wird [4, 191]. Der Quotient aus berechneter ( $t_{\text{ber}}$ ) und experimenteller Zeit bildet den temperatur- und gefügeabhängigen Oberflächenkorrekturfaktor (OFK, **Gleichung (3.15)**).  $t_{\text{ber}}$  entspricht der

Summe aus  $t_{\text{sim}}$  und der gefügeabhängigen Inkubationszeit ( $t_i$ ), welche bei den volumetrischen Versuchen bestimmt wurde. Die ermittelten gefüge- und  $T$ -abhängigen Kennwerte werden als Eingabeparameter ( $D_H$ ) und Referenz für die Ausgabeparameter (Wasserstofflöslichkeit) der Simulation verwendet. Die numerische Simulation sollte die Wasserstoffbeladungsdauern und die resultierenden Wasserstoffbeladungsprofile abschätzbar machen.

### 3.3.2 Wärmebehandlung

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, besteht der *THT*-Prozess aus den Prozessschritten Lösungsglühbehandlung, Wasserstoffbeladung, Wasserstoffentgasung und Auslagerung. Die Bestimmung der dem Prozessschritt entsprechenden Parameter Zeit, Temperatur, Wasserstoffpartialdruck (Wasserstoffbeladung) und Abkühlgeschwindigkeit der Lösungsglühbehandlung erfordern Wärmebehandlungsversuche. Diese wurden an zylindrischen Proben mit  $\varnothing$  5 mm und einer Länge von 100 mm durchgeführt. Die Wärmebehandlungsversuche in Ofenatmosphäre zur Erzeugung drei definierter Gefügemorphologien (globular, lamellar und bimodal, welche die Grundlage zur Auswahl des geeigneten Lösungsglühzustands bildeten), erfolgten an einem Ofen der Fa. Nabertherm<sup>®</sup> GmbH.

Analog dazu wurden die Kompaktzugproben (CT-Proben, engl. *Compact-Tension*) und die einseitig gekerbten Biegeproben (SENB-Proben, engl. *Single-Edge-Notched Bending*) für die Untersuchung lösungsgeglüht und geprüft. Die Zug- und Ermüdungsproben hingegen wurden vor der Prüfung nach Festlegung der Lösungsglühparameter und der erfolgten Lösungsglühbehandlung zusätzlich in wasserstoffhaltiger und Vakuumatmosphäre geglüht und abgekühlt. Die im *THT*-Prozess enthaltene Vakuumglühung und Wärmebehandlung in Gasatmosphäre, welche in einem H-He-Gasgemisch (10 % H-Anteil) oder in reinem Helium erfolgten, erfolgte an der am Lehrstuhl LMW aufgebauten horizontalen Glühapparatur (siehe **Bild 3-6**), die in den Arbeiten von *Senemmar* [2] und *Lohse* [3] detailliert beschrieben wird.



**Bild 3-6:** Versuchsaufbau zur Beladung mit Wasserstoff [2-4]

Die Anlage beinhaltet einen Temperaturregler der Fa. Invensys Systems GmbH (heute Teil der Fa. Schneider Electric, Frankreich) sowie ein Mantelthermoelement zur geregelten Einstellung der Ofentemperatur, ein Vakuumpumpensystem Turbolab 250i der Fa. Leybold GmbH, welche einen Druck von bei  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar in der Anlage einstellen kann, und einen Gasanschluss mit Durchflussregelung der Fa. Brooks<sup>®</sup> Instrument GmbH, der für die Einstellung und Gewährleistung des gewünschten Wasserstoffpartialdrucks durch ein geregeltes Mischen der Versuchsgase genutzt wurde. Darüber hinaus ist das System mit einem Ventil der Fa. Hoke aus Spartanburg (Kalifornien, USA) versehen, welches den Gasdurchfluss erlaubt, sobald der Absolutdruck im Rohr 1,0 bar erreicht. Dies dient zur Vermeidung von Lufteintritt in den Reaktionsraum.

Zur Versuchsdurchführung wurde die Probe innerhalb des äußeren Quarzglasrohrs in einem weiteren, nur einseitig geöffneten Quarzglasrohr positioniert. Am geschlossenen Ende des inneren Rohrs ist ein abgeschlossener Bereich mit Kugeln aus einem ferromagnetischen Material gefüllt. Dieser ermöglicht die Verschiebung des Rohres nach erfolgreichem Schleusen und, je nach Versuch, Fluten (Wasserstoffbeladung) oder Vakuumglühen (Wasserstoffentgasung) in die heiße Zone des Ofens durch einen außen anzulegenden Magneten. Die Messung der Versuchszeit wurde begonnen, nachdem die Probe nach Einstellen des Wasserstoffpartialdrucks mittels Durchflussregelung sowie Erreichen des gewünschten Absolutdrucks und der Ofentemperatur in die heiße Zone des Ofens geschoben

wurde. Die Wärmebehandlung wurde im Falle der Wasserstoffbeladung durch Fluten des Rohres mit He beendet, um eine weitere Wasserstoffaufnahme beim Abkühlen zu verhindern. Danach und im Falle der Wasserstoffentgasung und der Wärmebehandlung in He (Erzeugen der Referenzproben) wurden die Proben direkt nach Ablauf der ausgewählten Behandlungsdauer in die kalte Zone verschoben und dem Ofen entnommen. Lediglich für die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in Kapitel 4.3.1 wurden die Proben in Wasser abgeschreckt, um dadurch eine Wasserstofffreisetzung zu unterbinden. Vor den Wärmebehandlungsversuchen wurden die Proben mit einer katalytisch wirkenden Pd- oder einer PdNi-Schicht nach der von *Schmidt* [4] entwickelten Methode versehen und im Quarzglasrohr auf einer als Gettermaterial fungierenden Zr-Folie platziert, die vor dem Versuch bei 800°C für 0,5 h entgast wurde. Die Verwendung der Zr-Folie lag darin begründet, dass diese die Reproduzierbarkeit der Wasserstoffaufnahme und -entgasung erhöht [192]. Die Messung des Wasserstoffgehalts nach der Wasserstoffbeladung und -entgasung wurde mittels Inertgasschmelzverfahren bestimmt (siehe Kapitel 3.3.1) [4].

### 3.3.3 Mikrostrukturuntersuchung

Die Gefügeveränderungen infolge der temporären Wasserstoffbeladung wurden mittels Gefügeuntersuchungen mittels Licht-, Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie der für die Wärmebehandlungsversuche verwendeten Proben charakterisiert. Ziel dieser Untersuchungen war die detaillierte Charakterisierung der durch den *THT*-Prozess hervorgerufenen Veränderungen der Mikrostruktur, die eine Verbesserung der mechanischen Werkstoffkennwerte zur Folge haben können.

- Rasterelektronenmikroskopie

Die Gefügestände nach jedem *THT*-Prozessschritt wurden mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) unter Verwendung des Dual-Beam-Systems der Fa. FEI™ (Oregon, USA) des Typs Helios Nano-Lab 600 analysiert. Im REM emittiert eine Strahlenquelle einen im Raster geführten Elektronenstrahl auf die in Vergrößerung abzubildende Probenoberfläche. Die dabei entstehenden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Strahls und denen der Probe können detektiert und als Materialinformationen, die von der Untersuchungsmethode abhängig variieren können, ausgewertet werden. In dieser Arbeit kam die Detektion der Sekundärelektronen (SE, engl. *Secondary Electrons*) zur topographischen Bildgebung (Gefüge- und Bruchflächenanalyse nach monotoner und zyklischer Beanspruchung) zum Einsatz. Die Quantifizierung der

$\beta$ -Phasenvolumenbruchteile, der  $\alpha$ -Lamellenbreite und -paketabmessung und der Klassifizierung der resultierenden Gefügemorphologien erfolgte mittels Rückstreuungselektronenkontrast (BSE, engl. *Back-Scattered Electrons*), da dieser über die Graustufen- darstellung des resultierenden Z-Kontrastes eine eindeutige Unterscheidung zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen abbilden kann. Mit dem frei zugänglichen Bildbearbeitungsprogramm ImageJ des National Institutes of Health (Maryland, USA) (Bestimmung des  $\beta$ -Phasenanteils durch Ausgabe der auf die Bildfläche bezogenen Anteile unterschiedlicher Graustufen; Bestimmung der  $\alpha$ -Lamellenbreite und -paketabmessungen durch Linienschnittverfahren nach DIN EN ISO 643) konnten die mittels BSE aufgenommenen Gefügebilder daher ausgewertet werden.

Die quantitative Detektion der lokalen Legierungselementverteilung wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) anhand eines EDAX/TSL 3D EBSD Pegasus – XM 4 Detektors und einem Si Drift Detektor (SDD, engl. *Silicon Drift Detector*) bestimmt. Zur Ermittlung der kristallographischen Gefügeparameter (Korngröße und -orientierung) wurde die Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD, engl. *Electron Backscattered Diffraction*) durch einen Phosphorschirms detektiert und eine Auswertung der hervorgerufenen Beugungsmuster (*Kikuchi*-Pattern) mittels der mikroskopischen Darstellung der kristallographischen Orientierung (OIM<sup>TM</sup>, engl. *Orientation Imaging Microscopy*) vorgenommen. Die Quantifizierung der Informationen, die aus den *Kikuchi*-Pattern abgeleitet werden können (Winkelrelationen der Kristallstrukturen, die Kristallsymmetrie und der mittlere Korndurchmesser, der über die Missorientierung zweier benachbarter Körner bestimmt wird) erfolgte mithilfe der Software TSL OIM-Analysis 5.2 der Fa. EDAX Inc. aus Mahwah (New Jersey, USA).

Die Probenpräparation für die REM-Untersuchungen beinhaltete ein Einbetten der maximal 20 mm hohen zylindrischen Proben mit  $\varnothing$  5 mm bei einem Druck von 70 bar und einer Temperatur von 150°C für eine Dauer von 16 min in einer Einbettpresse OPAL 450 der Fa. ATM GmbH in Epoxidharz. Das anschließende Schleifen erfolgte mit SiC-Schleifpapier der Körnung 800 bis 4000 bei einer Drehzahl von 150 min<sup>-1</sup> für 2 min je Körnung auf der Tellerschleifmaschine Minitex 265 der Fa. Presi GmbH und das finale Polieren mit einer oxidischen (SiO<sub>2</sub>) Poliersuspension (OPS) mit 0,02  $\mu$ m Körnung. Die Politur wurde zunächst für 45 min auf der Rotationspoliermaschine bei einer Druckkraft von 10 N und einer Drehzahl von 50 min<sup>-1</sup> und abschließend für 4 h auf der Vibrationspoliermaschine Vibromet 2 der Fa. Buehler GmbH durchgeführt. Zwischen den einzelnen

Präparationsschritten wurden die Proben mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt und mittels Heißluft getrocknet, um Schlieren oder andere Präparationsartefakte zu eliminieren.

- ToF-SIMS

Der Nachweis der lokalen Wasserstoffkonzentration erfolgte mit dem Sekundärionenmassenspektrometer (ToF-SIMS, engl. *Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Dabei kam das Gerät ToF-SIMS 4 der Fa. IONTOF GmbH zum Einsatz. Das chemische Oberflächenanalyse- und Tiefenprofiluntersuchungs-Verfahren nutzt einen fokussierten Ionenstrahl, der die Probenoberfläche abrästert und dabei unter anderem sekundäre Teilchen mit positiver oder negativer Ladung (Sekundärionen) freisetzt. Durch Anlegen einer Extraktionsspannung werden die Sekundärionen von den ungeladenen Teilchen separiert und zu einem Flugzeitanalysator transportiert. Dort erfolgt eine Analyse der Ionen hinsichtlich ihrer Flugeschwindigkeit und ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ ), welche eine Konzentrationsbestimmung einzelner Elemente ermöglicht [193]. Als Vorbereitung auf die Messung wurde die Probenoberfläche wie vor den REM-Untersuchungen geschliffen und poliert. Die Messung wurde an einem  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  großen Probenbereich mit  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen bei einer Extraktionsspannung von 25 keV und einer Dosisintensität von  $5 \cdot 10^{11}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  durchgeführt. Die Wahl der Parameter beschränkte die Analyse auf positiv geladene Teilchen. Vor der Messung wurde eine wenige  $\mu\text{m}$  dicke Oberflächenschicht mit  $\text{Cs}^+$ -Ionen bei einer Beschleunigungsspannung von 5 keV für 30 s abgesputtert, um den Einfluss der Ti-Oxidschicht auf das Ergebnis zu reduzieren.

- Transmissionselektronenmikroskopie

Zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung des Gefüges auf der Nanometerskala wurde die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. In diesem Verfahren, das materialunabhängig auf elektronentransparente Proben angewendet werden kann, wird die Probe von einem hochenergetischen Elektronenstrahl durchstrahlt. Dabei wechselwirken die Elektronen des Strahls mit denen der Probe. Verschiedene Methoden und eine Vielzahl an im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) installierte Detektoren erlauben die Detektion dieses Phänomens als quantitativ differenzierbares Signal, welches eine Auswertung hinsichtlich chemischer und kristallographischer Informationen über die untersuchte Probe ermöglicht. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen kam ein ringförmiger Dunkelfelddetektor (engl. *high angle annular dark field*, HAADF) Detektor zum Einsatz, der die Elektronen, die unter einem großen Winkel gestreut werden, detektiert. Da das Streuvermögen der Elektronen des untersuchten

Materials mit steigender Kernladungszahl zunimmt, kann der HAADF-Detektor für Elemente mit höheren Kernladungszahlen einen starken Z-Kontrast (lokale Intensitätsmaxima) detektieren. Eine lokale Zuweisung von Phasenbereichen kann mittels Bildauswertung über den Kontrast sowie über das orts aufgelöste Signal der Intensität der gestreuten Elektronen erfolgen. Die TEM-Untersuchungen wurden mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy*) an einem Gerät des Typs Talos™ F200X der Fa. FEI (Oregon, USA) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV unter Verwendung einer Feldemissionsquelle (FEG, engl. *Field Emission Gun*), einer 4k x 4k Ceta™ 16M Kamera und eines SuperX-Detektors durchgeführt. Dabei kamen folgende Untersuchungsmodi des Geräts zum Einsatz:

- STEM im Hell- (BF, engl. *Bright Field*) und Dunkelfeld (DF, engl. *Dark Field*)
- Die zur hochauflösenden Abbildung der Mikro- und Nanostruktur inklusive orts aufgelöster chemischer Analyse erforderliche energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) und
- die Aufnahme von beugungskontrastreichen Hellfeldaufnahmen im Z-Kontrast zur Lokalisierung von gelösten Wasserstoffatomen sowie der Ti-Hydridphase durch Detektion der durch gelöste Wasserstoffatome bzw. Hydride induzierten Gitterverzerrungen

Die Herstellung der TEM-Proben erfolgte sowohl anhand der Oberflächenmanipulation mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB, engl. *Focused Ion Beam*) als auch mittels elektrolytischem Polieren. Mit der FIB-Technik können elektronentransparente TEM-Proben nach gezielter Entnahme von Probenmaterial aus lokal definierten Bereichen des thermohydrogen behandelten Werkstoffs präpariert werden. Das Verfahren ist auf alle Materialien anwendbar und beruht auf dem auf  $\mu\text{m}$  genau lokalisierten Materialabtrag durch den Beschuss der Probenoberfläche mit einem fokussierten Ga-Ionenstrahl, welcher eine lokale und präzise Probenentnahme erlaubt. Um Materialschädigung der Lamelle, die durch die Ga-Ionen beim Abtragsprozess hervorgerufen werden können, zu minimieren, wird die Probenoberfläche vor dem Abtrag mit einer Pt-Schicht versehen. Die mittels FIB präparierten TEM-Proben (TEM-Lamellen) wurden mit dem Dual-Beam-System des Typs Helios Nano-Lab 600 erzeugt, welches auch zum Zweck der REM-Untersuchungen zum Einsatz kam und neben einer Elektronenquelle auch über eine Ionenquelle verfügt.

Darüber hinaus wurde die konventionelle Methode der TEM-Probenpräparation mittels des elektrolytischen Dünnes verwendet, um größere Bereiche des Probenmaterials im TEM zu untersuchen. Beim elektrochemischen Dünnpolierprozess wird ein Loch in die Probenmitte

geätzt, welches Elektronentransparenz im Lochrand (Dicke < 100 µm) aufweist. Zu diesem Zweck wurde die Probe in einer elektrochemischen Zelle in dem Düsenstrahl dünnungsgerät vom Typ Tenupol-5 der Fa. Struers GmbH als Anode geschaltet, während ein Behälter aus chemisch beständigem Metall die Kathode bildet [194]. Für das elektrolytische Polieren von Ti-6Al-4V kam der Elektrolyt des Typs A3 der Fa. Struers GmbH mit der Zusammensetzung 7 % Perchlorsäure (60 %), 53 % Methanol und 40 % 1-Butanol zum Einsatz. Die Parameter, welche die Qualität der Probe entscheidend beeinflussen, sind hauptsächlich die elektrische Spannung, die Elektrolyttemperatur und die Polierzeit, welche im Rahmen einer Parameterstudie auf die Werte 18 V, 0°C und 120 s festgelegt wurden. Zur Vorbereitung wurden aus den Ausgangsproben Scheiben mit einer Low-Speed-Diamantsäge herausgetrennt und anschließend mit SiC-Schleifpapier (Körnung von 500 über 800, 1000, 1200 und 2500 bis 4000) bei einer Drehzahl von 150 min<sup>-1</sup> bis auf eine Dicke von etwa 0,1 mm abgetragen. Anschließend wurden Scheiben mit Ø 3 mm durch einen Stempel ausgestanzt.

- Gefügeuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie

Die qualitative Charakterisierung der Proben hinsichtlich ihrer kristallographischen Phasenzusammensetzung erfolgte außerdem mittels analytischer Röntgendiffraktometrie. Voraussetzung für diese Untersuchung ist, dass der Werkstoff der zu untersuchenden Probe polykristallin bei ausreichend geringer Korngröße ist. Das Verfahren nutzt dabei die Wechselwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen mit dem Kristallgitter des untersuchten Werkstoffs, welcher mit divergenten Röntgenstrahlen bestrahlt wird. Die Röntgenstrahlen treffen dabei unter dem Winkel  $\Theta$  auf die Probe. Wird die Bedingung der *Bragg-Gleichung* (**Gleichung (3.16)**) erfüllt, interferieren die gebeugten Röntgenstrahlen an den Atomebenen des untersuchten Werkstoffs konstruktiv und rufen ein lokales Intensitätsmaximum an dem zum Messsystem gehörenden Detektor hervor [25].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad (3.16)$$

Die *Bragg-Gleichung* (**Gleichung (3.16)**) wird durch die Beugungsordnung  $n$ , die Wellenlänge  $\lambda$ , den Netzebenenabstand  $d$  und den Winkel zwischen Gitterebene und Röntgenstrahl  $\Theta$  beschrieben. Die Auswertung des Versuchs erfolgt durch sogenannte Röntgendiffraktogramme, in denen die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung über den Winkel  $\Theta$  aufgetragen ist. Basierend darauf können die detektierten Intensitätsmaxima den kristallinen Parameter (Netzebenentyp, Intensitätsverteilung und Gitterkonstante) zugeordnet und anhand von Datenbanken Phasen eindeutig identifiziert werden.

Die röntgendiffraktometrischen Versuche dieser Arbeit wurden an den Vollschutz-Röntgendiffraktometern der Typen X'Pert Pro MPD und Empyrean der Fa. Panalytical (Niederlande) durchgeführt, deren jeweilige Cu-K $\alpha$ -Röntgen-Quellen in der Bragg-Bretano-Anordnung bei einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben wurden. Die Proben wurden nach der gleichen Methode präpariert wie jene, die für die REM(EBSD)-Untersuchung verwendet wurden. Indem die detektierten Reflexe einzelnen Phasen zugeordnet wurden, wurden die Röntgendiffraktogramme ausgewertet. Diese Zuweisung erfolgte mithilfe der in der Software HighScore Plus der Fa. Malvern Panalytical Ltd. (UK) enthaltenen Datenbank.

### 3.3.4 Mechanisch-technologische Untersuchungen

Aufbauend auf den Gefügeuntersuchungen erfolgte die Bewertung verschiedener Wasserstoffbeladungszustände und abschließend die Evaluation des *THT*-Prozesses anhand der resultierenden mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom jeweiligen *THT*-Prozessschritt. Das zur Anwendung gekommene Portfolio von Versuchstechniken umfasste:

1. Experimentelle Charakterisierung des Wachstumsverhaltens langer Ermüdungsrisse (nach Lösungsglühbehandlung)
2. Experimentelle Bestimmung der Bruchzähigkeit im Kompaktzugversuch (nach Lösungsglühbehandlung)
3. Experimentelle Bestimmung von Härteprofilen: Härteprüfung nach *Vickers* (nach Wasserstoffbeladung)
4. Experimentelle Charakterisierung des Wachstumsverhaltens kurzer Ermüdungsrisse (nach Wasserstoffentgasung)
5. Experimentelle Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens im Zugversuch (nach Wasserstoffentgasung und Auslagerung)
6. Experimentelle Bestimmung der Ermüdungslebensdauer unter symmetrischer Zug-Druck-Beanspruchung (nach Wasserstoffentgasung und Auslagerung)
7. Experimentelle Bestimmung der Ermüdungslebensdauer unter Umlaufbiegebeanspruchung (nach Wasserstoffentgasung) der AM-Proben

Nachfolgend werden die einzelnen Untersuchungsmethoden erläutert. Alle in dieser Arbeit im Zug- und Ermüdungsversuch geprüften Proben wurden äquivalent zur Präparationsmethode der Proben für die volumetrischen Untersuchungen oberflächenbehandelt und mit PdNi beschichtet (siehe 3.3.1).

- Experimentelle Charakterisierung des Wachstumsverhalten langer Ermüdungsrisse

Zur Auswahl der geeigneten Lösungsglühparameter wurden unterschiedliche Lösungsglühzustände hinsichtlich ihres Widerstands gegen Ermüdungsrissausbreitung miteinander verglichen. Dazu wurden SENB-Probe (Probengeometrie siehe Ref. [4]) im 4-Punkt-Biege-Ermüdungsversuch an einem Cracktronic 160 Resonanzprüfsystem der Fa. RUMUL Russenberger Prüfmaschinen AG (Schweiz) bei  $R = 0,1$  und einer Prüffrequenz  $f = 100$  Hz geprüft. Die Einstellung des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors  $\Delta K_I$  erfolgt dabei nach **Gleichung (3.17)**.

$$\Delta K_I = \Delta \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y_I \left( \frac{a}{w} \right) \quad (3.17)$$

$Y_I(a/w)$  entspricht der dimensionslosen Geometriefunktion (siehe **Gleichung (3.18)**), welche die charakteristische Bauteilabmessung  $w$  berücksichtigt, während  $\Delta \sigma$  die Schwingbreite der Spannung und  $a$  die Risslänge symbolisieren.

$$Y_I \left( \frac{a}{w} \right) = \frac{3 \cdot \sqrt{\frac{a}{W}} \left[ 1,99 - \frac{a}{W} \left( 1 - \frac{a}{W} \right) \cdot \left( 2,15 - 3,93 \cdot \frac{a}{W} + 2,7 \left( \frac{a}{W} \right)^2 \right) \right]}{2 \left( 1 + 2 \cdot \frac{a}{W} \right) \cdot \left( 1 - \frac{a}{W} \right)^{1,5}} \quad (3.18)$$

$W$  entspricht hierbei der Weite einer Vierpunktbiegeprobe nach ASTM E647 [36]. Die Probe wird mit einer konstanten mechanischen Biegemomentschwingbreite ( $M_B$ ) belastet, welches nach **Gleichung (3.19)** berechnet wurde.

$$M_B = \frac{\Delta K \cdot B \cdot W^{1,5}}{4 \cdot Y_t \left( \frac{a}{W} \right)} \quad (3.19)$$

$B$  entspricht der Breite und  $W$  der Weite der verwendeten Vierpunktbiegeprobe [39, 42-44]. Das Risswachstum wurde unter Verwendung der indirekten Potentialmethode mittels des Risslängenmesssystems Fractomat und Risslängenmessfolien (Kraak Gage RMF A10) der Fa. Rumul Russenberger Prüfmaschinen AG *in situ* gemessen. Das Risslängenmessgerät arbeitet nach dem Prinzip der indirekten Potentialsondenmethode. Hierbei wird eine Rissmessfolie auf der Probe angebracht und mit einer elektrischen Spannung beaufschlagt. Das Potential, welches sich aufgrund des Risswachstums und der damit einhergehenden Reduktion der leitenden Querschnittsfläche der Rissmessfolie verändert, wird abgegriffen und in die aktuelle Risslänge umgerechnet. Die SENB-Probe wurde mit einem Erodierkerb versehen und nach den Richtlinien der ASTM E 647 [36] ausgelegt. Um auszuschließen, dass aus der Probenfertigung durch Funkenerosion resultierende Gefügeveränderungen die Messung beeinflussen, wurde vor Beginn des Versuchs im Grund des Erodierkerbs durch

die Resonanzprüfmaschine ein Ermüdungsriss mit einer Länge von  $a_0 = 1$  mm ( $a_0$ : Ausgangsrisslänge bei Rissausbreitungsversuch) erzeugt. Im Fokus des Versuchs lag die Bestimmung des Schwellenwerts des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors für die Ermüdungsrissausbreitung ( $\Delta K_0$ ). Dieser wurde bestimmt, indem die Spannungsintensität nach einer von *Saxena et al.* [195] vorgeschlagenen Exponentialfunktion gemäß **Gleichung (3.20)** stufenweise abgesenkt (engl. load shedding) wird, bis ein voreingestelltes Risslängeninkrement unterschritten wird.

$$\Delta K = \Delta K_0 \cdot e^{c_s \cdot (a - a_0)} \quad (3.20)$$

Hierbei symbolisiert  $c_s$  die werkstoffabhängige *Saxena*-Konstante, die nach den Versuchen in Ref. [3] und [4] mit  $c_s = -0,3$  gewählt wurde.  $\Delta K_0$  galt als erreicht, wenn die Rissausbreitungsgeschwindigkeit  $da/dN$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit von  $10^{-11}$  m/Lastwechsel unterschritt.

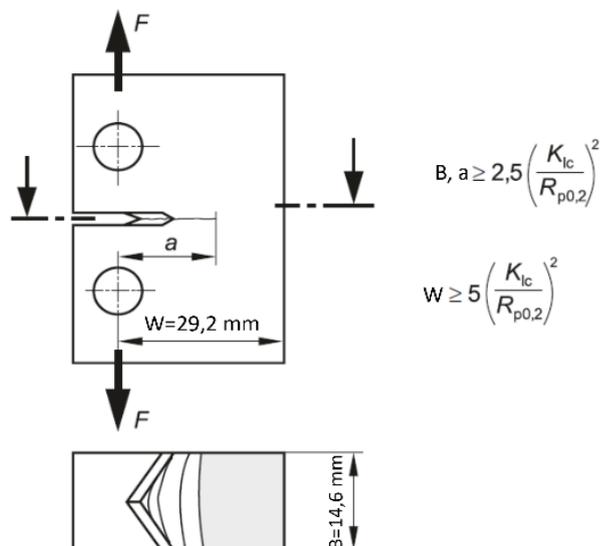
- Experimentelle Bestimmung der Bruchzähigkeit im Kompaktzugversuch

Zur Ermittlung der Bruchzähigkeit nach Öffnungsmodus I ( $K_{IC}$ ) bzw. der bedingten Bruchzähigkeit ( $K_Q$ ) wurde eine servohydraulische Prüfmaschine vom Typ 810 der Fa. MTS Systems GmbH mit einer 50 kN Kraftmessdose, einem Servoventil mit 8,5 l Durchflussmenge und geschlossenem Regelkreis sowie ein Dehnmessaufnehmer EXR10 der Fa. Sandner Messtechnik GmbH verwendet. Da die in der ASTM E 399 definierten Kriterien zur Bestimmung der Bruchzähigkeit bei ebener Last ( $K_{IC}$ ) regelmäßig nicht erfüllt werden, wurde die für Vergleichszwecke geeignete bedingte Bruchzähigkeit ( $K_Q$ ) verwendet.  $K_{IC}$  bzw.  $K_Q$  sind definiert als kritische Spannungsintensität, welche bei Überschreitung durch die Spannungsintensität  $K_I$  (**Gleichung (3.21)**) zu einer instabilen Rissausbreitung führt ( $K_I > K_{IC}$  bzw.  $K_Q$ , **Gleichung (3.22)**) [35].

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y_I \left( \frac{a}{W} \right) \quad (3.21)$$

$$K_{IC} = \frac{F_{IC}}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot Y_I \left( \frac{a}{W} \right) \text{ bzw. } K_Q = \frac{F_Q}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot Y_I \left( \frac{a}{W} \right) \quad (3.22)$$

$F_{IC}$  und  $F_Q$  entsprechen hierbei der Kraft zum Zeitpunkt des Überschreitens der kritischen Spannungsintensität,  $B$  und  $W$  der Dicke der Probe für den Kompaktzugversuch (siehe **Bild 3-7**).  $Y_I(a/W)$  symbolisiert die dimensionslose Geometriefunktion, welche die charakteristische Bauteilabmessung  $w$  berücksichtigt.

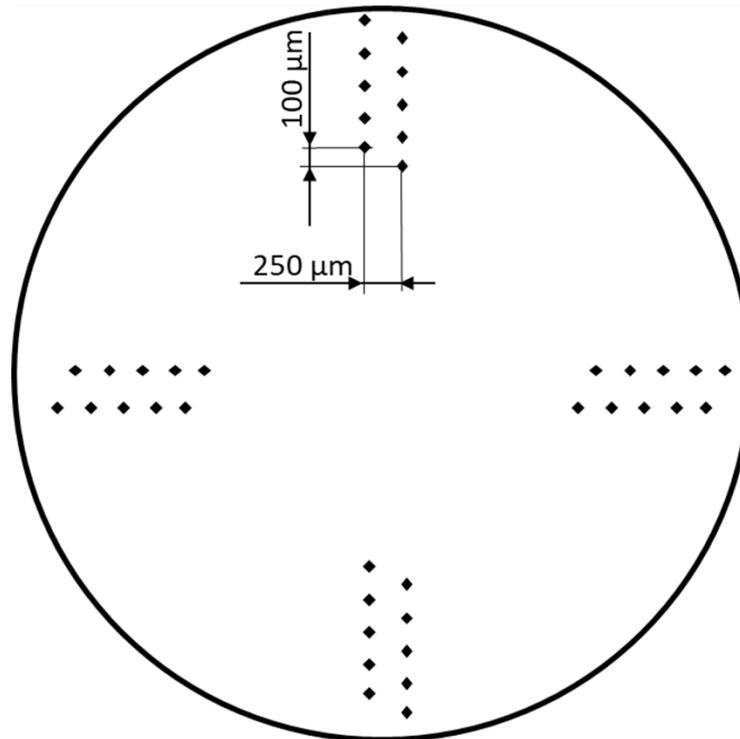


**Bild 3-7:** CT-Probengeometrie mit *Chevron*-Kerb nach ASTM E 399 nach [18, 35]

Die CT-Probe (**Bild 3-7**) wurde zunächst bei  $f = 10$  Hz und einem zyklischen Spannungsintensitätsfaktor von  $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  ermüdet, bis eine Risslänge von 1 mm erreicht wurde. Anschließend wurde die Probe bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 10–90  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{s}$  (im Mittel bei  $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}/\text{s}$ ) beansprucht und  $K_I$  über der Rissaufweitung aufgetragen.

- Experimentelle Bestimmung von Härteprofilen: Härteprüfung nach *Vickers*

Zur quantitativen Abschätzung der lokalen Wasserstoffkonzentrationen an den wärme- und thermohydrogen behandelten Proben (Geometrie beschrieben in Kapitel 3.3.2) erfolgte die Bestimmung der orts aufgelösten Härte nach *Vickers* (HV) gemäß DIN EN ISO 6507-1 mit dem universellen Härteprüfsystem Duramin 20 der Fa. Struers GmbH mit einer Prüfkraft von 2 kp und einer Haltezeit von 10 s an randspaltfrei warmeingebetteten Querschliffen. Hierbei wurden Härteeindrücke in äquidistanten Punkten nach dem in **Bild 3-8** dargestellten Schema erzeugt.



**Bild 3-8:** Schematische Darstellung zur Position der Härteeindrücke für die Bestimmung der Härteprofile

Die Auswertung der *Vickers*-Mikrohärte der Eindrücke aus **Bild 3-8** wurde nach **Gleichung (3.23)** berechnet.

$$HV = \frac{0,102 \times 2 \times F \times \sin \frac{136^\circ}{2}}{((d_1 + d_2)/2)^2} \quad (3.23)$$

$F$  [N] bezeichnet hierbei die Prüfkraft und  $d_1$  und  $d_2$  [mm] die diagonalen Längen des Härteeindrucks.

- Experimentelle Charakterisierung des Wachstumsverhaltens kurzer Ermüdungsrisse

Zur experimentellen Charakterisierung des Wachstumsverhaltens kurzer Ermüdungsrisse der aus *THT*-Pfad A und B resultierenden Gefügestände wurden spannungskontrollierte Ermüdungsversuche mit der von *Roth* [196] entwickelten piezoangetriebene Miniaturprüfmaschine für uniaxiale Zug-Druck-Belastung bei  $f = 10$  Hz und  $R = -1$  durchgeführt. Für die Auswertung wurden nach definierten Zyklusintervallen Bilder *in situ* mit einem konfokalen Lasermikroskop des Typs LEXT OLS4000 der Fa. Olympus (Tokio, Japan) aufgenommen und hinsichtlich der Oberflächenermüdungsschädigung mithilfe der zum Mikroskop vom Hersteller mitgelieferten Software ausgewertet. Hierbei wurde nach **Gleichung (3.24)** die zyklenzahlabhängige Rissdichte ( $\rho_{CD}$ ) bestimmt, indem die kumulierte

Risslänge aller detektierten Risse ( $a_{\text{kum}}$ ) in das Verhältnis zu der betrachteten Oberfläche  $A$  gesetzt wurde.

$$\rho_{\text{CD}} = \frac{a_{\text{kum}}}{A} \quad (3.24)$$

Die Geometrie der Miniaturprobe ist in der Dissertation von *Brück* [14] abgebildet; die Probenoberfläche wurde mit SiC-Schleifpapier mit unterschiedlicher Körnung (von 500 über 800, 1000, 1200 und 2500 bis 4000) geschliffen und mit Tonerde (Körnung von 1  $\mu\text{m}$  über 0,5  $\mu\text{m}$  zu 0,05  $\mu\text{m}$ ) sowie mit OPS mit 0,02  $\mu\text{m}$  Körnung poliert.

- Experimentelle Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens im Zugversuch

Zur Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften bei quasistatischer Beanspruchung wurden Zugversuche nach DIN EN ISO 6892-1 an einer spindelgetriebenen Prüfmaschine der Fa. ZwickRoell GmbH Co. KG mit 200 kN Maximalkraft unter Verwendung eines Feindehnungsaufnehmers des Typs MFA 2 der Fa. Mess- & Feinwerktechnik GmbH mit 30 mm Messlänge und einer maximalen Verlängerung von 2 mm durchgeführt. Dabei betrug die Prüfgeschwindigkeit 10  $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$  und die verwendete Probengeometrie entsprach den Gewindekopfproben nach DIN 50125-B 6 x 30. Die im Versuch gewonnenen Daten wurden verwendet, um die Spannungs-Dehnungs-Kurve abzubilden und die Werkstoffkennwerte Zugfestigkeit  $R_m$ , die 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$ , die Bruchdehnung  $A_5$  und den E-Modul zu bestimmen.

- Experimentelle Bestimmung der Ermüdungslebensdauer unter symmetrischer Zug-Druckbeanspruchung

Zur Evaluation der Schwingfestigkeit der mittels *THT* hervorgerufenen Gefügegradienten im LCF- und HCF-Bereich kam eine servohydraulische Prüfmaschine von Schenck ausgestattet mit einem Teststar 2 S Regler der Fa. MTS, einer 160 kN Kraftmessdose und einem Servoventil mit 35 l Durchflussmenge zum Einsatz. Nach hydraulischer biegemomentfreier Klemmung der Proben bei einem Klemmdruck von 5 bar leitet das System die Kraft zyklisch über einen im Lastrahmen verbauten Doppelkammerhydraulikzylinder ein. Die Versuche wurden mit  $f = 30$  Hz und  $R = -1$  bei Raumtemperatur durchgeführt und durch Probenversagen oder aber durch Erreichen der vordefinierten Grenzlastspielzahl ( $N_G = 2 \cdot 10^6$ ) beendet. Als Probengeometrie wurde die von *Lohse* [3] entwickelte Variante einer Ermüdungsprobe mit Entlastungskerbe ausgewählt. Diese Probenform weist eine Entlastungskerbe im Einspannbereich auf, welche gewährleistet, dass das Ermüdungsversagen auf die Messlänge lokalisiert ist. Die Versuche wurden zur

Detektion der von der Spannungsamplitude ( $\Delta\sigma/2$ ) abhängigen Bruchzyklenzahl ( $N_B$ ) und damit zur Erstellung eines *Wöhler*-Diagramms genutzt. Die Oberflächen der Ermüdungsproben wurden im Bereich der Messlängen mechanisch mit SiC-Schleifpapier unterschiedlicher Körnung (von 500 über 800, 1000, 1200 und 2500 bis 4000) bis zu einer gemittelten Rautiefe ( $R_z$ ) von  $1,31\pm 0,44\ \mu\text{m}$  und einem Mittenrauwert ( $R_a$ ) von  $0,11\pm 0,01\ \mu\text{m}$  endpoliert. Dieser Präparationsschritt sollte fertigungsbedingte Einflüsse, die eine frühe Rissinitiierung zur Folge haben können, minimieren und durfte nur mit geringfügigem Materialabtrag einhergehen, um den durch *THT* erzeugten Gefügegradienten nicht zu entfernen. Die mechanisch polierten Proben wiesen eine Oberflächenrauheit auf, die mit der Oberflächenrauheit der elektrolytisch polierten Proben vergleichbar war. Diese wurden ebenfalls erzeugt, um eine bestmögliche Probenoberfläche zu generieren. Dazu wurden die Proben rotierend in ein HAAKE A40 Flüssigkeitskühlaggregat mit einem Einhängethermostat AC 200 der Fa. Thermofisher Scientific (Massachusetts, USA) in einem gekühlten Elektrolyt eingetaucht und unter Anlegen einer elektrischen Spannung elektropoliert. Die verwendeten Parameter sind in **Tabelle 3-3** dargestellt.

**Tabelle 3-3:** Für das elektrolytische Polieren verwendete Parameterwerte und Elektrolytzusammensetzung

Temperatur	Spannung	Drehzahl	Elektrolytzusammensetzung
0°C	20 V	30 min <sup>-1</sup>	54 % Methanol, 39 % 1-Butanol und 7 % Perchlorsäure (60 %-ig)

Im Anschluss an die elektrochemische Behandlung wurden die Proben mit fließendem Wasser abgespült, um ein unerwünschtes Voranschreiten der Ätzung nach der Probenentnahme aus dem Bad zu unterbinden.

Die Schwingfestigkeitsversuche zur Bestimmung von *Wöhler*-Kurven an den AM-Proben<sup>3</sup> sollten nach Vorgabe des Kooperationspartners hauptsächlich im HCF-Bereich geprüft werden. Dies machte eine Reduktion der Prüfzeit erforderlich, welche durch die Auswahl des geeigneten Prüfsystems, gegebenenfalls auch auf Kosten der Regelgenauigkeit, realisiert werden sollte. Demzufolge wurden die AM-Proben mit der Resonanzprüfmaschine des Typs Testronic der Fa. RUMUL Russenberger Prüfmaschinen AG geprüft. Die Kraftaufbringung erfolgt hierbei durch einen Masseschwinger, dessen Masse in 8 Stufen verändert werden kann. Die Anlage gewährt daher eine größere Variabilität bezüglich der Prüffrequenz als

<sup>3</sup> Mein persönlicher Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Ali El-Chaikh von der Fa. Liebherr Aerospace Lindenberg GmbH für den fachlichen Austausch und die kostenlose Bereitstellung der AM-Proben.

eine servohydraulische Prüfmaschine und kann bei Kräften bis zu 250 kN und Schwingwegen bis zu 8 mm prüfen. Nach biegemomentfreier hydraulische Klemmung der Proben wurden sie mit  $f = 100$  Hz und  $R = -1$  bei Raumtemperatur bis zum Probenversagen oder Erreichen der vordefinierten Grenzlastspielzahl von  $N_G = 1 \cdot 10^7$  geprüft. Die Abmessungen der ungekerbten Probe für die Resonanzprüfmaschine wurden nach dem Vorbild der Arbeit von *Stöcker* [197] gewählt und die Präparation der Oberfläche erfolgte durch mechanisches Schleifen mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000. Auf Wunsch der Fa. Liebherr Aerospace Lindenberg GmbH erfolgte die Ergebnisdarstellung unter Normierung der Spannungsamplitude auf einen nicht veröffentlichten Referenzwert, weshalb die relative Spannungsamplitude  $\Delta\sigma/2_{\text{rel}}$ , über  $N_B$  aufgetragen wird.

- Experimentelle Bestimmung der Ermüdungslebensdauer unter Umlaufbiegebeanspruchung

Die Proben aus dem AM Material wurden ebenfalls auf ihre Schwingfestigkeit unter Umlaufbiegebelastung geprüft, da die Gefügegradierung für diesen Belastungsfall ebenfalls eine Verbesserung in Aussicht stellt [198]. Zu diesem Zweck fand eine Umlaufbiegeapparatur des Typs PUNN der Fa. Carl Schenck AG Anwendung. Der Versuch ( $R = -1$ ,  $f = 50$  Hz) diente zur Erstellung eines *Wöhler*-Diagramms und die Oberfläche der Rundproben wurde vor dem Versuch mechanisch mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000 geschliffen. Die einzustellende Biegespannung  $\sigma_B$  kann nach **Gleichung (3.25)** in Abhängigkeit der Biegespannungsamplitude  $\sigma_{A,B}$  berechnet werden.

$$\sigma_B = \sigma_{A,B} \cdot f_B - \sigma_{B,zus} \quad (3.25)$$

Dabei wird die durch das fixe Zusatzgewicht hervorgerufene Biegespannung  $\sigma_{B,zus}$  und der Korrekturfaktor  $f_B$  berücksichtigt. Die erforderliche Verschiebung des Laufgewichtes  $L_G$  berechnet sich nach **Gleichung (3.26)**.

$$L_G = \frac{\sigma_B \cdot \pi \cdot d_{UBP}^3}{96} \quad (3.26)$$

Hierbei entspricht  $d_{UBP}$  dem Durchmesser der Umlaufbiegeproben. Das Prüfsystem und die verwendete Probengeometrie sind in der Arbeit von *Schmidt* [4] beschrieben und dargestellt.

### 3.4 Modellierungskonzepte der Titan-Wasserstoff-Reaktion

Neben den experimentellen Arbeiten soll die Studie durch ein realitätsnahes Simulationsmodell unterstützt werden, welches die mathematische Behandlung der während

des *THT*-Prozesses ablaufenden Diffusionsvorgänge (FE-Methode mittels COMSOL<sup>®</sup>) mit der thermodynamischen Berechnung der vorliegenden lokalen Gleichgewichte (Programmpaket ChemApp<sup>™</sup>) koppelt. Die zeit- und orts aufgelöste numerische Vorhersage der Phasen- und Konzentrationsverteilung soll bei der Verfeinerung der *THT*-Prozessparameter zum Einsatz kommen und den Prozess auf andere Legierungssysteme übertragbar machen (Kapitel 3.4).

Die Abschätzung einzelner *THT*-Parameter, wie der erforderlichen Zeitdauer der Wasserstoffbeladung oder -entgasung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck, kann für einfache Geometrien und homogene Gefüge auf der Grundlage experimentell ermittelter Werte von  $D_{H,eff}$  mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) oder FDM erfolgen. Unterhalb von 600°C ist dabei allerdings der Einfluss der Oberflächenreaktion zu berücksichtigen, was im vereinfachten Fall durch einen experimentell bestimmten OFK möglich ist [199]. Darüber hinaus findet die Thermodynamik, die zur Vorhersage der resultierenden Phasengleichgewichte erforderlich ist, dabei keine Berücksichtigung. Eine mechanismenbasierte Modellierung hingegen kann die Gefügeveränderungen, die durch *THT* hervorgerufen werden, abbilden. Eine solche Modellierung vereinfacht und beschleunigt die Ermittlung der *THT*-Parameter, da die Simulation die experimentellen Arbeiten ergänzen und somit die Anzahl der Versuche reduzieren kann. In dieser Arbeit soll ein bereits entwickeltes Simulationsmodell zur Beschreibung der stationären, diffusionskontrollierten Aufnahme einer gasförmigen Spezies in ein Metallsystem verwendet werden, welches die lokalen thermodynamischen Gleichgewichte berücksichtigt. Dabei wird die Simulation auf das System Ti-6Al-4V/H angewendet, um eine Berechnung für die experimentell ermittelten *THT*-Parameter durchzuführen und die daraus resultierenden Gefügestände zur Validierung des Modells zurate zu ziehen.

### 3.4.1 Thermodynamische Modellierung des Ti-6Al-4V/H-Systems

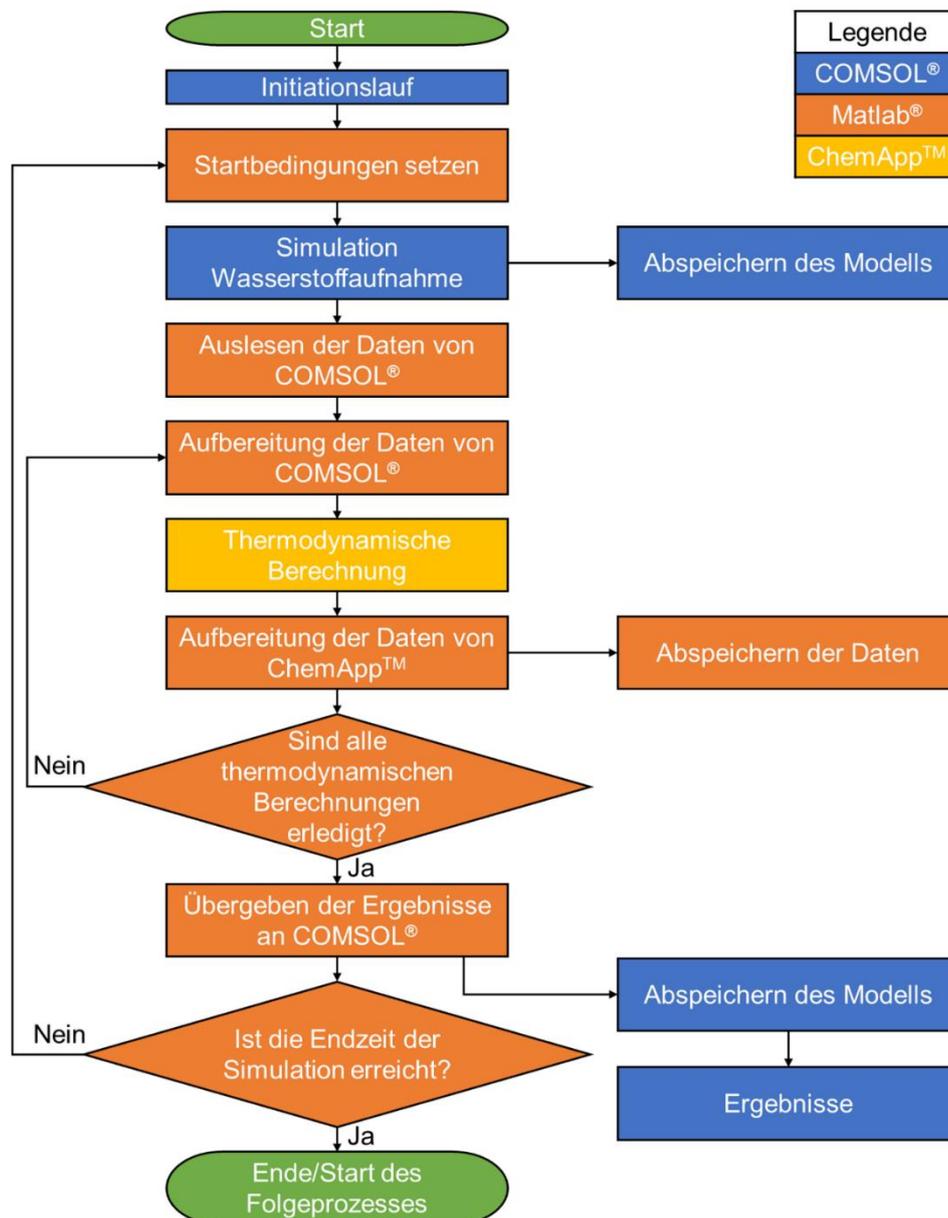
Thermodynamische Berechnungen werden genutzt, um zu prognostizieren, unter welchen Bedingungen sich welche Phasen und Phasenanteile sowie Aktivitäten im Gleichgewichtszustand in Legierungssystemen ergeben. Darüber hinaus kann die thermodynamische Modellierung die Mechanismen, die bei der Interaktion mit gasförmiger Spezies greifen, abbilden. Das Ziel der Modellierung ist die Berechnung des quasibinären Phasendiagrammes des Systems Ti-6Al-4V/H, welches die thermodynamischen Daten zur kinetisch-thermodynamischen Simulation der Wasserstoffbeladung liefern soll. Dabei kommt die Software FactSage<sup>™</sup> der Fa. Gesellschaft für Technische Thermochemie

und -physik mbH (GTT Technologies) zum Einsatz, welche auf Basis des CALPHAD-Formalismus arbeitet. In dieser Arbeit wurde eine vorhandene Datenbank, welche die Elemente Ti, Al und V beinhaltet (NV33), verwendet und um das Element H ergänzt. Die in der Datenbank nicht vorhandenen Phasen, die sich aus der Interaktion zwischen den metallischen Legierungselementen und der gasförmigen Spezies ergeben, konnten aus Literaturdaten implementiert werden. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden die entsprechenden binären sowie ternären Phasendiagramme mit der implementierten Datenbank berechnet und mit bereits veröffentlichten modellierten sowie experimentell validierten Phasendiagrammen verglichen. Eine ausführliche Übersicht der Literaturdaten wurde in der Arbeit von *Reddy* [200] vorgenommen.

### 3.4.2 Mechanismenbasierte Modellierung und computergestützte Simulation der Ti–6Al–4V/H-Wechselwirkung

Das verwendete mechanismenbasierte Modell fußt auf der quantitativen experimentellen Beschreibung der *inneren Oxidation* und der *inneren Nitrierung*. Bei diesem Verfahren wird die numerische Berechnung der Diffusion aller Reaktionspartner mithilfe der FDM auf der Grundlage des 2. Fickschen Gesetzes durchgeführt (vgl. Kapitel 2.2.1). Eine Verknüpfung der kinetischen Betrachtung mit der Thermodynamikbibliothek ChemApp<sup>TM</sup> der Fa. GTT Technologies durch das Simulationsprogramm *INCORR* erlaubt die Berücksichtigung der ablaufenden chemischen Reaktionen und die Diffusionsberechnung auf Basis der lokalen Wasserstoffkonzentration. Nach jedem Zeitschritt werden dabei die durch die Diffusion veränderten Konzentrationen berücksichtigt und der Zustand des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts mithilfe von ChemApp<sup>TM</sup> ermittelt. Dieser Zustand entspricht der Ausgangssituation für den nächsten Zeitschritt des Diffusionsprozesses. *Krupp* et al. [201] und *Trindade* et al. [202, 203] verwendeten das Simulationsmodell *INCORR* zur Berechnung der Eindringtiefe von Korrosionsprozessen in verschiedenen Kraftwerkstählen und Nickelbasislegierungen. Die Berechnung bezog sich auf die Ausscheidung von Oxiden, Karbiden und Nitriden (innere und äußere Oxidation [201], Aufkohlung [202], Nitrierung [203]) und betrachtete den Einfluss mikrostruktureller Parameter (z.B. der Korngröße). *Auinger* et al. implementierten das Modell später in eine FE-Simulationsumgebung (FEM-Software COMSOL<sup>®</sup> Multiphysics<sup>TM</sup>) [204], was die Möglichkeit zur realitätsnahen Abbildung des Werkstoffgefüges und der 3-dimensionalen Simulation des Reaktionsgeschehens in komplexen Geometrien schaffte. Für diese Implementierung konnten am Beispiel von ferritischen Stählen mit unterschiedlichen Cr-

Gehalten Simulationsergebnisse erzielt werden, die sehr gut mit experimentell ermittelten Ergebnissen übereinstimmen [204]. Auf Basis dieses Modells soll die Simulation in dieser Arbeit erfolgen. **Bild 3-9** zeigt schematisch, welche Simulationsschritte ablaufen, von welcher Software diese übernommen werden und in welcher Reihenfolge sie stattfinden.



**Bild 3-9:** Ablauf der mechanismenbasierten Simulation der Wasserstoffaufnahme mittels Verknüpfung von COMSOL® (Diffusion) und ChemApp™ (Thermodynamik)

Auf die Schritte Auslesen und Aufbereiten der Daten aus COMSOL® folgt die thermodynamische Berechnung mit ChemApp™ inklusive Überführung der Daten aus ChemApp™ in COMSOL® (**Bild 3-9**). Das Vorgehen zur Durchführung dieser Schritte sowie zur Überführung der Gefügebilder in COMSOL®, zur Erstellung eines kinetischen

Modells und zur Verknüpfung von COMSOL<sup>®</sup> und ChemApp<sup>™</sup> mittels Livelink<sup>™</sup> von MATLAB<sup>®</sup> wird in der Arbeit von *Ortmann* [205] detailliert beschrieben.

### 3.4.3 Vorbetrachtungen und Modellannahmen

Die Wasserstoffaufnahme in die Legierung Ti-6Al-4V wurde durch eine mechanismenbasierte Modellierung simuliert. Das Modell betrachtete sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik der Wasserstoffaufnahmeaktionen mithilfe der Programme COMSOL<sup>®</sup> Multiphysics<sup>™</sup> und ChemApp<sup>™</sup>. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Legierungselemente sind entsprechend ihrer Konzentrationen gleichmäßig über den Simulationsbereich verteilt (engl. *Mean Field Method* bzw. *Volume Homogenisation Model*).
- Während der Simulation findet keine Diffusion der Legierungsbestandteile statt.
- Die Simulation beschränkt sich auf die Bereiche, die innerhalb des Probenmaterials liegen.
- Die Wasserstoffaufnahme läuft diffusionskontrolliert ab. Die Physisorption und Chemisorption werden nicht berücksichtigt.
- Bei der Wasserstoffdiffusion wird ausschließlich die Volumen-, nicht jedoch die Korngrenzendiffusion betrachtet.
- Als Sättigungskonzentrationen werden die in Kapitel 4.2.2 dargestellten Ergebnisse der experimentellen Ermittlung der Wasserstofflöslichkeit angenommen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel fasst zunächst die Ergebnisse der Charakterisierung des Lieferzustands und der Lösungsglühzustände zusammen. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Materialkennwertermittlung, die zur Beschreibung der Kinetik und Thermodynamik der Ti–6Al–4V/H-Wechselwirkung verwendet werden, dargelegt. Auf deren Basis werden die *THT*-Parameter für die Lösungsglühbehandlung, Wasserstoffbeladung und -entgasung für zwei *THT*-Konzepte, die ein Gradientengefüge hervorrufen sollen, definiert und gegenübergestellt. Zur Evaluation werden die mechanischen Eigenschaften des vielversprechenderen *THT*-Konzeptes vor und nach einer Auslagerungsbehandlung mit einem Referenzzustand verglichen. Diese Untersuchung schließt auch die Charakterisierung der durch *THT* hervorgerufenen Gefügeeefekte ein. Die experimentellen Untersuchungen werden durch die Übertragung des finalen *THT*-Prozesses auf ein Demonstratorbauteil (Rohr mit zwei unterschiedlichen Wandstärken) und einen industriellen AM-Prozess abgeschlossen. Der Prozesstransfer wird hinsichtlich der resultierenden Gefügeveränderungen und der mechanischen Eigenschaften bewertet. Abschließend werden die Ergebnisse der Simulation der Kinetik und Thermodynamik der Ti–6Al–4V/H-Wechselwirkung dargestellt. Die Diskussion der gewonnenen Erkenntnisse unter Einbindung des Literaturkenntnisstandes erfolgt jeweils im Zusammenhang mit der jeweiligen Ergebnisdarstellung.

### 4.1 Charakterisierung der Liefer- und Lösungsglühzustände

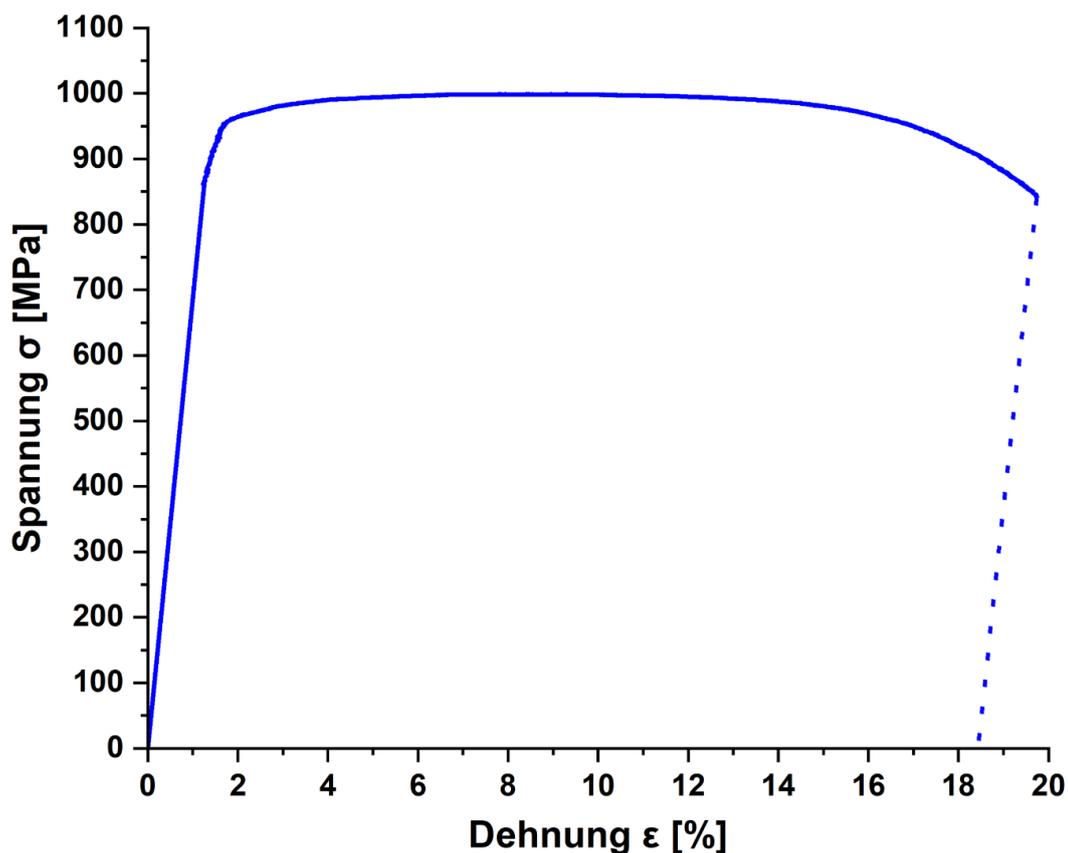
- Charakterisierung des Lieferzustands

Die metastabile ( $\alpha+\beta$ )-Ti-Legierung Ti–6Al–4V wurde im geschmiedeten Zustand bezogen. Die Ergebnisse der chemischen Analyse des konventionellen Ausgangsmaterials (Arconic), die mittels Funkenspektrometer (Modell Spectromaxx der Fa. Spectro Analytical Instruments GmbH) ermittelt wurden, sind in **Tabelle 4-1** zusammengefasst.

**Tabelle 4-1:** Chemische Zusammensetzung [Ma.-%] von Ti-6Al-4V (konventionell) im Lieferzustand

Ti	Al	V	Fe	Si	Nb	Cr
89	6,57	4,09	0,157	0,019	0,015	0,015

**Tabelle 4-1** dokumentiert, dass die chemische Zusammensetzung innerhalb der Grenzwerte, welche im Datenblatt des Herstellers deklariert sind, liegt. Darüber hinaus wurde das Spannungs-Dehnungs-Verhalten im Zugversuch ermittelt (**Bild 4-1**).



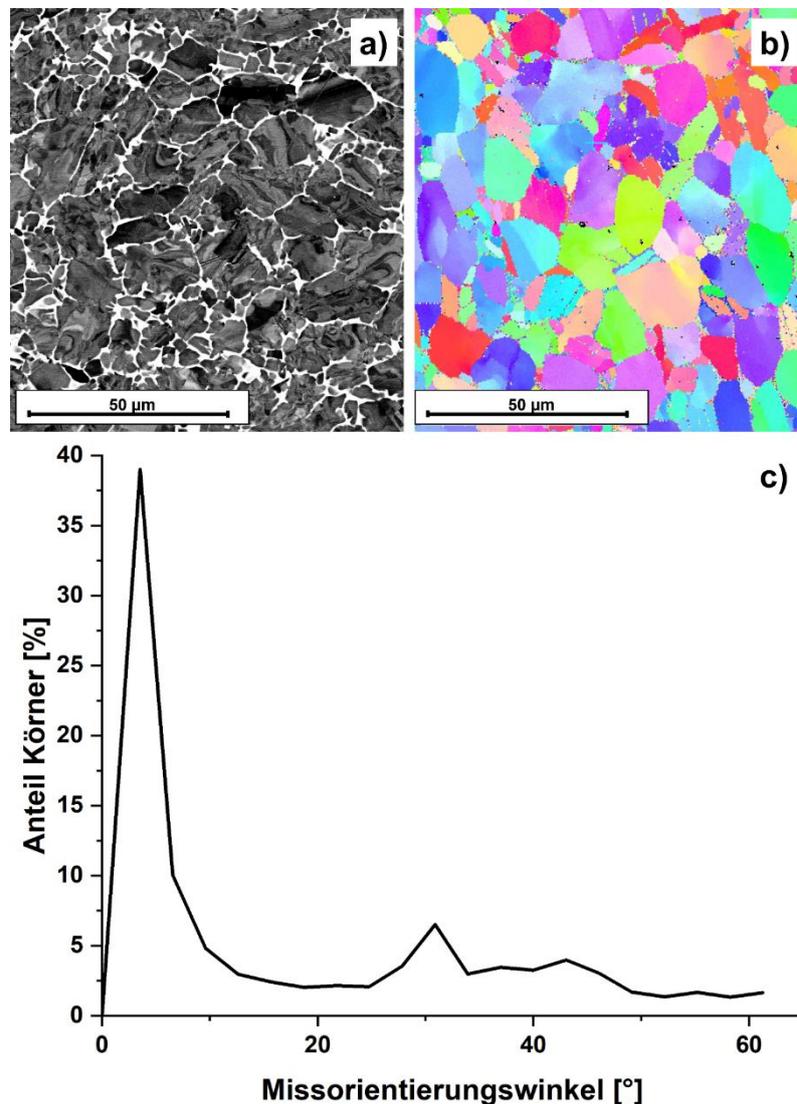
**Bild 4-1:** Für einzelne Probe exemplarisch dargestelltes Verhalten des Lieferzustands von Ti-6Al-4V (konventionell) im Zugversuch

**Bild 4-1** stellt ein Spannungs-Dehnungs-Verhalten ohne ausgeprägte Streckgrenze dar. Die mechanischen Kennwerte, die aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm abgeleitet werden können, sind in **Tabelle 4-2** aufgelistet.

**Tabelle 4-2:** In Zugversuchen ermittelte mechanische Eigenschaften des Lieferzustands (gemittelt aus 3 Versuchen)

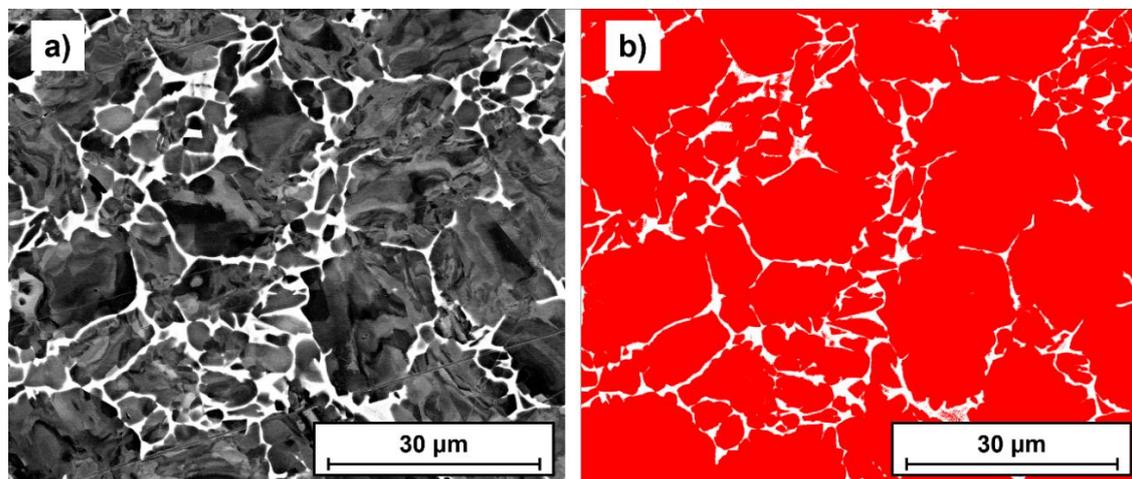
E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Bruchdehnung $A_5$ [%]
$112 \pm 4$	$1000 \pm 23$	$939 \pm 16$	$16,6 \pm 3,5$

Die mechanischen Kennwerte (**Tabelle 4-2**) entsprechen mit einer maximalen Abweichung von 7 % den im Datenblatt angegebenen Werten. Die Gefügecharakterisierung mittels BSE und EBSD (OIM-Kontrast und Verteilung der Missorientierung der Körner) ist in **Bild 4-2** dargestellt.



**Bild 4-2:** a) BSE- und b) EBSD-Aufnahme im OIM-Kontrast sowie Verteilung der Missorientierung von Ti-6Al-4V (konventionell) im Lieferzustand

**Bild 4-2 a)** illustriert die  $\alpha$ - (grau) und  $\beta$ -Phase (weiß) im BSE-Kontrast, während **Bild 4-2 b)** eine EBSD-Aufnahme im OIM-Kontrast zur Korngrößenbestimmung darstellt. Die Auswertung mittels OIM liefert eine  $\alpha$ -Korngröße im Lieferzustand von  $8,9 \mu\text{m} \pm 3,0 \mu\text{m}$ . Die Bestimmung der  $\beta$ -Phasenanteile erfolgt mittels BSE-Aufnahmen und der Bestimmung des Anteils der kontrastierten Fläche nach der Bearbeitung mit ImageJ (**Bild 4-3**).

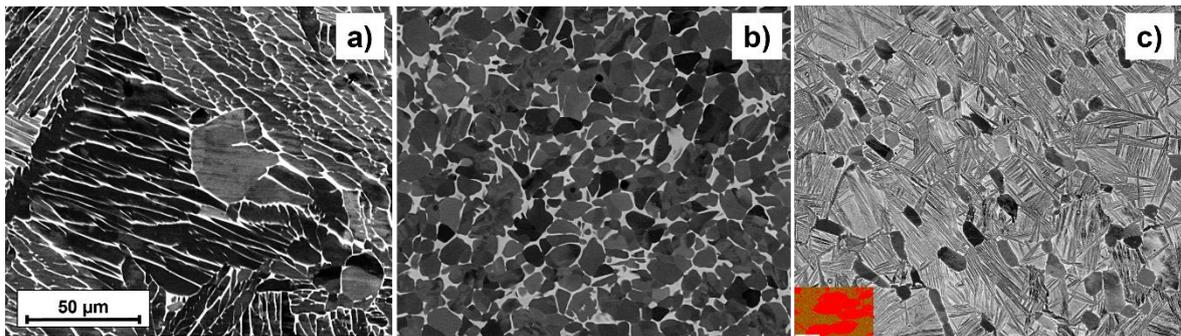


**Bild 4-3:** Bestimmung der  $\beta$ -Phasenanteile von Ti-6Al-4V (konventionell) im Lieferzustand: a) REM-Bild (BSE) und b) farblich kontrastierte Darstellung der  $\alpha$ -Phase nach Auswertung mit ImageJ

Die Auswertung des  $\beta$ -Phasenanteils nach **Bild 4-3** liefert einen  $\beta$ -Phasenvolumenbruchteil von  $8,7 \text{ Vol.-%} \pm 0,8 \text{ Vol.-%}$ .

- Charakterisierung der Lösungsglühzustände

Mittels Ofenwärmebehandlung wurden experimentell drei Lösungsglühzustände erstellt. Das Ziel der Lösungsglühbehandlung ist die Erzeugung einer lamellaren, globularen und bimodalen Gefügemorphologie, welche nach der Etablierung eines Gradientengefüges durch *THT* das Gefüginere darstellen sollen. Die ausgewählten Lösungsglühzustände sind in **Bild 4-4** abgebildet.



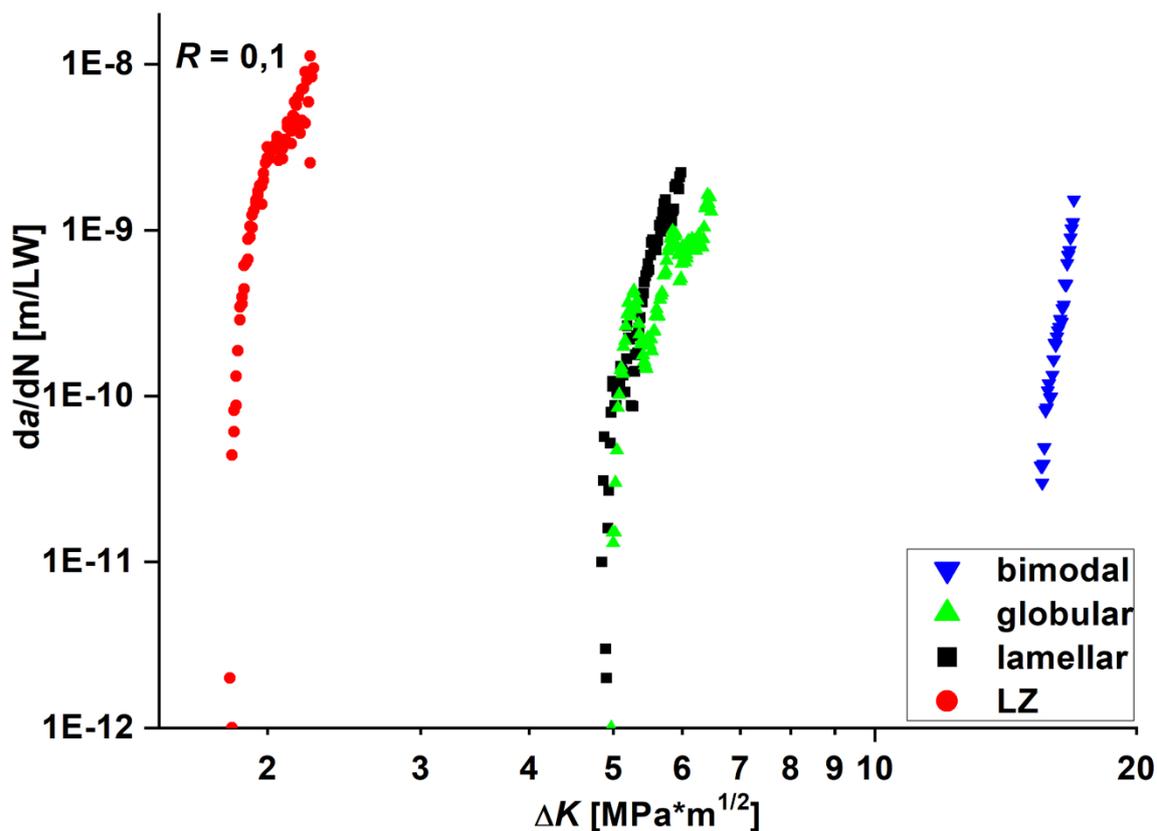
**Bild 4-4:** Gefügebilder nach Lösungsglühbehandlung: a) lamellare, b) globulare und c) bimodale Gefügemorphologie (Aufnahmen wurden bei derselben Vergrößerung aufgenommen)

Die verwendete Wärmebehandlung (OA: Ofenabkühlung, LA: Luftabkühlung, WA: Wasserabschreckung) und die an den BSE-Aufnahmen (**Bild 4-4**) ermittelten relevanten stereologischen Parameter sind in **Tabelle 4-3** aufgelistet.

**Tabelle 4-3:** Lösungsglüh- und resultierende Gefügeparameter

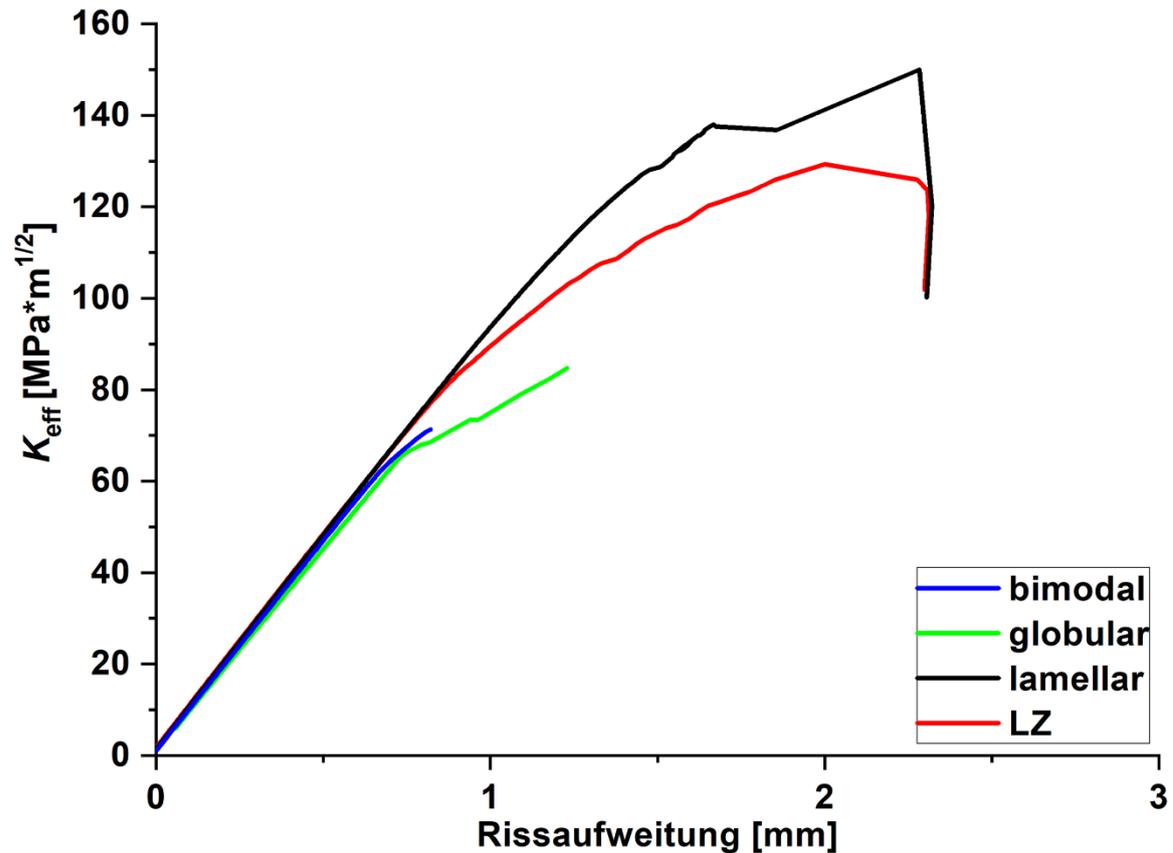
Bezeichnung	lamellar	globular	bimodal
Wärmebehandlung	1050°C, 1 h, OA	950°C, 1 h, OA, + 720°C, 1 h, LA	982°C, 1 h, WA
$\alpha$ -Korngröße	18,28 $\mu\text{m}$	16,33 $\mu\text{m}$	5,58 $\mu\text{m}$
$\beta$ -Phasenanteil	14,1 Vol.-%	15,8 Vol.-%	9,9 Vol.-%

Die  $\alpha$ -Korngröße und die  $\beta$ -Phasenanteile der drei Zustände sind miteinander vergleichbar und erfüllen somit die Voraussetzungen für die weiteren Untersuchungen. Da das Gefügebinnere eines Gradientengefüges den Rissausbreitungswiderstand des finalen Gefügestands maßgeblich beeinflusst, wurden die in **Bild 4-4** dargestellten Wärmebehandlungen diesbezüglich miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurde der Schwellenwert des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors für die Ermüdungsrissausbreitung  $\Delta K_0$  im 4-Punkt-Biege-Ermüdungsversuch ( $R = 0,1$ ,  $f = 100$  Hz) und die bedingte Bruchzähigkeit  $K_Q$  im Kompaktzugversuch bestimmt. In **Bild 4-5** sind die Ergebnisse der Charakterisierung des Langrisswachstumsverhaltens in Abhängigkeit von der Lösungsglühbedingung (Gefügemorphologie) aufgeführt, indem die Risswachstumsrate  $da/dN$  über den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor  $\Delta K$  aufgetragen wurde.



**Bild 4-5:** Langrisswachstumsverhalten von Ti-6Al-4V in Abhängigkeit vom Lösungsglühzustand (Gefügemorphologie) und im Vergleich zum Lieferzustand (LZ)

Nach **Bild 4-5** weist der Lieferzustand für vergleichbare Rissausbreitungsraten einen um den Faktor 3 (im Vergleich zum globularen und lamellaren Lösungsglühzustand) bis 10 (im Vergleich zum bimodalen Lösungsglühzustand) geringeren zyklischen Spannungsintensitätsfaktor  $\Delta K$  auf. **Bild 4-6** zeigt den im Kompaktzugversuch gemessenen Zusammenhang zwischen dem effektiven Spannungsintensitätsfaktor ( $K_{\text{eff}}$ ) und der Rissaufweitung für die drei Lösungsglühzustände sowie den Lieferzustand.



**Bild 4-6:** Bruchmechanisches Verhalten von Ti-6Al-4V im Kompaktzugversuch in Abhängigkeit vom Lösungsglühzustand und im Vergleich zum Lieferzustand (LZ)

Der effektive Spannungsintensitätsfaktor ist bis zu einer Rissaufweitung von 0,5 mm für die vier untersuchten Zustände nahezu identisch (**Bild 4-6**). Danach kann in einem Bereich bis 0,7 mm ein Unterschied hinsichtlich der Steigung der Verläufe, die ein Indikator für die Steifigkeit der Probe und damit des Widerstands gegen Rissausbreitung ist, beobachtet werden.

Das lamellare Gefüge und der Lieferzustand weisen sowohl die größte Steigung der untersuchten Zustände als auch die größte Rissaufweitung bei Versagen (2,4 mm) auf. Das bimodale Gefüge, welches bezogen auf die Rissaufweitung am frühesten (nach 0,9 mm) bricht, weist dafür eine geringfügig größere Steifigkeit auf als das globulare Gefüge (Riss nach 1,3 mm). Die quantitative Evaluation der untersuchten Zustände erfolgt anhand der Bruchzähigkeit. Da die in ASTM E 399 definierten Kriterien zur Bestimmung der Bruchzähigkeit bei ebener Last ( $K_{Ic}$ ) nicht vollständig erfüllt werden, wird im Folgenden die bedingte Bruchzähigkeit ( $K_Q$ ) verwendet. Diese ist ebenfalls geeignet, um die Bruchzähigkeit verschiedener Lösungsglühbehandlungen zu vergleichen. **Tabelle 4-4** fasst die Ergebnisse aus **Bild 4-5** und **Bild 4-6** zusammen.

**Tabelle 4-4:** Bedingte Bruchzähigkeit ( $K_Q$ ) und Schwellenwert des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors für Ermüdungsrissausbreitung ( $\Delta K_0$ ) in Abhängigkeit vom Lösungsglühzustand

Lösungsglühzustand	$\Delta K_0$ [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]	$K_Q$ [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]
lamellar	4,9	94
bimodal	15,5	61
globular	5,0	61

Im Vergleich der Lösungsglühzustände zeichnet die bimodale Mikrostruktur das höchste  $\Delta K_0$  aus, während die lamellare Mikrostruktur die höchste Bruchzähigkeit  $K_Q$  bietet (**Tabelle 4-4**). Das globulare Gefüge zeigt bei zyklischer und monotoner Belastung einen geringeren Widerstand gegen Rissausbreitung und wurde daher als Ausgangszustand für den anzuschließenden *THT*-Prozess ausgeschlossen. Während das lamellare Gefüge den bei weitem höchsten Wert für  $K_Q$ , der aber dem Literaturkenntnisstand entspricht [16], aufweist, bewerben die Ergebnisse von  $\Delta K_0$  das bimodale Gefüge als geeignetes Ausgangsgefüge. Somit kann auf Basis dieser Ergebnisse keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, welcher Ausgangszustand am besten für die weiteren Untersuchungen geeignet ist. Neben den Materialkennwerten, welche die Wasserstoffaufnahme beschreiben, wird daher zusätzlich die Anfälligkeit für die Rissbildung nach der Wasserstoffbeladung als Auswahlkriterium berücksichtigt (siehe Kapitel 4.3.1).

## 4.2 Wasserstoffaufnahme in Ti-6Al-4V

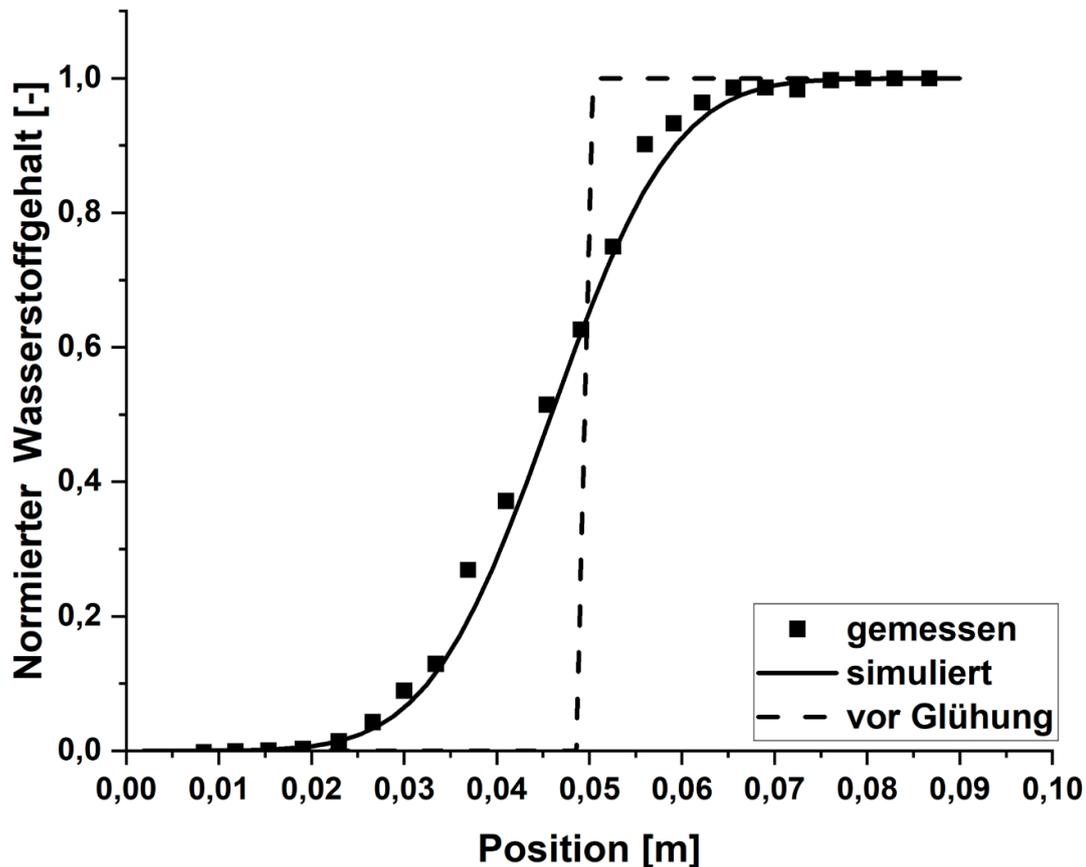
Eine systematische Vorgehensweise bei der Auslegung der *THT*-Parameter erfordert die Bestimmung von Materialcharakteristika, welche die Ti-6Al-4V/H-Wechselwirkung beschreiben. Die Bestimmung der Wasserstoffdiffusionskoeffizienten und der Wasserstoffsättigungskonzentrationen soll die Grundlage für eine realitätsnahe Abschätzung der geeigneten Werte für die Wasserstoffbeladungs- und -entgasungsparameter liefern.

### 4.2.1 Wasserstoffdiffusion in Ti-6Al-4V

Zunächst wurden die temperaturabhängigen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten  $D_H$  für die drei in **Bild 4-4** dargestellten Gefügestände ermittelt.

- (Experimentell ermittelte) Wasserstoffkonzentrationsprofile

**Bild 4-7** vergleicht exemplarisch für den lamellaren Lösungsglühzustand ein nach 16-stündigem Diffusionsglühen bei 500°C entstandenes experimentelles Wasserstoffkonzentrationsprofil mit seinem simulierten Pendant. Die Abbildung stellt den infolge der Diffusion erzeugten Konzentrationsausgleich des zuvor mittels halbseitiger elektrochemischer Wasserstoffbeladung eingestellten Stufenprofils dar.



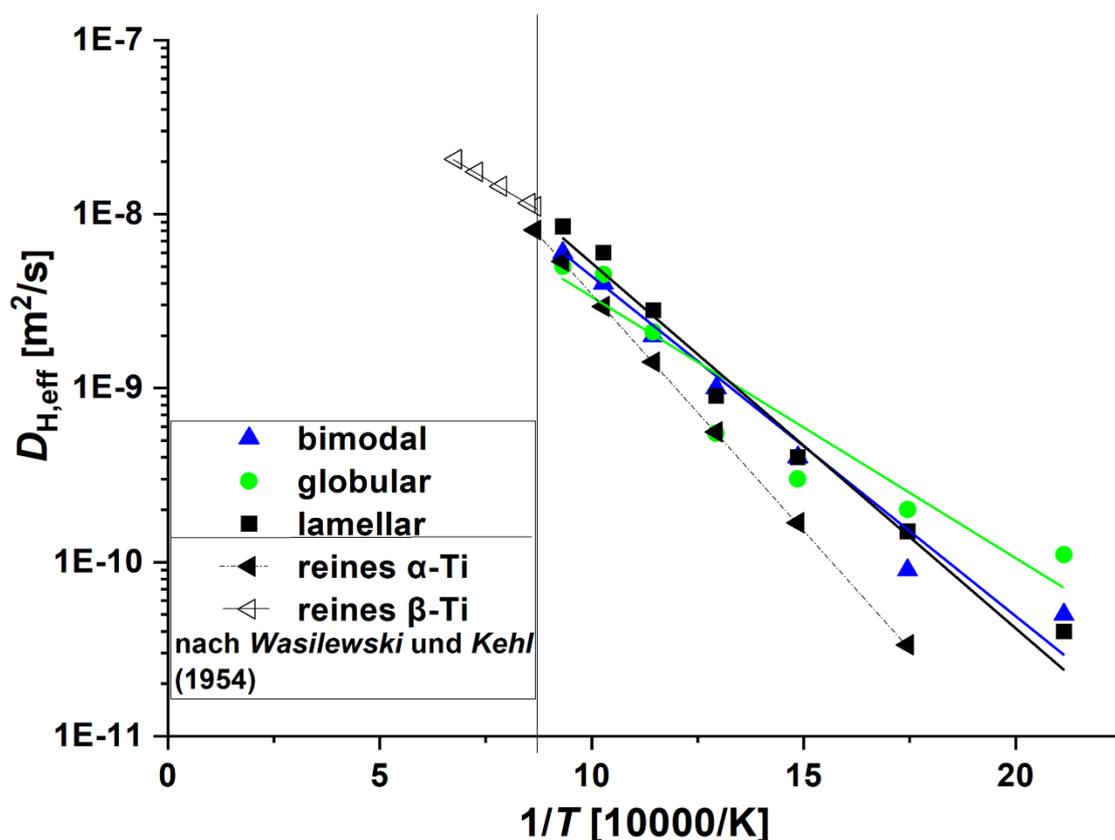
**Bild 4-7:** Normiertes experimentelles und simuliertes eindimensionales Wasserstoffkonzentrationsprofil nach Diffusionsglühen bei 500°C (exemplarisch für den lamellaren Lösungsglühzustand)

Die Datenpunkte (**Bild 4-7**) bilden die normierte und experimentell ermittelte sowie ortsabhängige Wasserstoffkonzentration (absolut: maximal 2984 Ma.-ppm) ab, während die schwarze Kurve das simulierte Wasserstoffkonzentrationsprofil für  $D_{H,eff} = 9,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  nach elektrolytischer Wasserstoffbeladung und Diffusionsglühen bei 500°C ausdrückt. Die Abweichung zwischen den experimentellen und den simulierten Werten liegt maximal bei 8 % (bei 56,01 mm) und 19 % (bei 36,91 mm). Die am Ende der nicht isolierten Seite der Stabprobe durch elektrolytische Beladung erzielte maximale Wasserstoffkonzentrationen liegt bei 2000 – 3000 Ma.-ppm (lamellar), 200 – 400 Ma.-ppm (bimodal) und 100 – 500 Ma.-ppm (globular). Für diesen Wasserstoffkonzentrationsbereich ist der

Wasserstoffdiffusionskoeffizient, wie in den Untersuchungen durch *Schmidt* [4] bewiesen, unabhängig von der absoluten Wasserstoffkonzentration.

- *Arrhenius*-Auftragung der vom Lösungsglühzustand abhängigen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten

Die Ergebnisse der Bestimmung des effektiven Wasserstoffdiffusionskoeffizienten sind in **Bild 4-8** zusammengefasst. Der jeweilige  $D_{H,eff}$ -Wert wird logarithmisch über  $10^4/T$  [ $K^{-1}$ ] aufgetragen und mit den *Arrhenius*-Geraden für reines  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ti verglichen [124].



**Bild 4-8:** Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten  $D_{H,eff}$  in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand in Ti–6Al–4V im Vergleich zu reinem  $\alpha$ -Ti und reinem  $\beta$ -Ti

$D_{H,eff}$  des lamellaren Gefüges, welches durch den niedrigsten  $\beta$ -Phasenanteil der drei Zustände beschrieben wird, liegt ab 600°C über dem  $D_{H,eff}$  der anderen beiden Gefügezustände, während dem globularen Gefüge ab 300°C und darunter der höchste  $D_{H,eff}$  zugewiesen wird (**Bild 4-8**). Für niedrige Temperaturen entsprechen die Beobachtungen den Erwartungen: Da die reine  $\beta$ -Phase im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase eine größere Wasserstofflöslichkeit und einen größeren  $D_{H,eff}$  aufweist, sollte Wasserstoff in dem Gefüge mit dem größeren  $\beta$ -Phasenanteil (globular) schneller diffundieren. Es scheint, als verfüge

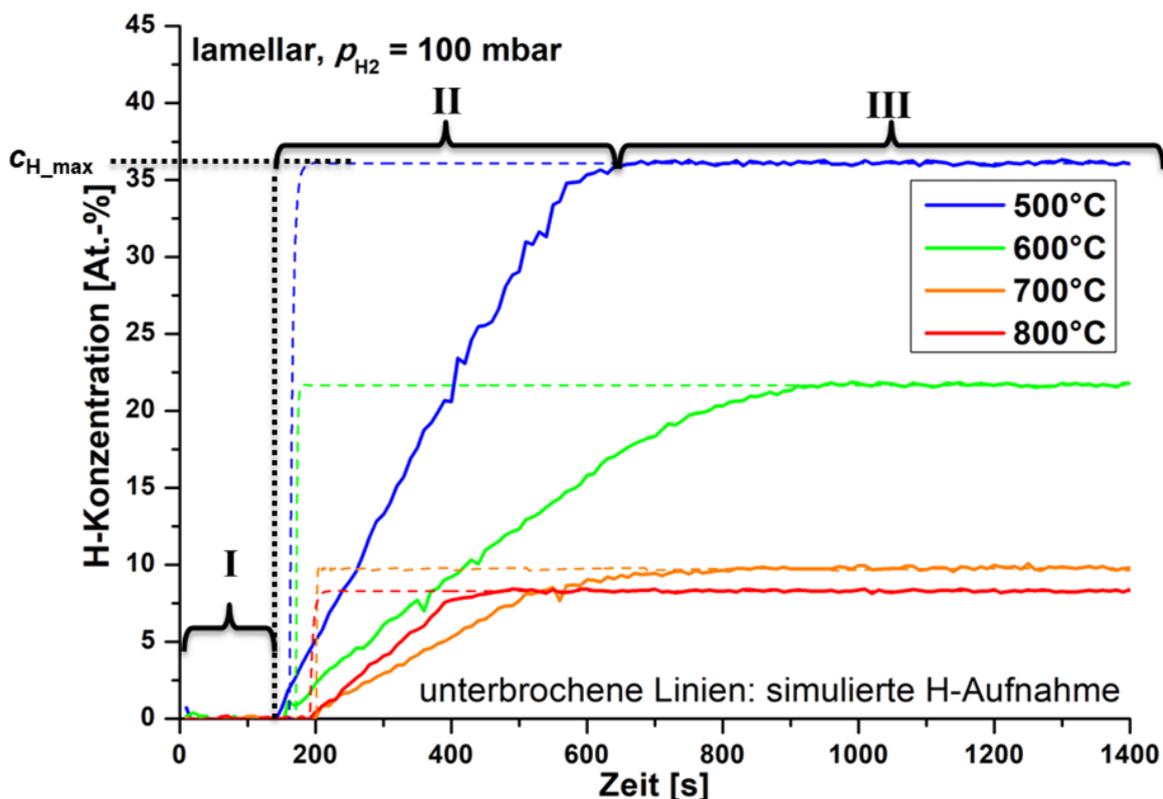
das globulare Gefüge über Phasengrenzen, welche die Wasserstoffdiffusion begünstigen und dadurch die Aktivierungsenergie reduzieren. In dem lamellaren Gefüge hingegen sind die Lamellengrenzen vermutlich mit der  $\beta$ -Phase belegt. Dieses Phänomen kann dem lamellaren Gefüge gerade bei niedrigen Temperaturen zusätzliche Diffusionswege zur Verfügung stellen. Dabei muss allerdings mit Anisotropie gerechnet werden, da die Orientierung der Lamellen die Diffusionswege beeinflusst. Die bimodale Mikrostruktur, die den geringsten  $\beta$ -Phasenanteil verfügt, weist bei 500°C den höchsten  $D_{H,eff}$  auf. Darüber hinaus kann bei Temperaturen zwischen 400°C und 500°C ein Zusammenlaufen der *Arrhenius*-Geraden der drei Gefügestände konstatiert werden. Diese Beobachtungen belegen, dass die Wasserstoffdiffusion hier unabhängig vom betrachteten  $\beta$ -Phasenvolumenbruchteil von der  $\beta$ -Phase dominiert wird. Bei Temperaturen von 600° – 800°C hingegen verlagert sich die Diffusion zunehmend auf die  $\alpha$ -Phase. Des Weiteren weichen die  $D_{H,eff}$ -Werte der verschiedenen Mikrostrukturen bei den für die Erzeugung eines Gefügegradienten relevanten Temperaturbereich von 500°C (zwischen  $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (globular) und  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (bimodal)) bis 600°C (zwischen  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (bimodal) und  $2,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (lamellar)) lediglich geringfügig voneinander ab. Demzufolge sollte die Auswahl des Gefüges keinen großen Effekt auf die Erzeugung eines Gefügegradienten durch Etablierung eines Wasserstoffkonzentrationsgradienten infolge der Wasserstoffbeladung aufweisen.

#### 4.2.2 Wasserstofflöslichkeit in Ti–6Al–4V

Zur Bestimmung der Wasserstoffsättigungskonzentrationen bzw. -löslichkeit der drei ausgewählten Lösungsglühzustände (**Bild 4-4**) wurden volumetrische Messungen durchgeführt, die eine zeitkontinuierliche Beschreibung der Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffpartialdruck erlauben.

- Temperaturabhängige Wasserstoffaufnahmekurven

Zunächst wird die experimentell ermittelte und simulierte (siehe „Numerische Simulation der Wasserstoffdiffusion in Ti–6Al–4V“ in Kapitel 3.3.1) isobare Wasserstoffaufnahmekurve (Wasserstoffkonzentration über der Zeit bei konstantem Druck, **Bild 4-9**) dargestellt. Hierbei wird lediglich die isobare Wasserstoffaufnahmekurve für das lamellare Ausgangsgefüge bei  $p_{H_2} = 100 \text{ mbar}$  abgebildet und auf die Darstellung aller Verläufe der durchgeführten Messungen verzichtet, da sich diese grundsätzlich ähneln. Diese Ergebnisse sind bereits in der Masterarbeit von Müller [206] dargestellt.



**Bild 4-9:** Isobare Wasserstoffaufnahme für den lamellaren Lösungsglühzustand von Ti-6Al-4V exemplarisch für  $p_{H_2} = 100$  mbar im Vergleich zur mittels MATLAB<sup>®</sup> simulierten H-Aufnahmekurve

**Bild 4-9** veranschaulicht die experimentell ermittelte Wasserstoffaufnahme in drei Zeitbereichen. Nach einer Inkubationszeit (**Bild 4-9**, Intervall **I**) von 140 s (500°C) bis 200 s (800°C) nimmt die Wasserstoffkonzentration zunächst annähernd linear über die Zeit zu (**Bild 4-9**, Intervall **II**), bis innerhalb von 400 s (800°C) bis 900 s (600°C) ein Wasserstoffkonzentrationsplateau (Intervall **III**: Sättigung bei Wasserstoffsättigungskonzentration  $c_{H,max}$  in **Bild 4-9**) erreicht wird.

Im Vergleich mit der simulierten Wasserstoffaufnahmekurve, welche die rein diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme nach der Inkubation darstellt, kommen zum Teil deutliche Abweichungen zustande. Dies deutet auf eine nur bedingt diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme, die stattdessen stark von Oberflächenreaktionen wie beispielsweise der Dissoziation der Wasserstoffmoleküle bestimmt wird. Darüber hinaus belegt **Bild 4-9** eine Zunahme der Wasserstoffsättigung mit abnehmender Temperatur und weist somit auf eine exotherme Reaktion hin. Diese Beobachtung wird anhand der im Folgenden anhand der *Sieverts*-Darstellungen diskutiert.

Die Inkubationszeiten, die aus den aufgenommenen isobaren und isothermen Wasserstoffaufnahmekurven (**Bild 4-9** und Abbildungen in [206]) gewonnen werden können, sind in **Tabelle 4-5** für alle volumetrisch aufgenommenen Wasserstoffaufnahmekurven zusammengefasst.

**Tabelle 4-5:** Inkubationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffbeladungsdruck

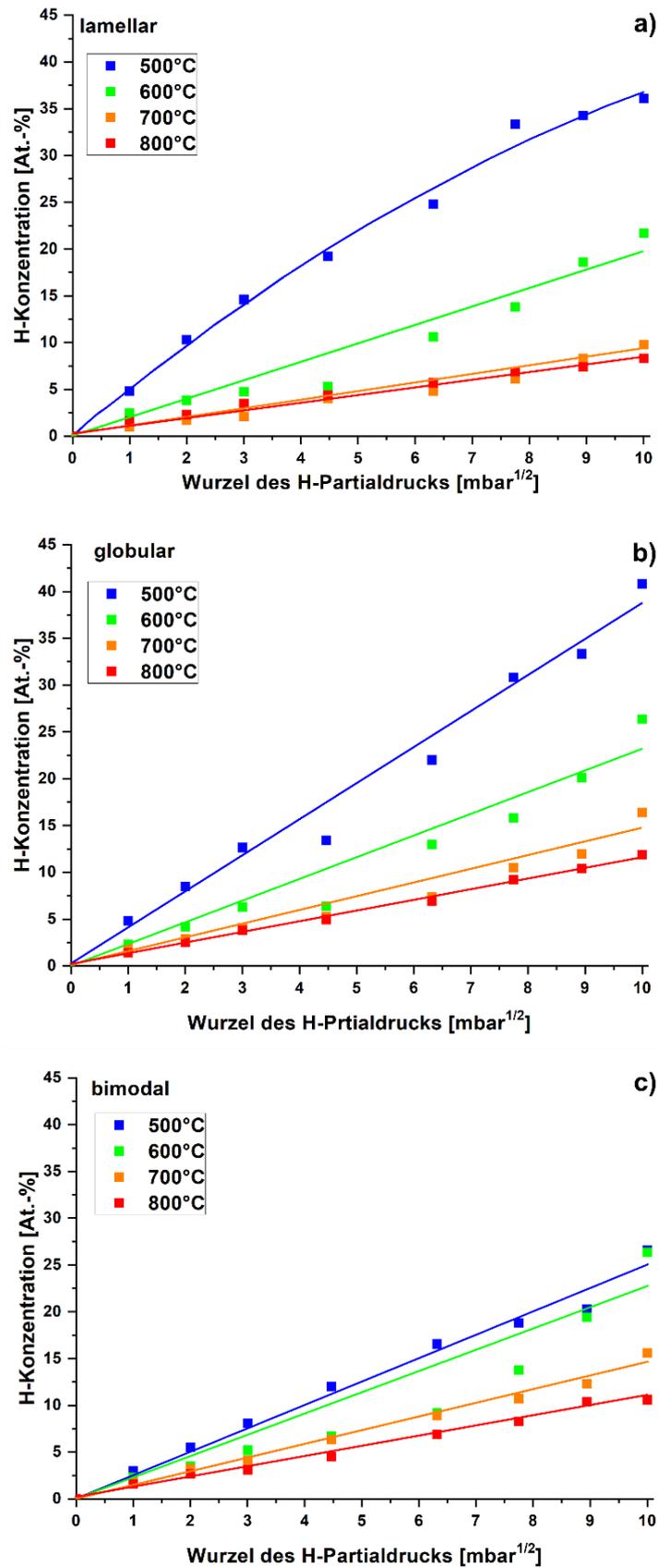
<b>Lamellarer Lösungsglühzustand</b>					
$p_{H_2}$ [mbar]	$t_i$ [s]				
	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
$T_H$ [°C]					
<b>500</b>	230	150	150	170	160
<b>600</b>	170	140	160	140	140
<b>700</b>	790	1050	990	1150	950
<b>800</b>	220	130	160	160	280
<b>globularer Lösungsglühzustand</b>					
$p_{H_2}$ [mbar]	$t_i$ [s]				
	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
$T_H$ [°C]					
<b>500</b>	210	200	190	160	180
<b>600</b>	150	130	120	160	160
<b>700</b>	350	350	540	680	370
<b>800</b>	200	160	200	120	150
<b>bimodaler Lösungsglühzustand</b>					
$p_{H_2}$ [mbar]	$t_i$ [s]				
	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
$T_H$ [°C]					
<b>500</b>	250	240	660	230	860
<b>600</b>	140	180	150	170	140
<b>700</b>	500	410	200	280	350
<b>800</b>	90	160	170	160	150

**Tabelle 4-5** weist eine Abhängigkeit der Inkubationszeiten von der Temperatur, dem Druck und der Gefügemorphologie nach. Die Inkubationszeiten weichen bei gleicher Temperatur

und gleichem Druck je nach Gefügemorphologie zwischen 20 % und 270 % voneinander ab. Ein proportionaler Zusammenhang, der etwa auf eine Abnahme der Inkubationszeit mit zunehmender Temperatur oder mit zunehmendem Druck schließen lässt, kann allerdings nicht abgeleitet werden. Vielmehr weisen die untersuchten Gefügemorphologien nach **Tabelle 4-5** vergleichbare Inkubationszeiten auf. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass der Oberflächenbehandlungsprozess als Vorbereitung für die Wasserstoffaufnahmeversuche einen größeren Einfluss auf die Wasserstoffaufnahmekinetik hat als der Gefügezustand. Geringfügige Unterschiede in der Prozessführung, die sich nicht verhindern lassen, könnten für die Abweichungen während der Inkubation ausschlaggebend sein.

- *Sieverts*-Darstellungen der Wasserstoffsättigungskonzentration

Die Ergebnisse der volumetrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur sind je Gefügezustand in **Bild 4-10** dargestellt, indem die ermittelte Wasserstoffsättigungskonzentration über der Wurzel des Wasserstoffpartialdrucks (*Sieverts*-Darstellung) aufgetragen wurde.



**Bild 4-10:** Sieverts-Darstellung der Wasserstoffaufnahme für Ti-6Al-4V im lamellaren (a)), globularen (b)) und bimodalen (c)) Lösungsglühzustand

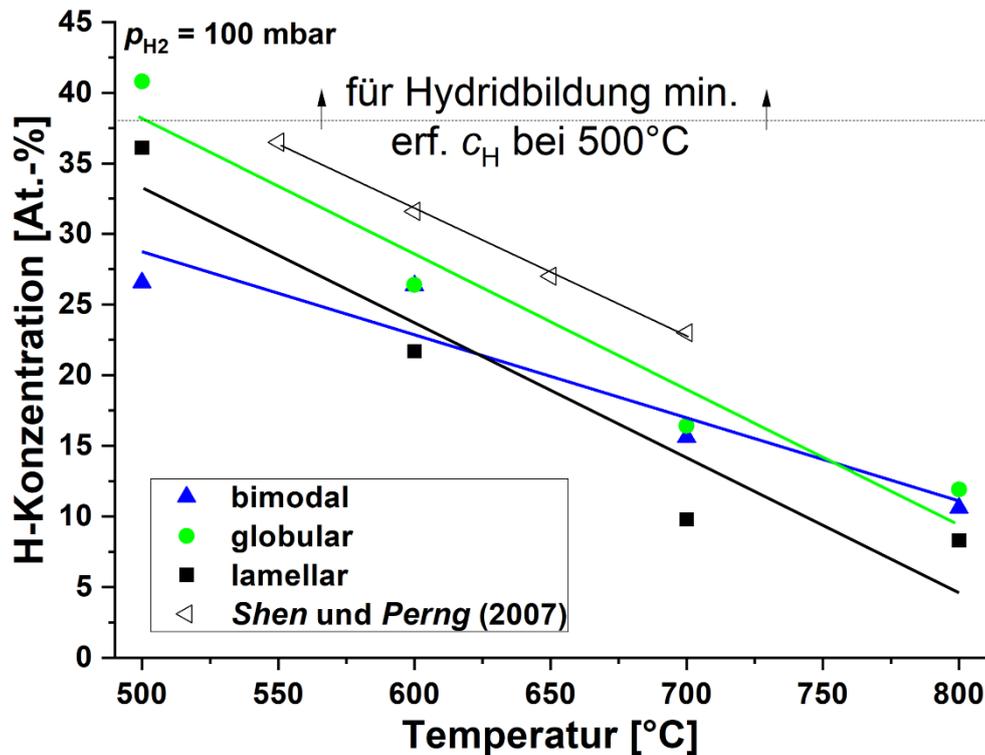
Die Wasserstoffsättigungskonzentration der drei Gefügemorphologien (**Bild 4-10 a–c**) nimmt mit steigendem  $\sqrt{p_{H_2}}$  zu. Die Beobachtung der mit abnehmender Temperatur zunehmenden Wasserstoffsättigungskonzentration, die damit auf eine exotherme Aufnahmereaktion hinweist, wurde bereits in **Bild 4-9** und für verschiedene  $\beta$ -Ti-Legierungen von *Lohse* [3] und *Schmidt* [4] beschrieben. Für das lamellare Gefüge (**Bild 4-10 a**) folgt die Absorption bei 800°C und 700°C dem *Sieverts*-Gesetz, weicht jedoch mit abnehmender Temperatur (600°C und 500°C) und steigender Wasserstoffkonzentration zunehmend von diesem ab.

Ein möglicher Grund dafür kann die mit zunehmender Wasserstoffkonzentration zunehmende Interaktion zwischen den Atomen der Legierungselemente und Wasserstoff sein [4]. Das globulare (**Bild 4-10 b**) und das bimodale Gefüge (**Bild 4-10 c**) weisen in guter Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen  $\sqrt{p_{H_2}}$  und der Wasserstoffsättigungskonzentration auf, weshalb für diese Morphologien von einer Wasserstoffbeladung bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts ausgegangen werden kann. Für die vier untersuchten Temperaturen nimmt die Wasserstoffsättigungskonzentration der drei untersuchten Gefügezustände (**Bild 4-10 a–c**) jeweils mit zunehmender  $\sqrt{p_{H_2}}$  und mit abnehmender Temperatur zu. Da die zu einer Temperatur gehörenden Messpunkte näherungsweise entlang der dargestellten linearen Trendlinie verlaufen, ist der durch das *Sievertssche* Gesetz (siehe **Gleichung (3.9)**) proportionale Zusammenhang zwischen der Wasserstoffsättigungskonzentration und  $\sqrt{p_{H_2}}$ , wie beim globularen Gefüge, erfüllt. Diese Beobachtung belegt für die durchgeführte Versuchsreihe, dass die Wasserstoffaufnahme in erster Näherung bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt.

**Bild 4-11** und **Bild 4-12** vergleicht die temperaturabhängigen Wasserstoffsättigungskonzentrationen der Lösungsglühzustände untereinander und soll genutzt werden, um auf den thermodynamischen Kennwerten basierend eine Auswahl bezüglich des am besten geeigneten Lösungsglühzustands für die in dieser Arbeit angestrebten Weiterentwicklung des *THT*-Konzeptes zu treffen.

Die Wasserstoffsättigungskonzentrationen je Gefügemorphologie werden verglichen, indem die erzielte Wasserstoffsättigung über die Temperatur aufgetragen und mit einer früheren Studie [207] in Relation gesetzt wird. Hierbei wird exemplarisch jeweils die Wasserstoffsättigung für den maximalen (**Bild 4-11** bei  $p_{H_2} = 100$  mbar) und den minimalen Wasserstoffpartialdruck (**Bild 4-12** bei  $p_{H_2} = 20$  mbar), der in den volumetrischen

Versuchen untersucht wurde, dargestellt. Darüber hinaus wird in Abhängigkeit von der Temperatur die minimale Wasserstoffkonzentration gekennzeichnet, ab welcher die Hydridbildung aus thermodynamischer Sicht nach Ref. [207] möglich ist (**Bild 4-11**). *Shen* und *Perng* [207] ermittelten die Daten durch experimentell bestimmte volumetrische Wasserstoffaufnahmekurven in Kombination mit XRD-Untersuchungen.

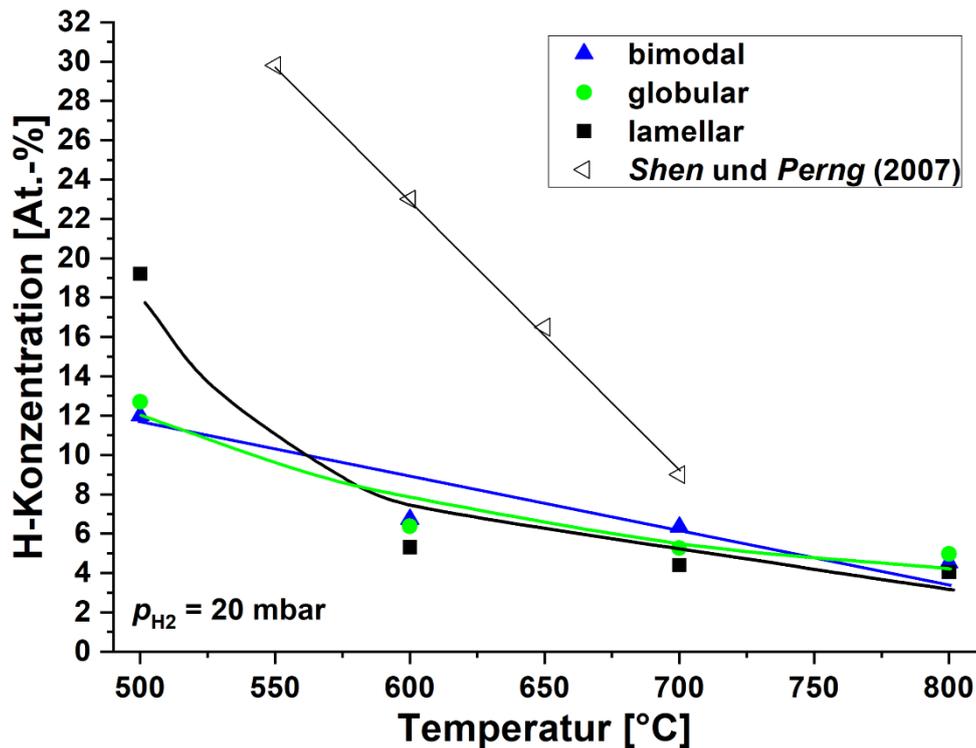


**Bild 4-11:** Vergleich der Wasserstoffsättigung für Ti–6Al–4V bei 100 mbar in Abhängigkeit von der Lösungsglühbehandlung und im Vergleich mit den Ergebnissen von *Shen* und *Perng* [207]

Die Darstellung der Wasserstoffsättigungskonzentration über der Temperatur in **Bild 4-11** belegt für alle drei Gefügestände eine Abnahme der Wasserstoffsättigungskonzentration mit zunehmender Temperatur. Dementsprechend folgt die Wasserstoffaufnahme unabhängig vom Gefüge einer exothermen Reaktion. Im Vergleich der Wasserstoffsättigungskonzentrationen der drei Gefügestände untereinander und mit der von *Shen* und *Perng* durchgeführten Studie [207] weist das globulare Gefüge unter 700°C die höchste Wasserstoffsättigungskonzentration auf. Demnach kann ausschließlich für diese Mikrostruktur ein Parametersatz innerhalb des untersuchten Bereichs gefunden werden, der eine direkte Hydridbildung hervorruft (40,8 At.-% bei 500°C und 100 mbar). Für die geringste Temperatur (500°C) folgt nach der Wasserstoffsättigungskonzentration des globularen Gefüges zunächst die des lamellaren (36,1 At.-% bei 500°C) und abschließend

die des bimodalen Gefüges (26,6 At.-%). Zum Vergleich der Wasserstoffsättigungskonzentrationen bei den Temperaturen 600°C–800°C bietet sich die Betrachtung der genäherten Trendlinien an. Die Trendlinien des globularen (**Bild 4-11**, grün) und lamellaren (**Bild 4-11**, schwarz) Gefüges sowie des Referenzwertes (**Bild 4-11**, dünne schwarze Linie [207]) verlaufen näherungsweise parallel zueinander, während die Wasserstoffsättigungskonzentration des bimodalen Gefüges (**Bild 4-11**, blau) sich mit zunehmender Temperatur zunehmend der Wasserstoffsättigungskonzentration der beiden anderen Gefügezuständen nähert bzw. die des lamellaren Gefüges sogar übertrifft. Die Abweichung untereinander kann in einer variierenden  $\beta$ -Phasenvolumenbruchteil begründet sein, weil die  $\beta$ -Phase eine deutlich höhere Wasserstofflöslichkeit aufweist als die  $\alpha$ -Phase. Außerdem scheint das globulare Gefüge, welches bei 500°C den höchsten Wasserstoffdiffusionskoeffizienten birgt, bei der niedrigen Temperatur mehr Stellen zur Einlagerung der Wasserstoffatome bereitstellen zu können als die anderen beiden Gefügezustände.

Mit zunehmender Temperatur scheint das Gefüge allerdings einen abnehmenden Einfluss auf die Wasserstoffsättigungskonzentration zu haben. In der Studie aus Ref. [207] liegen die Wasserstoffkonzentrationswerte signifikant über den hier untersuchten Werten. Diese Beobachtung kann in einem abweichenden  $\beta$ -Phasenvolumenbruchteil und einer sich minimal unterscheidenden Zusammensetzungen der Chargen (höherer V-Anteil) begründet liegen. **Bild 4-12** nimmt den Vergleich der Sättigungskonzentrationen je Lösungsglühzustand bei 20 mbar vor und setzt sie ebenfalls in Relation zu den Ergebnissen von *Shen* und *Perng* [207].



**Bild 4-12:** Vergleich der Wasserstoffsättigung für Ti-6Al-4V bei 20 mbar in Abhängigkeit von der Lösungsglühbehandlung im Vergleich mit den Ergebnissen von *Shen und Perng* [207]

Auch für 20 mbar wird eine Zunahme der Wasserstoffsättigung mit abnehmender Temperatur (**Bild 4-12**) registriert. Anders als bei 100 mbar unterscheiden sich die Wasserstoffsättigungskonzentrationen der drei Lösungsglühzustände lediglich bei 500°C signifikant. Daher scheint die Gefügemorphologie bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen (ca. 10 At.-%) die Wasserstoffsättigung nicht oder nur wenig zu beeinflussen.

**Bild 4-12** verdeutlicht, dass bei gegebenem Wasserstoffpartialdruck und Temperaturbereich keine ausreichend hohe Wasserstoffkonzentration erreicht wird, die aus thermodynamischer Sicht eine direkte Hydridbildung infolge der Wasserstoffbeladung ermöglicht. Die Hydridbildung kann jedoch bei den hier erzielten Konzentrationen infolge der Abkühlung nach der Wasserstoffbeladung durch eine eutektoide Umwandlung erfolgen. Die Abweichung der mit der volumetrischen Messapparatur bestimmten Wasserstoffsättigungskonzentrationen bei 20 mbar zu den Ergebnissen in Ref. [207] nimmt mit abnehmender Temperatur zu und ist beispielsweise bei 600°C deutlich größer als bei 100 mbar (~20 At.-% zu ~10 At.-%).

## 4.3 Thermohydrogene Behandlung zur Erzeugung von Gefügegradienten in Ti-6Al-4V

Nach der Ermittlung der die Metall-Gasreaktion beschreibenden Materialkennwerte werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Auswahl des geeigneten Lösungsglühzustandes sowie der Wasserstoffbeladungs- und Entgasungsparameter dargestellt. Darüber hinaus werden die mechanischen Eigenschaften der erzeugten *THT*-Zustände evaluiert und die Übertragbarkeit des Prozesses auf ein Demonstratorbauteil und einen industriellen AM-Prozess überprüft.

### 4.3.1 Auswahl der Lösungsglüh-, Wasserstoffbeladungs- und Entgasungsparameter

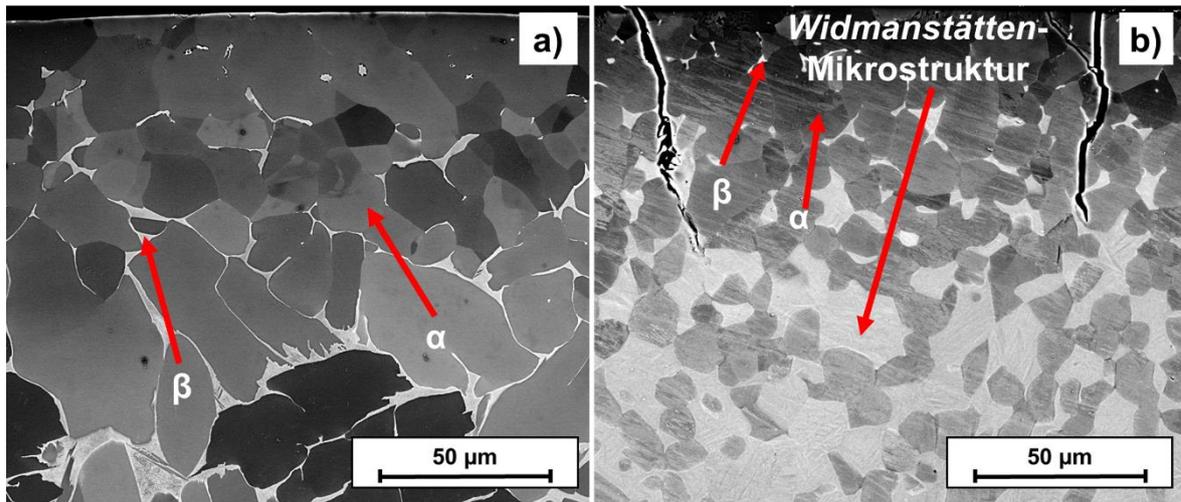
Die Wasserstoffbeladungsversuche sollen einen Wasserstoffkonzentrationsgradienten hervorrufen, der die gewünschte Gefügegradierung nach Wasserstoffentgasung in Aussicht stellt. Dazu wurden zwei Ansätze (Pfad A und Pfad B) verfolgt, die sich hinsichtlich der maximal erzeugten Wasserstoffkonzentration im Randbereich der Probe unterscheiden sollen. Pfad A soll ein Gradientengefüge hervorrufen, bei dem die Hydride nach der Wasserstoffbeladung und -entgasung in einem Probenbereich mit möglichst großer Eindringtiefe gebildet werden. Pfad B soll ein Gradientengefüge erzeugen, welches nach der Wasserstoffbeladung und -entgasung einen möglichst großen Hydridvolumenbruchteil aufweist.

Die Auslegung von Pfad A stützt sich auf Ergebnisse von *Berg* [73]. Die Studie zeigt, dass die Ermüdungsfestigkeit am stärksten verbessert wird, wenn der oberflächennahe, härtere Bereich eines Gradientengefüges eine Tiefe von 750  $\mu\text{m}$  erreicht, welche einen oberflächennahen, härteren Bereich eines Gradientengefüges die größte Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit zurechnen, wenn er eine Tiefe von 750  $\mu\text{m}$  aufweist. Daher wurden Wasserstoffbeladungsversuche unter Variation des Wasserstoffpartialdrucks  $p_{\text{H}_2}$  (20, 40, 60, 80 und 100 mbar) durchgeführt, die ein Wasserstoffkonzentrationsprofil erzeugen sollen, bei dem die lokale Wasserstoffkonzentration die Wasserstoffsättigung nur in einem Bereich vom Rand bis zu einem Oberflächenabstand von 750  $\mu\text{m}$  (Eindringtiefe) erreicht. Die Evaluation hinsichtlich der unterschiedlichen  $p_{\text{H}}$ -Werte erfolgte in Bezug auf die Wasserstoffbeladung bei maximal möglichem Wasserstoffpartialdruck, der keine oder nur vernachlässigbar kleine Randrisse hervorruft. Zur Auslegung von Pfad B wird untersucht, unter welcher Wasserstoffbeladungstemperatur ( $T_{\text{H}}$ , Temperaturplateau II in **Bild 3-1**, bei

500°C sowie 600°C und jeweils 100 mbar) und -dauer ( $t_H$ ) die maximal mögliche Wasserstoffkonzentration durch Wasserstoffbeladung im Randbereich der Probe eingestellt wird, die ohne oder mit vernachlässigbar kleinen ( $<100\ \mu\text{m}$ ) Randschichten einhergehen.

- BSE-Aufnahmen zur Oberflächenrissdetektion nach der Wasserstoffbeladung

In **Bild 4-13** sind exemplarische Schlibfbilder des oberflächennahen Bereichs des lamellaren (a)) und bimodalen (b)) Lösungsglühzustands nach Wasserstoffbeladung abgebildet.



**Bild 4-13:** Beispielhafte Schlibfbilder des oberflächennahen Bereichs des lamellaren (a)) und bimodalen (b)) Lösungsglühzustands nach Wasserstoffbeladung bei 500°C und 100 mbar für 2 h

Die dunkelgrauen Bereiche in **Bild 4-13** entsprechen der  $\alpha$ -Phase, während die hellgrauen (**Bild 4-13 a**) bzw. weißen (**Bild 4-13 b**) Bereiche die  $\beta$ -Phase darstellen. Die hellgrauen Bereiche in **Bild 4-13 b**) entsprechen der feinen *Widmanstätten*- oder Korbgeflecht-Mikrostruktur ( $\alpha$ -Kolonie) des bimodalen Gefüges. Im Vergleich mit dem Probenzentrum erfährt der oberflächennahe Bereich nach der Lösungsglühbehandlung eine raschere Abkühlung. In Kombination mit der Absorption von Sauerstoff an der Oberfläche könnte dies die Ursache für die Bildung globularer  $\alpha$ -Partikel sein, die nach der Lösungsglühbehandlung in einem Abstand von 50  $\mu\text{m}$  von der Oberfläche nach der Lösungsglühbehandlung in beiden Fällen zu finden sind.

Die Wasserstoffbeladung des lamellaren Gefüges bei  $T_H = 500^\circ\text{C}$  und  $t_h = 2\text{h}$  (**Bild 4-13 a**),  $c_H = 12\ \text{At.-%}$ ) liefert eine rissfreie Probe, während die Wasserstoffbeladung des bimodalen Gefüges bei der gleichen Temperatur mit einer vergleichbaren Wasserstoffkonzentration (10 At.-%) massive Risse im oberflächennahen Bereich aufweist (**Bild 4-13 b**). Die Risse können eine Folge der Ausscheidung der Hydridphase oder der Bildung der  $\alpha_2$ -Phase sein,

die nach dem Abkühlen im Anschluss an die Wasserstoffbeladung auftreten kann [7]. Diese Vermutung wird im Folgenden anhand der lokalen Wasserstoffkonzentration ( $c_H$ -Profile, **Bild 4-14**) und der XRD-Phasenanalyse (**Bild 4-17**) diskutiert. Da die Elementarzelle der Hydridphase ein 17 – 25 % größeres spezifisches Volumen als die Einheitszelle der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase besitzt [156], kann ein bestimmter Volumenanteil der Hydridphase lokale Risse hervorrufen. Die lamellare Morphologie kann als einzige der Lösungsglühzustände mehr als 10 At.-% Wasserstoff aufnehmen, ohne Oberflächenrisse zu bilden. Daher scheint diese Morphologie weniger zu hydridinduzierten Rissen zu neigen als die anderen untersuchten Gefüge. Diese Beobachtung kann auf die höhere Bruchzähigkeit (siehe **Tabelle 4-4**) und Duktilität [16] des lamellaren Gefüges im Vergleich zum bimodalen und globularen Gefüge zurückgeführt werden.

Die Wasserstoffbeladungsexperimente bei 600°C an den drei Lösungsglühzustände führen in allen Fällen zu (Mikro-)Rissen, auch bei geringen gemittelten Wasserstoffkonzentrationen ( $\leq 6$  At.-%). Da die Wasserstofflöslichkeit bei 600°C geringer ist als bei 500°C (**Bild 4-10**) und daher eine hydridinduzierte Rissbildung in den maximal mit Wasserstoff beladenen oberflächennahen Probenbereiche bei 500°C wahrscheinlicher sein sollte, ist diese Beobachtung nicht erwartet worden. Der Grund dafür könnte ein erhöhter  $\alpha_2$ -Phasen-Anteil nach der Wasserstoffbeladung bei 600°C sein. Die  $\alpha_2$ -Phase ist eine spröde Phase und kann beim Abschrecken mit Wasser Risse an der Oberfläche verursachen.

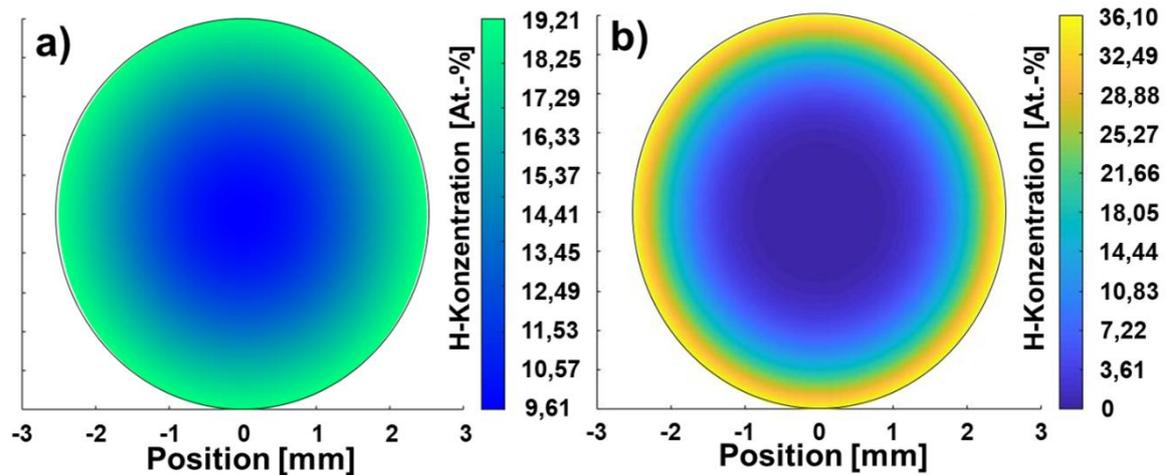
Zusammenfassend lassen die Ergebnisse der Rissbeobachtung (**Bild 4-13**) in Kombination mit den Ergebnissen der Bestimmung des Rissfortschrittswiderstands und der Bruchzähigkeit (**Tabelle 4-4**) den Schluss zu, dass die lamellare Morphologie und eine Wasserstoffbeladungstemperatur von 500°C geeignete Parameter für die *THT*-Pfade A und B sind. Daher wurden diese Parameter für die weiteren Versuche der vorliegenden Studie ausgewählt.

Die Festlegung der Wasserstoffentgasungstemperatur ( $T_E$ , Temperaturplateau III in **Bild 3-1**) für die Pfade A und B basiert auf den Ergebnissen von *Dunstan et al.* [172], von denen Zugproben homogen bis zu einer Wasserstoffkonzentration beladen wurden, die mit der hier an der Oberfläche eingestellten Konzentration vergleichbar ist (35 At.-% in [172] im Vergleich zu 36 At.-% in dieser Studie). Die Wasserstoffentgasung wurde in [172] bei Temperaturen zwischen 600°C und 950°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Zugversuche wiesen den besten Kompromiss zwischen Festigkeit und Duktilität für  $T_E = 750^\circ\text{C}$  nach, weshalb dieser  $T_E$ -Wert für die weiteren Untersuchungen ausgewählt wurde. Da die 750°C-Entgasung der Pfad B-Probe Risse hervorrief, wurde  $t_H$  auf 1,5 h verringert. Das  $t_H$  für

Pfad A wurde mittels FEM unter Berücksichtigung des OFK der Wasserstoffbeladung aus Pfad B und der  $T_H$ - und  $p_{H_2}$ -abhängigen Inkubationszeit berechnet. Nach den Wasserstoffbeladungsversuchen zur Bestimmung von  $p_{H_2}$  wurden keine Risse detektiert.

- Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile

Die mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile nach der Wasserstoffbeladung der beiden Pfade werden in **Bild 4-14 a)** und **b)** dargestellt.



**Bild 4-14:** Mittels FEM abgeschätzte 2-D-Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung nach Pfad A ( $p_{H_2} = 20$  mbar,  $t_H = 6,15$  h) in (a)) und nach Pfad B ( $p_{H_2} = 100$  mbar,  $t_H = 1,5$  h) in (b))

Laut der mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile weist die lokale Wasserstoffkonzentration des Randbereiches nach Pfad A (**Bild 4-14 a)**) einen Wert von  $c_H = 19,21$  At.-% und eine Eindringtiefe von ca.  $800 \mu\text{m}$  auf. In der Probenmitte weist die Pfad B-Probe die halbe Wasserstoffkonzentration des Randbereichs auf. Das  $c_H$ -Profil nach Pfad B (**Bild 4-14 b)**) wird durch das maximale lokale  $c_H$  von  $36,10$  At.-% im oberflächennahen Bereich mit einer Eindringtiefe von weniger als  $500 \mu\text{m}$  beschrieben. Ein Kernbereich mit  $\varnothing 3$  mm ist nicht beladen. Die deutlich größere Wasserstoffbeladungsdauer von Pfad A mündet demnach in einer größeren Eindringtiefe sowie einer größeren Wasserstoffkonzentration im Kern, während die Wasserstoffbeladung nach Pfad B in einer größeren Wasserstoffkonzentration im Rand resultiert. Die Wasserstoffkonzentrationsprofile von Pfad A und Pfad B lassen gleichermaßen vermuten, dass die jeweiligen Wasserstoffbeladungsparameter das Einstellen eines Wasserstoffkonzentrationsgradienten erlauben.

**Tabelle 4-6** listet die verwendeten *THT*-Parameter, das über den Querschnitt gemittelte  $c_H$  ( $c_{H\_M}$ ) und die OFK für Wasserstoffbeladung ( $OFK_H$ ) und -entgasung ( $OFK_E$ ) auf.

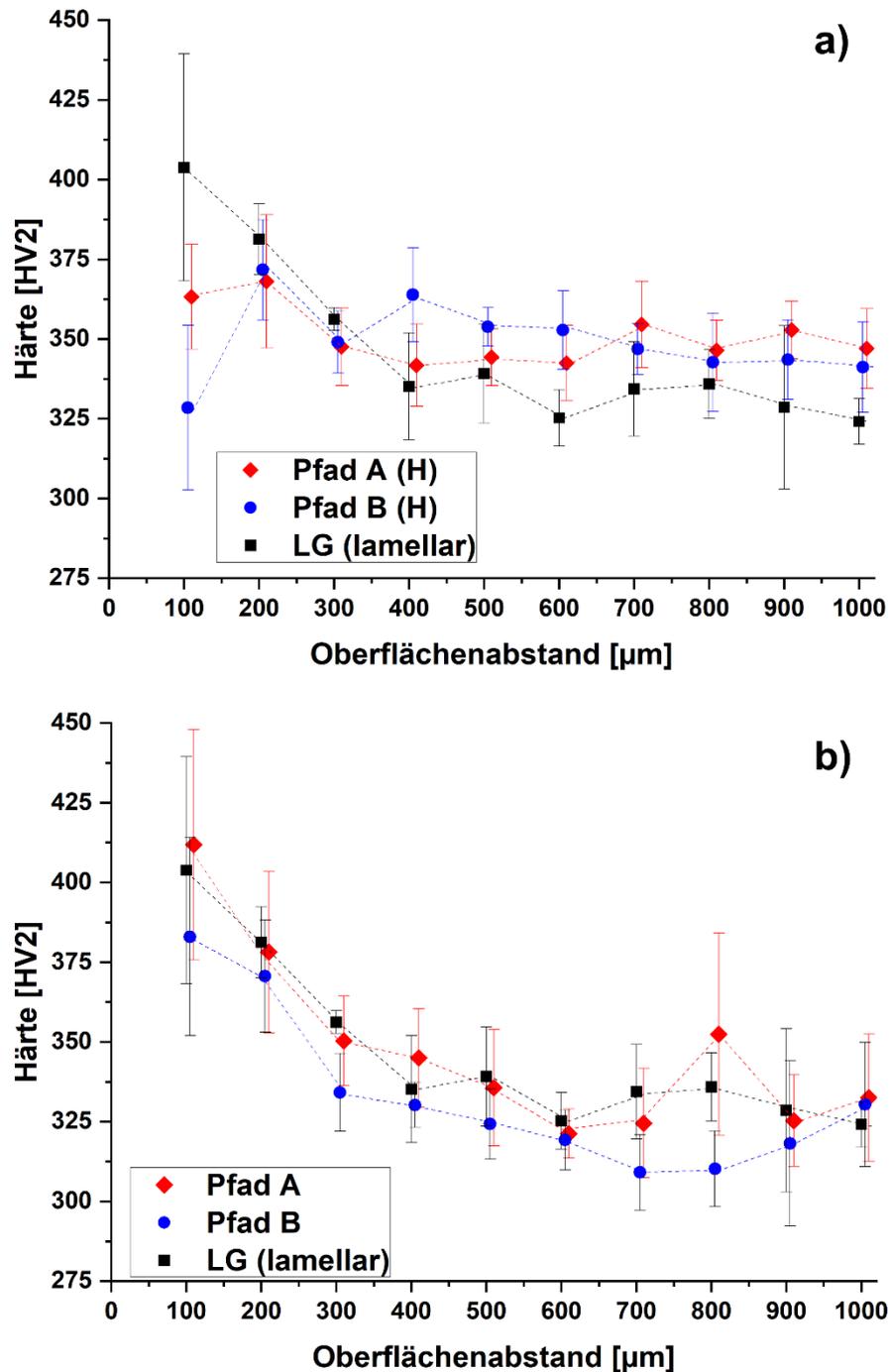
**Tabelle 4-6:** Übersicht der berechneten und verwendeten *THT*-Parameter von Pfad A und B

Pfad	Wasserstoffbeladung						Wasserstoffentgasung				
	$p_{H_2}$ [mbar]	$T_H$ [°C]	$t_H$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	$OFK_H$	$T_E$ [°C]	$t_E$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	$OFK_E$
<b>A</b>	20	500	6,15	15,3	230	12,4	1,5	7	0,2	220	14,3
<b>B</b>	100		1,5	11,7	160	14,4		6	0,2		17,7

Die gemittelte Wasserstoffkonzentration  $c_{H\_M}$  nach Pfad A liegt über dem der Pfad B-Probe (**Tabelle 4-6**). Die gemittelte Wasserstoffkonzentration nach der Wasserstoffentgasung liegt bei 0,2 At.-%, womit die Proben nach Ref. [173] als vollständig entgast gelten. Dieser Restwasserstoffgehalt entspricht dem Lieferzustand. Der  $OFK_H$  des Pfades A, welcher für die Berechnung des  $t_H$  für Pfad A verwendet wurde, ist geringer als der  $OFK_H$  des Pfades B. Die  $OFK$ 's der Wasserstoffentgasung liegen in der Größenordnung der beiden  $OFK$ 's der Wasserstoffbeladung. Sie liegen jedoch zu hoch, als dass die Wasserstoffkonzentrationsprofile eine zu 100% exakte Beschreibung der lokalen Wasserstoffkonzentration wiedergeben. Dazu wäre die experimentelle Bestimmung der Oberflächenreaktion in Form von beispielsweise Dissoziationskoeffizienten der  $H_2$ -Moleküle nötig. Dieser Simulationsansatz hingegen soll zur Abschätzung der Wasserstoffbeladungs- und -entgasungsdauern für die Übertragung auf verschiedene Probengeometrien genutzt werden.

- Gemessene Härteverläufe

**Bild 4-15 a)** und **b)** vergleicht die Härteverläufe (HV2 über den Abstand zur Oberfläche) der beiden Pfade nach Wasserstoffbeladung und -entgasung mit dem Härteverlauf des Lösungsglühzustands, um die simulierten  $c_H$ -Profile zu validieren.



**Bild 4-15:** Gemessene Härteverläufe nach Wasserstoffbeladung (a)) und -entgasung (b)) für *THT* nach Pfad A und B an Ti-6Al-4V im Vergleich zum lamellaren Lösungsglühzustand

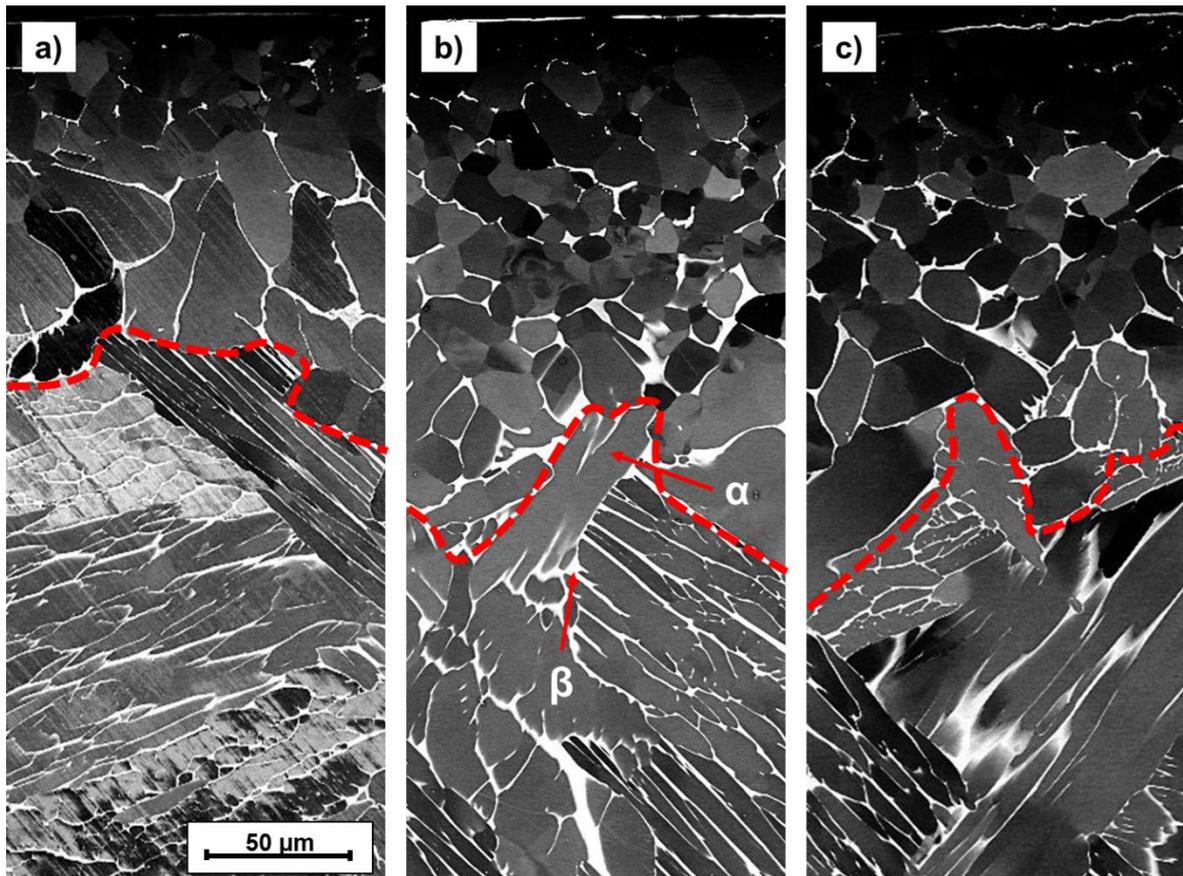
Die Härteverläufe (**Bild 4-15**) bilden für die beladenen und die entgasten Proben einen Härtegradienten ab, bei dem die Härte, mit Ausnahme weniger Datenpunkte in Oberflächennähe, mit zunehmendem Oberflächenabstand abnimmt (**Bild 4-15 a)** und **b)**). Des Weiteren sind die Härteprofile nach der Wasserstoffbeladung (**Bild 4-15 a)**) vergleichbar mit dem Härteprofil des Ausgangszustandes (LG in **Bild 4-15 a)** und **b)**). Ab

400  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand ist die Härte der beiden beladenen Proben höher als die Härte des Lösungsglühzustands bei entsprechendem Oberflächenabstand. Für diesen Bereich lässt sich qualitativ ein proportionaler Zusammenhang zwischen der lokalen Wasserstoffkonzentration und dem lokalen Härtewert feststellen (**Bild 4-15 a**). Bei 100 – 300  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand liegt die Härte der beladenen Proben unter der des Lösungsglühzustands. Dies kann mit Mikrorissbildung im Randbereich begründet werden, die nach der Wasserstoffbeladung mit anschließender Abschreckung im Wasser hervorgerufen worden sein kann. Die Härte der Pfad B-Probe im Bereich von 200 – 600  $\mu\text{m}$  liegt dabei über und danach (700 – 1000  $\mu\text{m}$ ) unter der Pfad A-Probe.

Die Ergebnisse der Härteverläufe der Wasserstoffbeladungszustände **Bild 4-15 a**) stützen die Ergebnisse der Simulation der Wasserstoffkonzentrationsprofile qualitativ und lassen vermuten, dass die gewählten Wasserstoffbeladungsparameter das Einstellen eines Wasserstoffkonzentrationsgradienten ermöglichen. Die Härteverläufe nach der Wasserstoffentgasung **Bild 4-15 b**) belegen eine mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche tendenziell abnehmende Härte. Über die gesamte Messlänge weist die Pfad A-Probe eine größere Härte auf als die Pfad B-Probe, die wiederum tendenziell unterhalb der Härte des Lösungsglühzustands liegt. Bei 100  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand zeichnen sich die wasserstoffentgasten *THT*-Proben durch eine höhere Härte aus als die lösungsgeglühten Proben (Pfad A: 21 % erhöht, Pfad B: 13 % erhöht). Daher kann angenommen werden, dass eine angeschlossene Auslagerung der Pfad B-Probe benötigt wird, damit die durch *THT* ausgelösten Gefügeveränderungen in eine messbare Festigkeitssteigerung münden. Bei Werten von mehr als 200  $\mu\text{m}$  Abstand zur Oberfläche weisen die dehydrierten Proben eine geringere Härte auf als die lösungsgeglühten Referenzproben. Dies kann auf eine Verringerung der Festigkeit des inneren Gefügebereichs durch die zusätzlichen Wärmebehandlungsschritte zurückgeführt werden. Im Allgemeinen scheint die Wasserstoffentgasung der gewählten Wasserstoffbeladungszustände das Einstellen eines gewünschten Gefügegradienten zu ermöglichen, obwohl sich der festigkeitssteigernde Bereich nicht auf die simulierten 750  $\mu\text{m}$ , sondern auf 200 – 300  $\mu\text{m}$  erstreckt. Dies könnte eine weitere quantitative Abweichung zwischen der 2-D FEM-Simulation und dem Experiment darstellen.

- BSE-Gefügebilder

Um die Einstellung eines gewünschten Gefügegradienten nach der Wasserstoffentgasung zu überprüfen, vergleicht **Bild 4-16** die BSE-Bilder der Gefüge beider *THT*-Routen nach der Wasserstoffentgasung mit dem lamellaren Lösungsglühzustand.



**Bild 4-16:** Gefügebilder vom Probenrand nach Lösungsglühbehandlung (a)), *THT*-Pfad A (b)) und *THT*-Pfad B (c)) inkl. roter Markierung für den Übergang von globularer zu lamellarer Gefügemorphologie (Aufnahmen wurden bei derselben Vergrößerung aufgenommen)

Das Gefüge in **Bild 4-16 a) – c)** setzt sich aus  $\alpha$ - (dunkelgraue Bereiche) und  $\beta$ -Phasenbereichen (helle Bereiche) zusammen. Sowohl das Gefüge nach Lösungsglühbehandlung (**Bild 4-16 a)**) als auch die *THT*-Gefüge (**Bild 4-16 b)** und **c)**) können durch eine globulare Morphologie in Randnähe (oben) und eine lamellare Morphologie in oberflächenferneren Gebieten (unten) beschrieben werden. Dieses Phänomen kann während der Lösungsglühbehandlung und anschließenden Abkühlung infolge einer Sauerstoffaufnahme entstanden sein, welche eine Stabilisierung der  $\alpha$ -Phase zur Folge hat [208]. **Tabelle 4-7** quantifiziert die Unterschiede der dargestellten Gefügestände aus **Bild 4-16**.

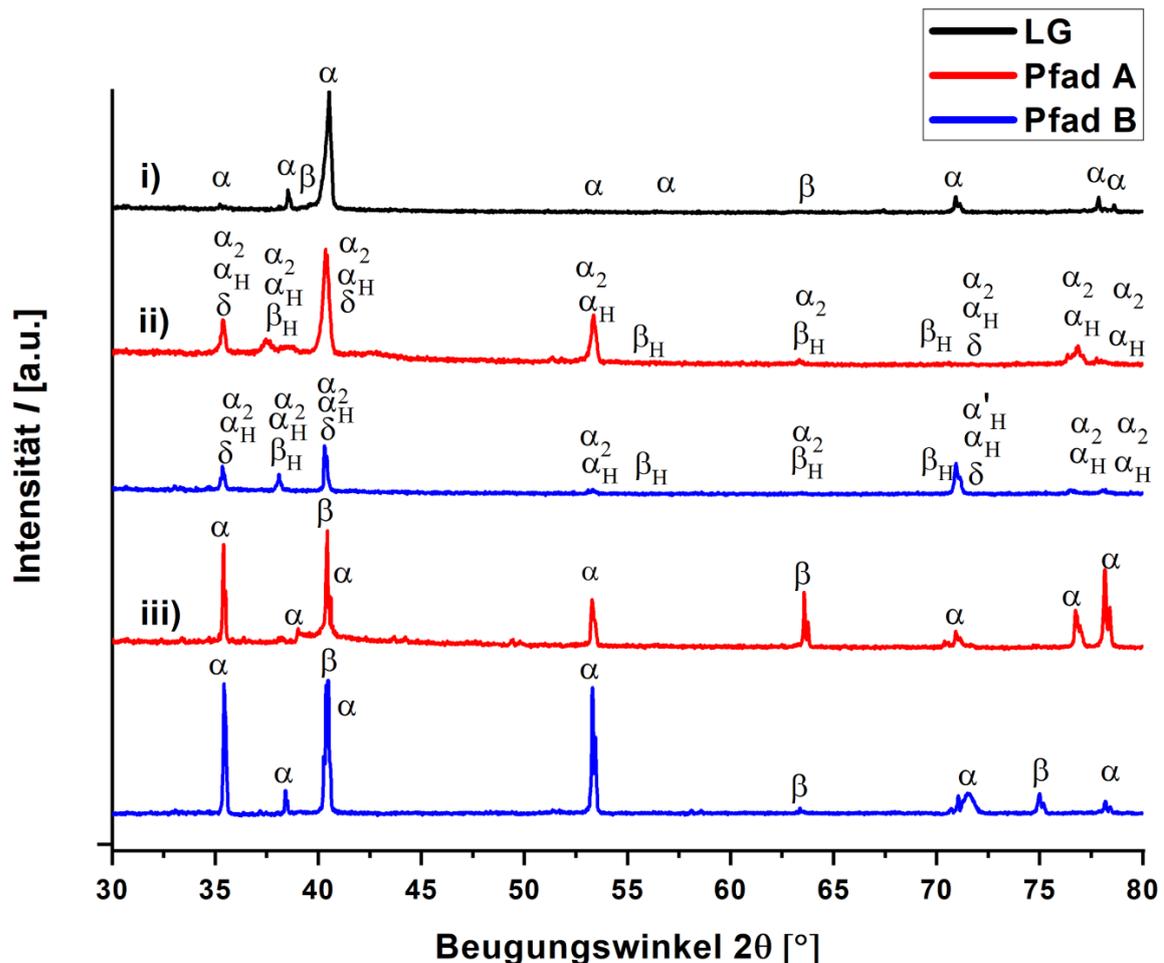
**Tabelle 4-7:** Metallographische Kennwerte des Gefüges nach Lösungsglühbehandlung bzw. Wasserstoffentgasung

Gefüge- zustand	Tiefe der globularen Zone [ $\mu\text{m}$ ]	$\alpha$ -Korngröße [ $\mu\text{m}$ ] je Abstandsbereich zur Oberfläche			
		Rand (0 – 120 $\mu\text{m}$ )	140 – 280 $\mu\text{m}$	280 – 420 $\mu\text{m}$	Zentrum
<b>LG</b>	144 $\pm$ 21	28 $\pm$ 4	15 $\pm$ 3	9 $\pm$ 2	8 $\pm$ 1
<b>Pfad A</b>	172 $\pm$ 29	23 $\pm$ 2	19 $\pm$ 3	14 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1
<b>Pfad B</b>	160 $\pm$ 251	17 $\pm$ 3	19 $\pm$ 1	14 $\pm$ 1	14 $\pm$ 1

**Tabelle 4-7** weist die größte Eindringtiefe für die Pfad A-Probe nach, während die Pfad B-Probe über die geringste  $\alpha$ -Partikelgröße im Rand verfügt. Bezogen auf die  $\alpha$ -Partikelgröße in den oberflächenfernen Bereichen (140  $\mu\text{m}$  – 420  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand) unterscheiden sich die beiden *THT*-Pfade nicht, während die Pfad A-Probe im Zentrum eine um 14 % größere  $\alpha$ -Partikelgröße birgt. Diese Beobachtung kann auf die deutlich längere Wasserstoffbeladungsdauer und eine damit einhergehenden Kornvergrößerung zurückgeführt werden. Die  $\alpha$ -Partikelgröße des lamellaren Gefüges ist in den Bereichen mit 140  $\mu\text{m}$  – 420  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand und im Zentrum widererwartend niedriger als die der *THT*-Gefüge. Eine mögliche Erklärung können die bei den *THT*-Proben zusätzlich zur Lösungsglühbehandlung durchgeführten Wärmebehandlungsschritte liefern. Diese können ein Wachstum der oberflächenfernen, geringfügig mit Wasserstoff beladenen  $\alpha$ -Lamellen hervorrufen.

- Gefügeuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie

**Bild 4-17** vergleicht die Ergebnisse der XRD-Messungen an den Gefügezuständen nach thermohydrogener Behandlung gemäß der beiden *THT*-Routen mit denen des lamellaren Lösungsglühzustands.



**Bild 4-17:** XRD-Analyse nach i) Lösungsglühbehandlung (LG), ii) Wasserstoffbeladung und iii) Wasserstoffentgasung (Pfad A und Pfad B)

Die XRD-Messung (**Bild 4-17**) detektiert für den Lösungsglühzustand (**Bild 4-17 i**) und den H-entgasten Zustand (**Bild 4-17 iii**) die stabilen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ . Nach Wasserstoffbeladung werden neben den mit H angereicherten Phasen  $\alpha$  ( $\alpha_H$ ) und  $\beta$  ( $\beta_H$ ) für beide *THT*-Pfade (**Bild 4-17 ii**) auch die  $\alpha_2$ -Phase (hexagonale D019-Struktur) und die  $\delta$ (TiH<sub>2</sub>)-Phase (kubisch-flächenzentriert, kfz) ermittelt. Die H-Anreicherung kann auf Basis einer leichten Verschiebung der Beugungswinkel, unter dem die Intensitätsmaxima (z. B. bei  $\sim 35^\circ$ ) auftreten, vermutet werden und diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von Liu et al. [209] überein. Dies ermöglicht es die Phasen  $\alpha$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_p$  den dunkelgrauen Bereichen aus **Bild 4-16 b**) und c) zuzuweisen, während die weißen Bereiche dort die  $\beta$ -Phase und die  $\delta$ -Phase darstellen. Die  $\alpha_2$ - und  $\delta$ -Ausscheidungen sind jedoch zu klein, um sie im REM aufnehmen zu können. Infolgedessen ist die Untersuchung mittels TEM vonnöten. Sowohl im H-beladenen als auch im entgasten Zustand unterscheiden sich die jeweiligen XRD-Diffraktogramme der beiden *THT*-Routen nur geringfügig voneinander.

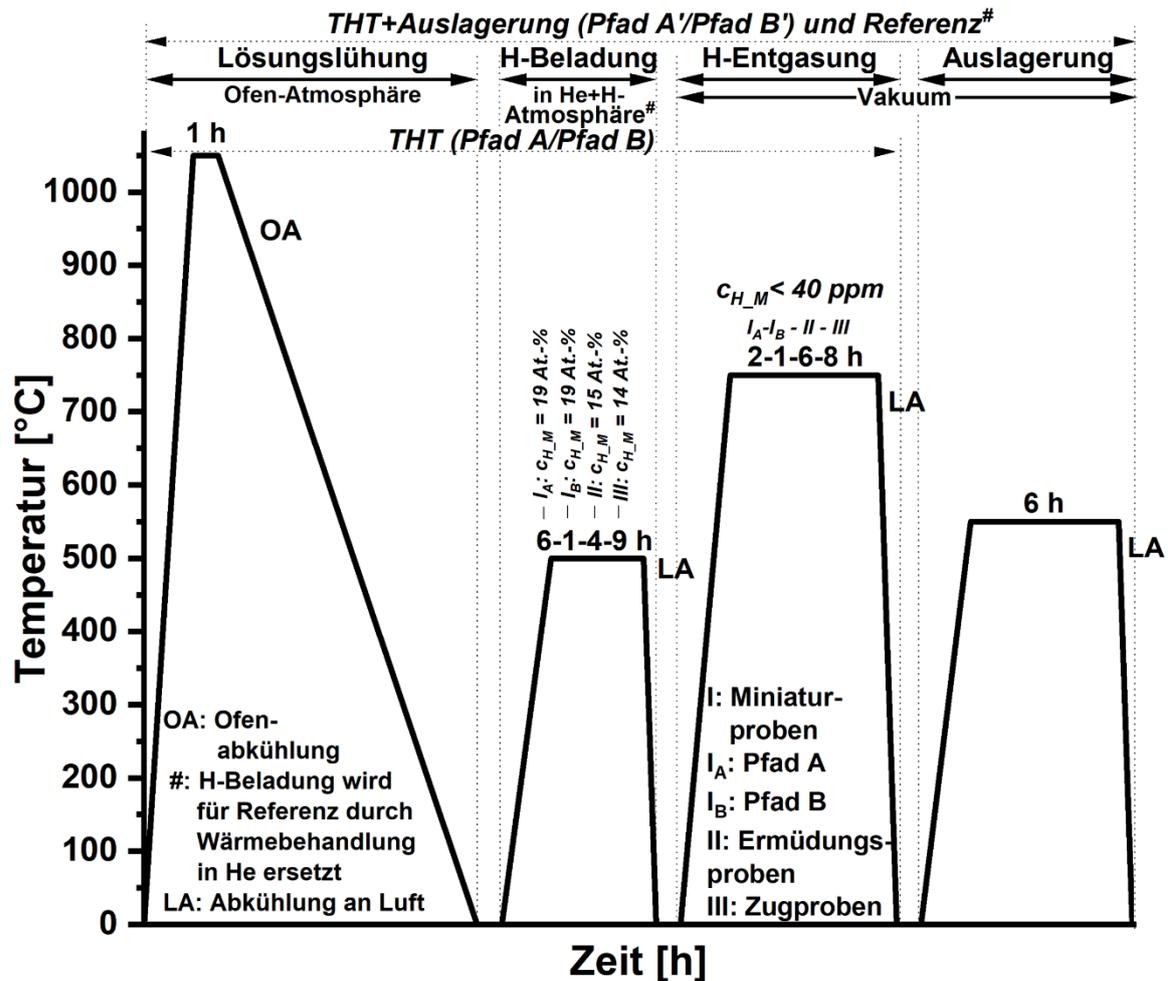
Dass die  $\delta$ -Phase nach Wasserstoffbeladung beobachtet wird, obwohl die erzielten  $c_H$ -Werte mit Blick auf das Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm aus [7] zur Bildung selbiger nicht ausreichen sollte, stützt die These der  $\delta$ -Bildung infolge einer eutektoiden Umwandlung während des Abkühlens im Anschluss an die Wasserstoffbeladung. Die  $\alpha_2$ -Phase bildet sich aufgrund der  $\beta$ -stabilisierenden Wirkung des Wasserstoffs, die zu einer Anreicherung von Al in der  $\alpha$ -Phase führt. Nach Froes et al. [210] bildet sich die Phase  $\alpha_2$ , wenn die Al-Konzentration in der  $\alpha$ -Phase 8 At.-% überschreitet. Dass die  $\delta$ -Phase nach Wasserstoffentgasung nicht mehr detektiert wird, weist auf eine Auflösung fein verteilter Hydride während der Wasserstoffentgasung hin. Außerdem scheinen die Wasserstoffentgasungstemperatur und -dauer auszureichen, um die spröde  $\alpha_2$ -Phase aufzulösen. Diese Beobachtung lässt sich erklären, wenn angenommen wird, dass einzelne  $\alpha$ -Phasenpartikel aus der  $\beta$ -Phase entstanden sind und daher weniger Al beinhalten als andere Phasenpartikel. Um die Unterschiede zwischen diesen und den nicht aus der  $\beta$ -Phase umgewandelten Teilchen bezüglich der Al-Konzentration auszugleichen, absorbieren die Al-armen  $\alpha$ -Phasenpartikel Al aus der Umgebung [7, 210]. Bei der Wasserstoffentgasung wird dieser Konzentrationsunterschied augenscheinlich wieder nivelliert.

### **4.3.2 Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften des *THT*-induzierten Gefügegradienten**

Die Bewertung des entwickelten *THT*-Prozesses erfolgt zunächst durch den Vergleich der resultierenden mechanisch-technologischen Eigenschaften der beiden Pfade und später im Kontrast zu dem Referenzzustand.

- Zeit-Temperatur- und Temperatur-Konzentrations-Verlauf (des *THT*-Prozesses)

Für die Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften ist die Übertragung des Prozesses auf die für die Experimente erforderlichen Probengeometrien nötig. **Bild 4-18** fasst die Prozessführung der untersuchten Zustände unter Angabe der erzielten gemittelten Wasserstoffkonzentrationen für die drei verwendeten Probengeometrien zusammen.



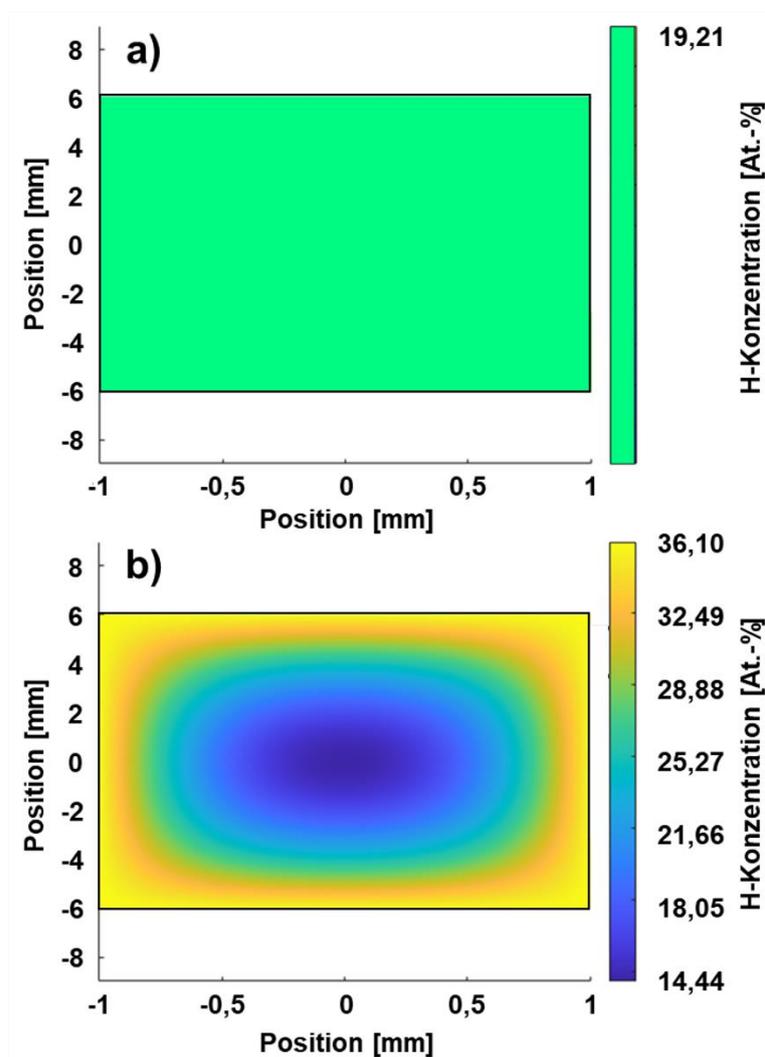
**Bild 4-18:** Temperatur-Zeit-Verlaufsschema zur Erzeugung des *THT*- und des Referenzzustands in Ti-6Al-4V-Proben

Zunächst wird das Kurzrischwachstumsverhalten der nach **Pfad A** und **B** ohne Auslagerung (Prozessführung siehe **Bild 4-18**) erzeugten Gefügestände gegenübergestellt. Anschließend wird das Gefüge mit der höheren Ermüdungsversagensresistenz ausgelagert (**Bild 4-18**, *THT*+Auslagerung, Pfad A' bzw. Pfad B') und dessen Wöhlerlinie mit der eines Referenzgefüges verglichen. Dieser Referenzzustand wird durch eine Wärmebehandlung erzeugt, deren Parameter in allen vier Prozessschritten mit denen des finalen *THT*-Prozesses identisch sind. Allerdings wird der zweite Prozessschritt der Wärmebehandlung der Referenz (Pendant zur Wasserstoffbeladung des *THT*-Prozesses) in He statt in wasserstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt. Auf diese Weise soll ein homogenes Gefüge entstehen, welches dem Kernbereich der *THT*-Proben entspricht und dementsprechend die Beurteilung des Einflusses der *THT*-induzierten Gefügegradierung auf die Ermüdungseigenschaften ermöglicht. Die Auswahl der Auslagerungsbehandlung (Temperatur IV in

**Bild 3-1)** von 550°C und 6 h erfolgte auf Grundlage der Ergebnisse von *Paramore* et al. [173].

- Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile der Miniaturprobengeometrie

Da das Randgefüge in einem Gradientengefüge maßgeblich den Widerstand gegen Rissinitiierung des finalen Gefügezustands beeinflusst, erfolgt die Untersuchung zum Ausbreitungsverhalten kurzer Ermüdungsrisse in Abhängigkeit vom *THT*-Pfad. Die mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung der dazu verwendeten Probengeometrien (Miniaturproben) sind in **Bild 4-19 a) – b)** dargestellt.



**Bild 4-19:** Mittels FEM abgeschätzte 2-D-Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung der Miniaturproben nach Pfad A (a) und B (b))

Nach den mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofilen weist die lokale Wasserstoffkonzentration über den gesamten Querschnitt der Miniaturproben nach Pfad A

(Bild 4-19 a)) einen Wert von  $c_H = 19,21$  At.-% auf. Das  $c_H$ -Profil nach Pfad B (Bild 4-19 b)) ist durch das maximale lokale  $c_H$  (36,10 At.-%) im oberflächennahen Bereich beschrieben. Die Wasserstoffkonzentration im Probeninneren der Pfad B-Probe entspricht der Hälfte der Wasserstoffkonzentration im Randbereich der Probe. Allgemein erfüllen die Wasserstoffkonzentrationsprofile die für die Schwingfestigkeitsversuche an der Miniaturprüfmaschine geforderten Wasserstoffbeladungszustände (vgl. Bild 4-14). Tabelle 4-8 fasst die verwendeten und ermittelten Prozessparameter zusammen.

**Tabelle 4-8:** Verwendete und berechnete Parameter der thermohydrogenen Behandlung an den Miniaturproben

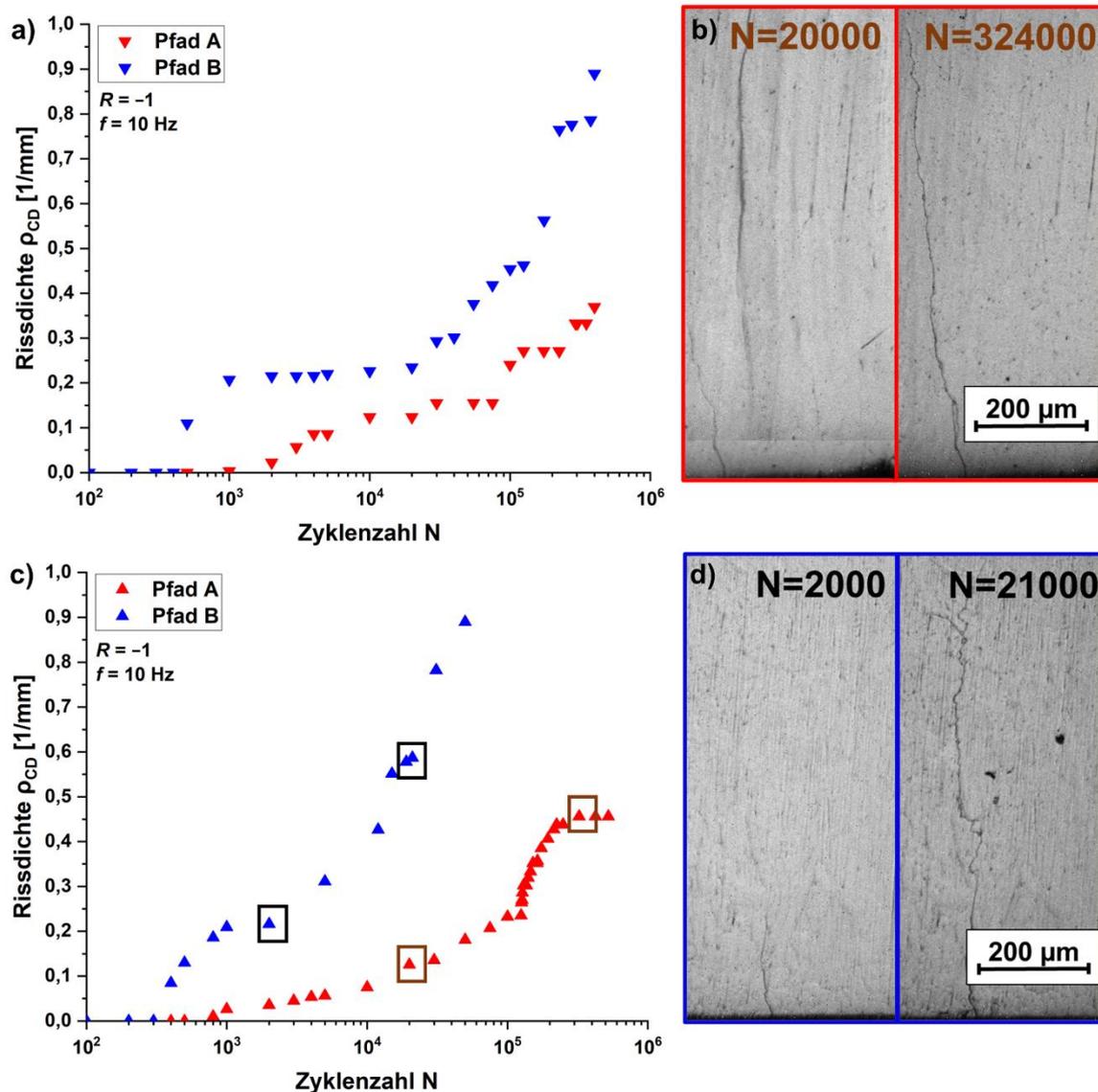
Probe	Wasserstoffbeladung				Wasserstoffentgasung			
	$t_H$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>H</sub>	$t_E$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>E</sub>
Miniatur	Pfad A	6	19,21	230	18,8	2	0,2	19,6
	Pfad B	1	18,6	160	10,6	1	0,2	9,9

Die gemittelte Wasserstoffkonzentration  $c_{H\_M}$  nach Pfad A liegt über dem der Pfad B-Probe (Tabelle 4-8). Die gemittelte Wasserstoffkonzentration nach der Wasserstoffentgasung entspricht Werten von weniger als 0,2 At.-%, womit die Proben nach [173] als vollständig entgast gelten. Der OFK<sub>H</sub> des Pfades B ist geringer als der OFK<sub>H</sub> des Pfades A und unterscheidet sich damit von den Ergebnissen aus Tabelle 4-6. Dieser Unterschied kann durch die Oberflächenbehandlung hervorgerufen worden sein.

- Verhalten kurzer Ermüdungsrisse

Die Evaluation der durch *THT* hervorgerufenen Ermüdungseigenschaften soll auf Wöhlerlinien basieren, die durch zyklische Versuche unter symmetrischer Zug-Druck-Beanspruchung ermittelt wurden. Um die Anzahl der zu untersuchenden Zustände zu reduzieren, wurden Versuche zur Bestimmung des Widerstands gegen Risswachstum in Abhängigkeit vom *THT*-Pfad (Pfad A gegenüber Pfad B, jeweils ohne Auslagerung) durchgeführt. Bild 4-20 zeigt die Ergebnisse der mit der Miniaturprüfmaschine durchgeführten Ermüdungsversuche. Für beide *THT*-Pfade wird die Rissdichte  $\rho_{CD}$  über der Zyklenzahl  $N$  bei konstanter Spannungsamplituden  $\Delta\sigma/2$  von 100 MPa (Bild 4-20 a)) und 150 MPa (Bild 4-20 c)) aufgetragen.  $\rho_{CD}$  stellt dabei das Verhältnis aus kumulierter Risslänge aller detektierten Risse und der betrachteten Oberfläche dar. In Bild 4-20 b)) und

d) sind zudem exemplarische Lichtmikroskopaufnahmen beider Zustände nach definierter Zyklenzahl bei  $\Delta\sigma/2 = 150$  MPa abgebildet.



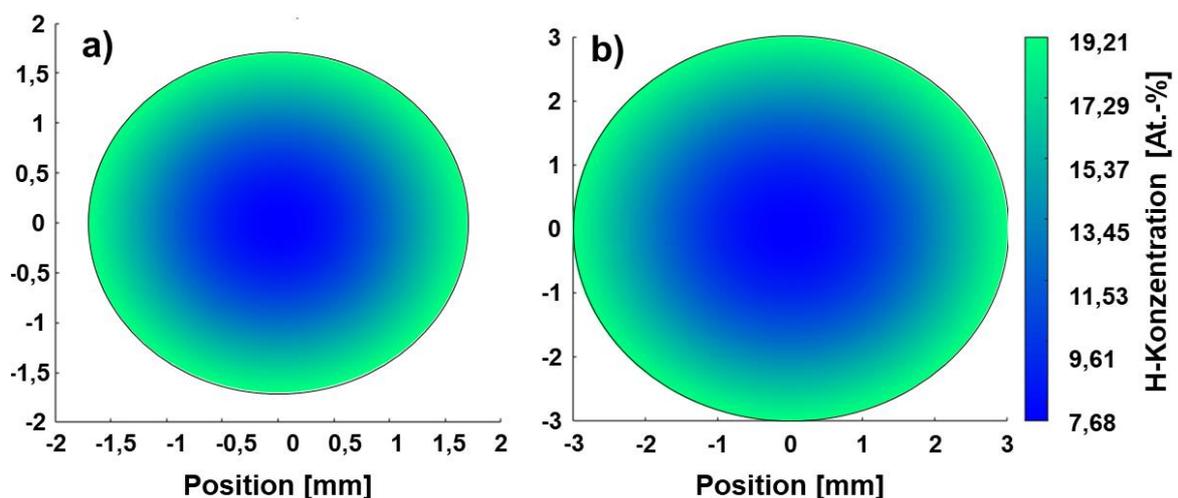
**Bild 4-20:** *In situ* ermittelte Rissdichte der thermohydrogen behandelten Miniaturproben (Pfad A und B ohne Auslagerung) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für Spannungsamplituden von 100 MPa (a) und 150 MPa (c) und lichtmikroskopische Aufnahmen der Pfad A-Probe (b) und der Pfad B-Probe (d) nach verschiedenen Zyklen bei einer Beanspruchung von 150 MPa

In **Bild 4-20 a)** und **c)** ist jeweils eine Zunahme der Rissdichte mit steigender Zyklenzahl zu beobachten. Die Ermüdungsschädigung des Pfad A-Zustands ist bei gleicher Zyklenzahl jeweils unterhalb des Niveaus des Pfad B-Zustands. Pfad B weist Ermüdungserscheinungen nach  $N = 500$  (bei  $\Delta\sigma/2 = 100$  MPa) bzw. nach  $N = 400$  (bei  $\Delta\sigma/2 = 150$  MPa) auf, während für den Pfad A-Zustand erste Ermüdungsschädigungen nach  $N = 2000$  (bei

$\Delta\sigma/2 = 100$  MPa) bzw. nach  $N = 800$  (bei  $\Delta\sigma/2 = 150$  MPa) erscheinen. Weiterhin zeigt die Untersuchung, dass die Rissdichte besonders für Pfad B bei  $N > 3 \cdot 10^4$  (100 MPa) bzw.  $N > 2 \cdot 10^4$  (150 MPa) sprunghaft ansteigt. Diese Beobachtung weist auf einen für Pfad A deutlich später ( $N > 9 \cdot 10^4$  bei 100 MPa bzw.  $N > 1 \cdot 10^5$  bei 150 MPa) einsetzenden Übergang vom Wachstum kurzer auf das langer Risse hin. Mit zunehmender Spannung erfolgt der Übergang bei geringeren Zyklenzahlen. Für die Pfad B-Probe stagniert die Rissdichte (**Bild 4-20 a**) im Bereich von  $1000 < N < 20000$ . Dies kann auf eine den Rissfortschritt hemmende Ausscheidung im Risspfad hinweisen. Aufgrund des im Vergleich zu Pfad B höheren Widerstands gegen Kurzrisswachstum (Rissinitiierung um die Faktoren 2 (100 MPa) – 4 (150 MPa); Übergang kurzer zu langer Ermüdungsriss: Faktor 3 (100 MPa) – 5) (150 MPa)) wird für ein *THT* nach Pfad A eine höhere Lebensdauer im Schwingfestigkeitsversuch im Kurzzeit- und Zeitfestigkeitsbereich erwartet.

- Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile der Zug- und Ermüdungsproben

Aufbauend auf den Ergebnissen der Charakterisierung des Verhaltens kurzer Ermüdungsriss erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der Zug- und Schwingfestigkeitsversuche. Die mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung der zur Evaluation der mechanischen Eigenschaften verwendeten Probengeometrien werden in **Bild 4-21 a) – b)** dargestellt.



**Bild 4-21:** Mittels FEM abgeschätzte 2-D-Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung der Ermüdungs- (a) und der Zugproben (b)

Die Zugproben (**Bild 4-21 a**) und Ermüdungsproben (**Bild 4-21 b**) wurden nach Pfad A beladen. Die hier dargestellten Wasserstoffkonzentrationsprofile sind mit denen aus **Bild**

4-14 vergleichbar. **Tabelle 4-9** fasst die verwendeten und ermittelten Prozessparameter zusammen.

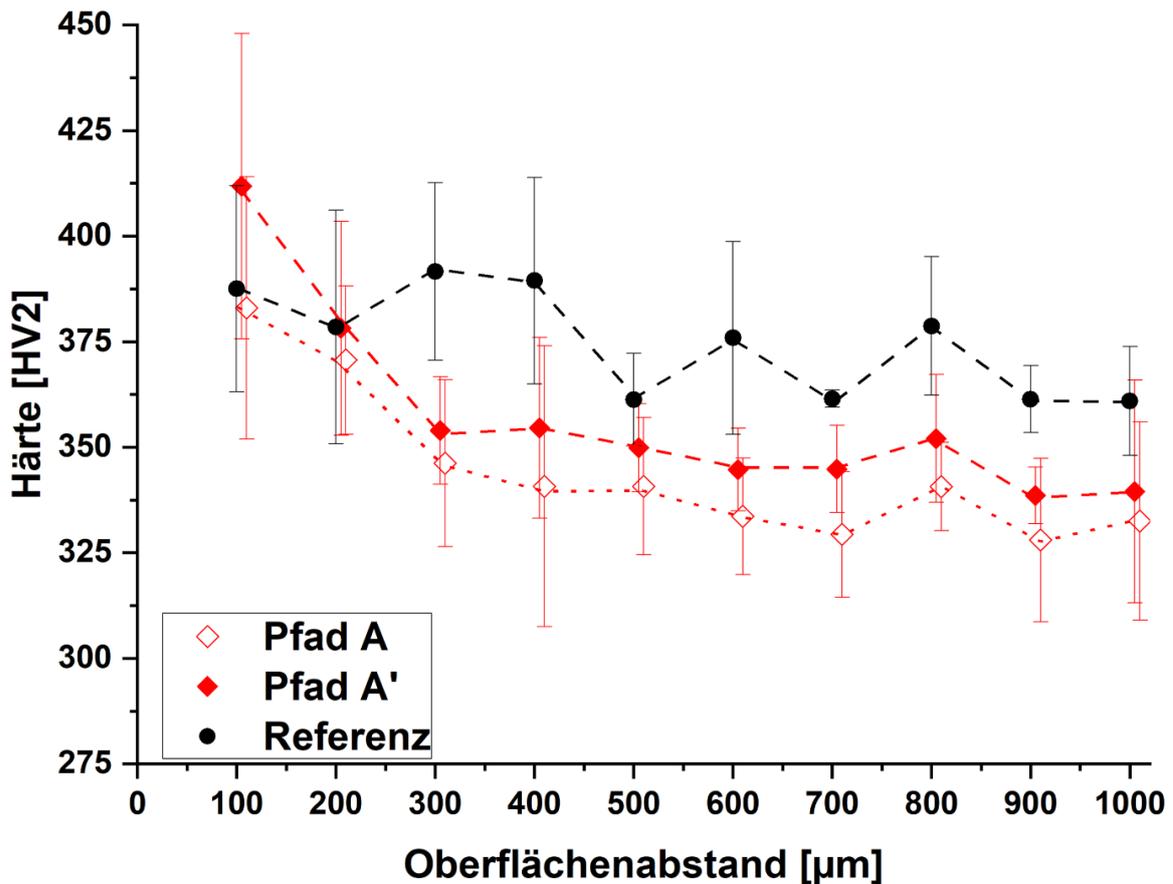
**Tabelle 4-9:** Verwendete und berechnete Parameter der thermohydrogenen Behandlung an den zur Evaluation der mechanischen Eigenschaften verwendeten Probengeometrien

Probe	Wasserstoffbeladung				Wasserstoffentgasung			
	$t_H$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>H</sub>	$t_E$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>E</sub>
<b>Ermüdung</b>	4	15,4	230	17,8	6	0,2		43,0
<b>Zug</b>	9	15,3	230	13,8	8	0,2		26,8

Die OFK<sub>E</sub>'s für die Zug- und Ermüdungsproben (**Tabelle 4-9**) liegen um den Faktor zwei höher als die beiden OFK<sub>H</sub>'s, während sie für die Miniaturprobe (**Tabelle 4-8**) in der gleichen Größenordnung liegen. Diese Beobachtung bestätigt die bereits früher geäußerte Vermutung des großen Einflusses des Oberflächenbehandlungsprozesses (**Tabelle 4-6** und **Tabelle 4-8**). Außerdem erfordert das im Vergleich zu den Miniaturproben größere Volumen der Zug- und Ermüdungsproben eine längere Entgasungsdauer bis zur vollständigen Freisetzung des Wasserstoffs.

- Gemessene Härteverläufe nach Übertragung auf Ermüdungsproben

In **Bild 4-22** sind die Härteverläufe der im Zug- und Ermüdungsversuch evaluierten *THT*-Zustände abgebildet.



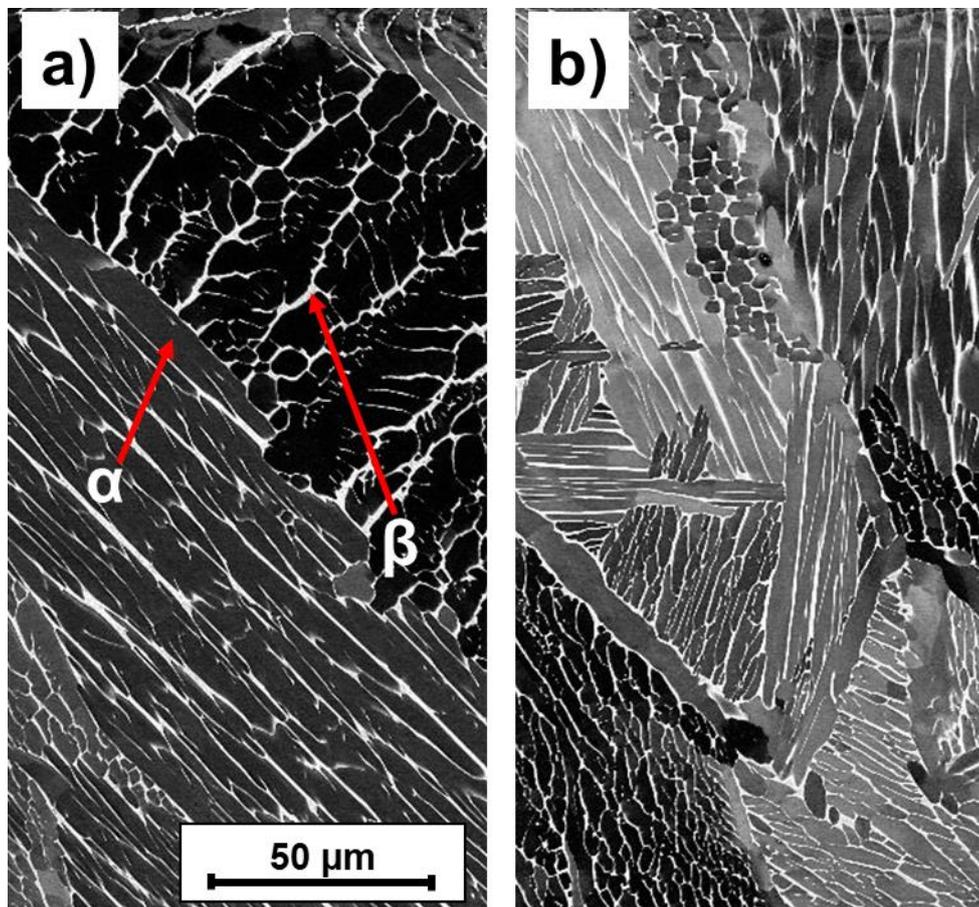
**Bild 4-22:** Vergleich der an den Ermüdungsproben gemessenen Härteverläufe für nach Pfad A thermohydrogen behandeltes Ti-6Al-4V (ausgehend vom lamellaren Lösungsglühzustand) vor (Pfad A) und nach (Pfad A') Auslagerung mit dem Referenzzustand

Die Ergebnisse der Härtemessungen (**Bild 4-22**) weisen die höchste Härte in Randnähe für den ausgelagerten Pfad A-Zustand (Pfad A': 412 HV2; Referenz: 388 HV2; Pfad A: 383 HV2) und im Kern für die Referenzprobe (Pfad A': 340 HV2; Referenz: 361 HV2; Pfad A: 332 HV2) nach. Im Verlauf von Pfad A' liegt die Härte konstant leicht über der von Pfad A, während die Referenz eine homogene Zunahme der Festigkeit über den gesamten Querschnitt aufweist. Dies geht mit einer Verringerung der Duktilität und einer Reduzierung des Widerstands gegen Rissausbreitung einher. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass *THT* inklusive Auslagerung ein duktiles, weniger ausscheidungsgehärtetes und lamellares Gefüge ab einem Oberflächenabstand von  $\geq 200 \mu\text{m}$  nach der Wasserstoffentgasung beibehält.

Die hier dargestellten Ergebnisse liegen in einer Größenordnung mit den Härteverläufen nach Wasserstoffbeladung und -entgasung (**Bild 4-15**). Diese Beobachtung unterstreicht die Übertragbarkeit des Prozesses auf andere Geometrien.

- BSE-Gefügebilder

**Bild 4-23** a) und b) stellen die Gefügebilder des Referenz- und des ausgelagerten Pfad A'-Zustands der Ermüdungsproben dar.



**Bild 4-23:** BSE-REM-Gefügebilder nach der Referenzwärmebehandlungsrouten (a) und nach *THT* gemäß Pfad A' (b)

Die Gefügebilder des Referenzzustandes (**Bild 4-23 a)**) und des Pfad A'-Zustandes (**Bild 4-23 b)**) zeigen wie in **Bild 4-16** jeweils ein zweiphasiges ( $\alpha+\beta$ )–Gefüge. Während das Pfad A'-Gefüge teilweise globulare Bereiche aufweist, kann das Referenzgefüge als homogen lamellar beschrieben werden. **Tabelle 4-10** fasst die quantitativen Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen an den Ermüdungsproben zusammen. Das Gefügebild des Zustands Pfad A ist in **Bild 4-16** dargestellt.

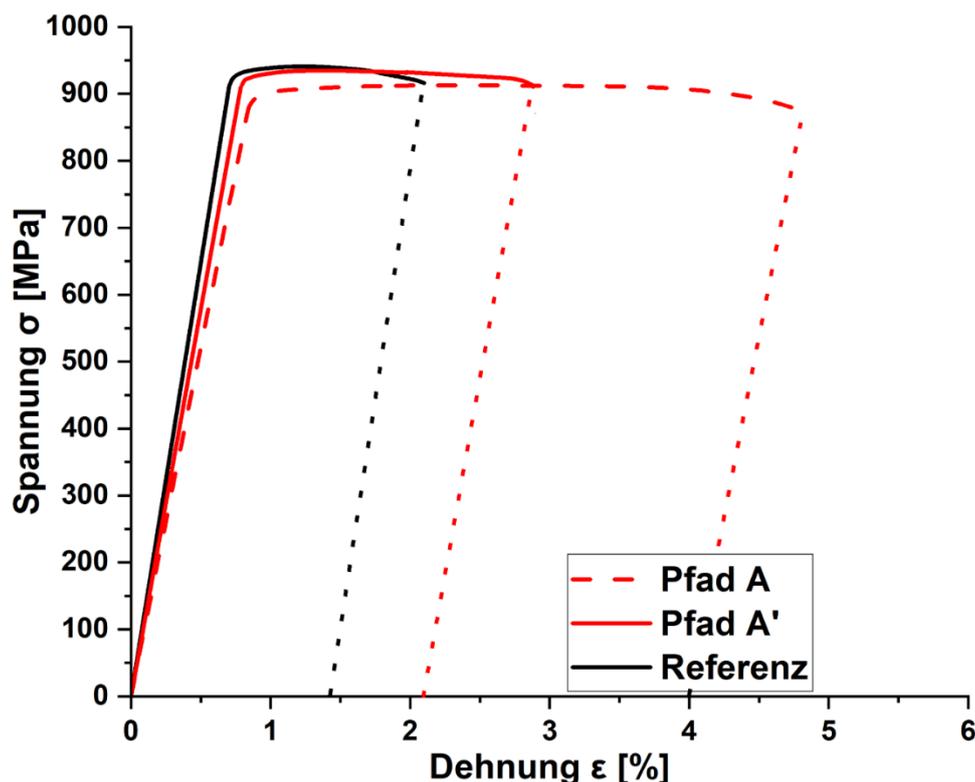
**Tabelle 4-10:** Metallographische Kennwerte des Gefüges nach *THT*, *THT* inklusive Auslagerung und Referenzwärmebehandlung

Gefüge- zustand	$\alpha$ -Lamellenpaketbreite [ $\mu\text{m}$ ]		$\alpha$ -Lamellenbreite [ $\mu\text{m}$ ]	
	Oberflächennah	Zentrum	Oberflächennah	Zentrum
<b>Pfad A</b>	263 $\pm$ 147	324 $\pm$ 183	26 $\pm$ 12	27 $\pm$ 20
<b>Pfad A'</b>	179 $\pm$ 99	350 $\pm$ 140	15 $\pm$ 8	21 $\pm$ 10
<b>Referenz</b>	460 $\pm$ 190		24 $\pm$ 14	

Nach **Tabelle 4-10** nehmen die gemittelte  $\alpha$ -Lamellenbreite und die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite des Pfad A'-Zustands mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche um 29 % respektive 49 % ab und sind um 24 – 61 % bzw. 13 – 38 % niedriger als beim homogenen Referenzgefüge. Der in **Bild 4-16** beobachtete Gefügegradient für Pfad A wurde durch die Auslagerung nicht signifikant verändert und weist eine um 8 – 13 % größere  $\alpha$ -Lamellenbreite und eine um 30 – 43 % geringere  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite als der Referenzzustand auf. Die größere  $\alpha$ -Lamellenbreite war nicht erwartet worden. Da die Streuung der Ergebnisse groß ausfällt, ist dieser Unterschied aber nicht signifikant. Er kann einen Hinweis darauf geben, dass eine Auslagerung einen größeren Einfluss auf die  $\alpha$ -Lamellenbreite hat als *THT* ohne Auslagerung. Die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite hingegen scheint eher durch *THT* als durch die Auslagerung eines konventionell behandelten Gefüges reduziert zu werden.

- Spannungs-Dehnungs-Diagramme

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus dem Zugversuch für die *THT*-Zustände gemäß *THT* nach Pfad A (*THT* (Pfad A)) und *THT* nach Pfad A inklusive Auslagerung (*THT*+Auslagerung, Pfad A') sowie für den Referenzzustand sind in **Bild 4-24** dargestellt.



**Bild 4-24:** Jeweils für eine Probe je Zustand exemplarisches Verhalten von Ti-6Al-4V im Zugversuch nach thermohydrogener Behandlung nach Pfad A (ausgehend vom lamellaren Lösungsglühzustand) mit Auslagerung (Pfad A') und ohne Auslagerung (Pfad A) im Vergleich zum Referenzzustand

Die Ergebnisse des Zugversuchs zeigen drei  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurven ohne ausgeprägte Streckgrenze (Bild 4-24). Tabelle 4-11 fasst die Kennwerte zusammen, die aus den  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Diagrammen abgeleitet werden können.

**Tabelle 4-11:** In Zugversuchen ermittelte mechanische Eigenschaften der drei Gefügestände (gemittelt aus 3 Versuchen pro Zustand)

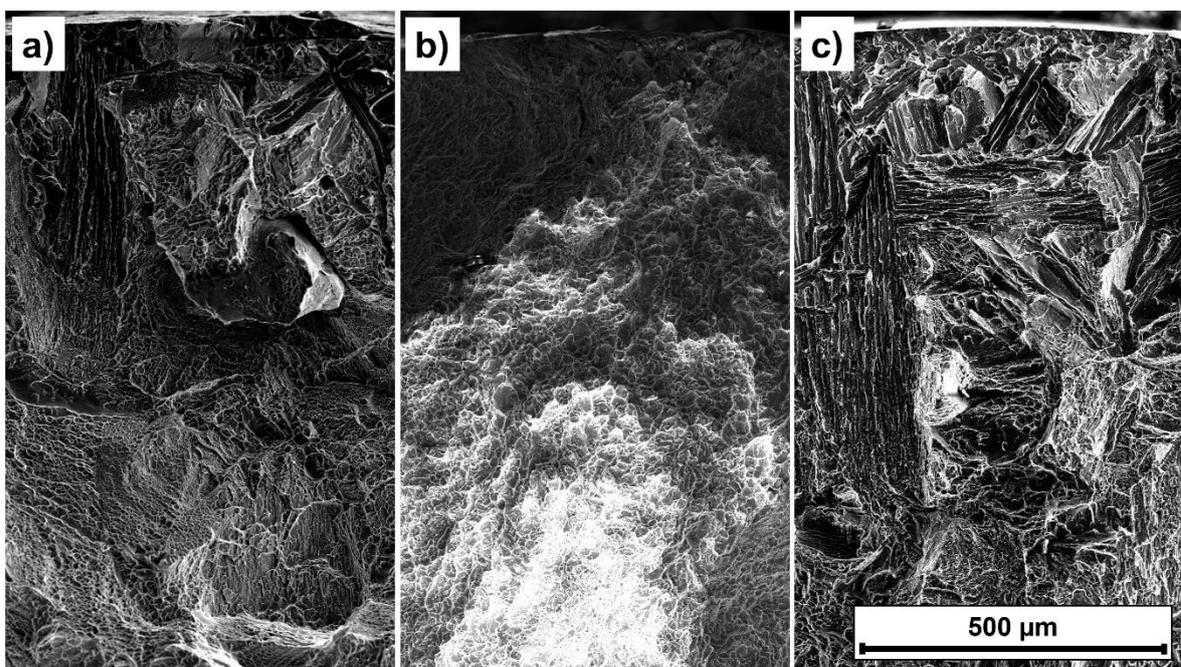
Gefügestand	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Bruchdehnung $A_5$ [%]
Pfad A	$111 \pm 5$	$908 \pm 20$	$875 \pm 5$	$7,6 \pm 3,6$
Pfad A'	$123 \pm 4$	$913 \pm 9$	$883 \pm 18$	$1,8 \pm 0,2$
Referenz	$125 \pm 2$	$910 \pm 12$	$896 \pm 14$	$1,5 \pm 0,4$

Im Vergleich zu Pfad A weist Pfad A' einen Anstieg des E-Moduls um 10 – 11 % auf (Tabelle 4-11). Eine Veränderung des E-Moduls durch *THT* wurde auch in Ref. [4] festgestellt und kann auf eine mit der Auslagerung einhergehenden Veränderung des Volumenanteils der  $\beta$ -Phase und der chemischen Zusammensetzung der Matrix sowie auf die Ausscheidung der  $\alpha_s$ -Phase zurückgeführt werden, welche in Summe die Steifigkeit

erhöhen. Die Zugfestigkeit und die Streckgrenze sind um 0,6 % bzw. 1,0 % erhöht, wohingegen die Bruchdehnung um 76 % reduziert ist. Da die Auslagerung den Volumenbruchteil der festigkeitssteigernden Ausscheidungen und die Festigkeit auf Kosten der Duktilität erhöhen sollte, war dies zu erwarten. Im Vergleich des Pfad A'-Zustandes mit der Referenz werden keine signifikanten Unterschiede bezüglich E-Modul,  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$  und  $A_5$  festgestellt. Demnach verbessert die hier erfolgte Gefügegradierung mittels *THT* die anwendungsrelevanten mechanischen Eigenschaften unter statischer Beanspruchung nicht signifikant. Daher scheint es, als habe die Auslagerung einen größeren Einfluss auf  $R_m$  und  $R_{p0,2}$  als der *THT*-Prozess selbst.

- Bruchflächenanalyse (Zugversuche)

In **Bild 4-25** sind die Bruchflächen der Zugproben der drei untersuchten Zustände gegenübergestellt.

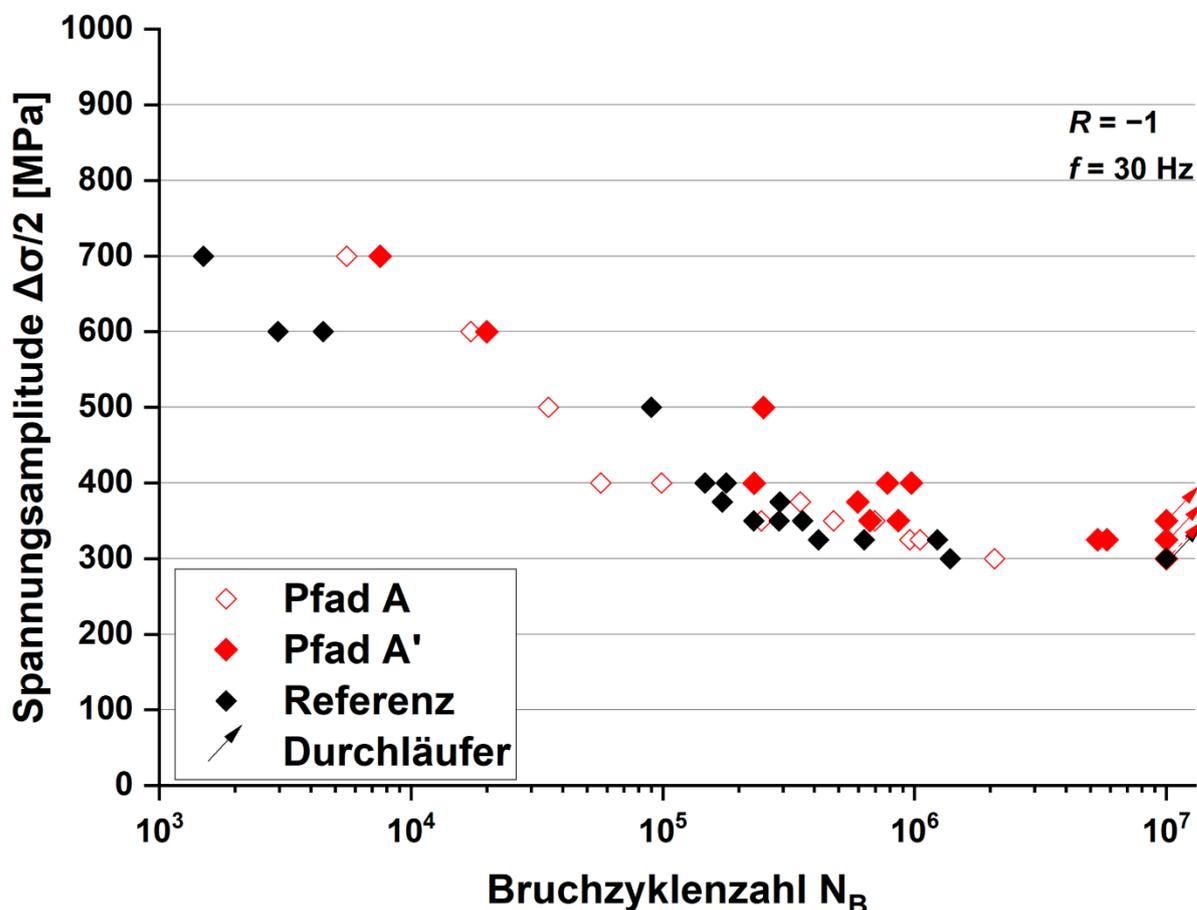


**Bild 4-25:** Vergleich der Bruchflächen nach dem Zugversuch für den Referenz- (a)), den Pfad A- (b)) und den Pfad A'-Zustand (c)) der konventionell gefertigten Ti-6Al-4V-Proben

In den Bruchflächen des Referenz- (**Bild 4-25 a**)) und des Pfad A'-Zustands (**Bild 4-25 c**)) dominiert interkristalliner Rissfortschritt. Die Bruchfläche der Pfad A-Probe (**Bild 4-25 b**)) weist auf einen duktilen Gewaltbruch mit duktilen Bruchflächenanteilen hin. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Auslagerung im Rahmen des *THT*-Prozesses und der Referenzwärmebehandlung einen größeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat als die thermohydrogene Behandlung selbst.

- Wöhlerlinien

Die aus dem Schwingfestigkeitsversuch ermittelten Ermüdungslebensdauerdaten sind in **Bild 4-26** dargestellt.



**Bild 4-26:** Ermüdungslebensdauerdaten aus den zyklischen Verformungsversuchen des jeweiligen thermohydrogenen Behandlungs- und des Referenzzustands bei  $R = -1$

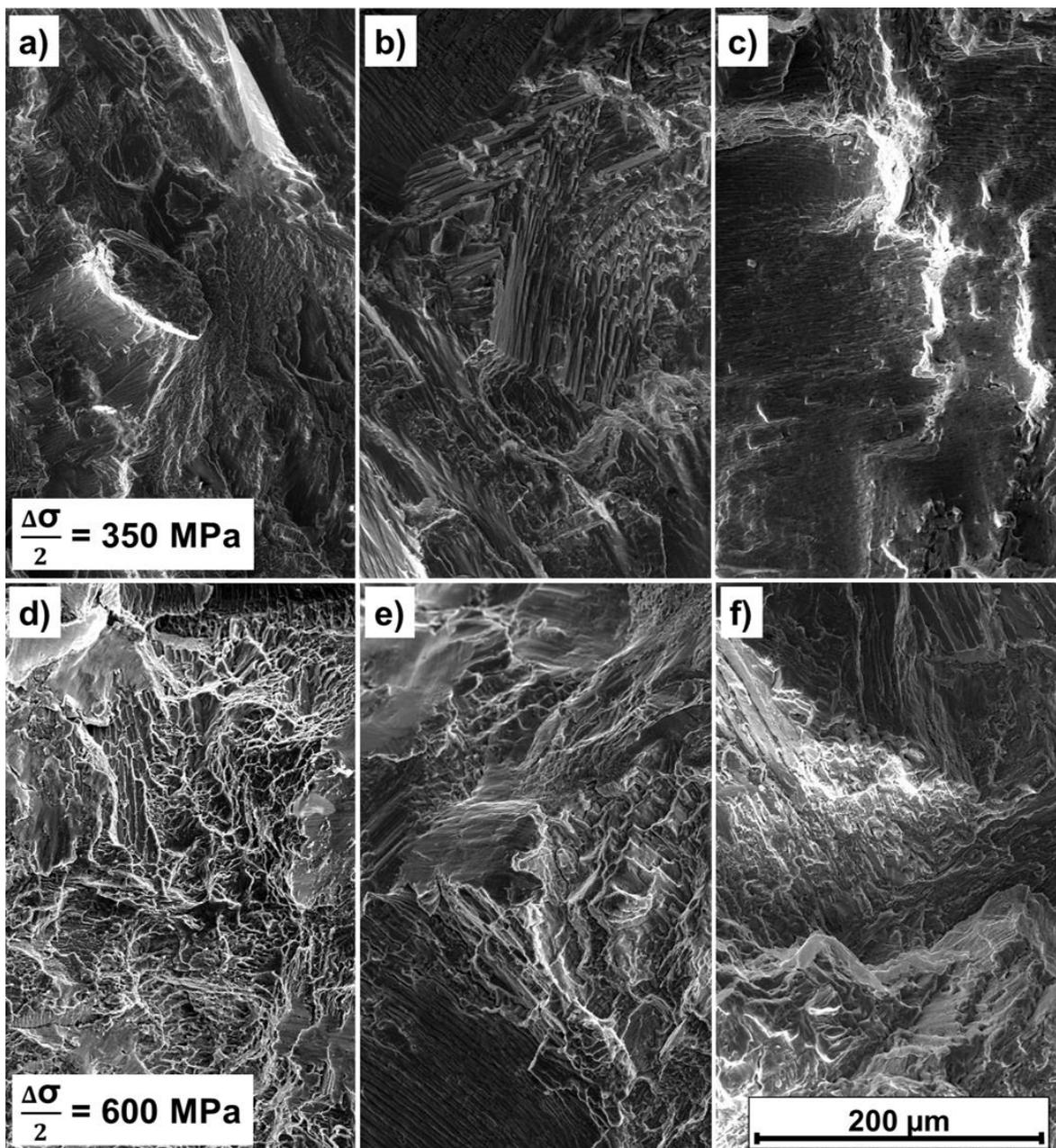
Für alle untersuchten Spannungsamplituden weist der Pfad A'-Zustand im Mittel eine im Vergleich zu den anderen Zuständen höhere Lebensdauer (i. Vgl. zum Referenzzustand  $315 \% \pm 163 \%$ ; i. Vgl. zum *THT*-Pfad A-Zustand  $325 \% \pm 326 \%$ ) auf (**Bild 4-26**). Im Bereich von 300 MPa bis 500 MPa ( $N_B > 3 \cdot 10^4$ ) ruft die Auslagerung des *THT*-Zustandes eine Zunahme der Lebensdauer im Vergleich zur Referenz von  $280 \% \pm 177 \%$  und im Vergleich zum Pfad A-Zustand um  $424 \% \pm 318 \%$  hervor. Diese Beobachtung führt zu der Vermutung, dass die Auslagerung die Phase der Rissbildung verlangsamt, welche die Lebensdauer im HCF-Bereich bestimmt. Als möglicher Grund kann ein erhöhter Volumenbruchteil der  $\alpha_S$ -Phase im Randbereich und eine damit einhergehende Randschichtverfestigung genannt werden. Die Ermüdungsfestigkeit ist im Kurzzeitfestigkeitsbereich für Pfad A bei  $N_B = 10^4$  Zyklen um 10 % für Pfad A und 17 % für Pfad A' höher als für die Referenz. Im

Zeitfestigkeitsbereich erhöht *THT* die Ermüdungsfestigkeit um 4 % für Pfad A und 17 % für Pfad A' bei  $N_B = 10^6$  Zyklen. Die Grenzlastspielzahl  $N_G$  von  $10^7$  für Pfad A'-Proben wird bei einer maximalen Spannungsamplitude von 350 MPa, für Referenz- und Pfad A-Proben bei maximal 300 MPa erreicht und liegt für Pfad A' somit um 17 % höher. Im Vergleich zu einer vorangegangenen Studie von *Hines* [211] ist die maximale Spannungsamplitude, bei der die Grenzlastspielzahl  $N_G$  von  $10^7$  von einer Probe überschritten wird, um 42 % geringer. Dies kann damit begründet werden, dass die  $\alpha$ -Lamellenbreite (15 – 24  $\mu\text{m}$  statt 3 – 6  $\mu\text{m}$ ) und  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite (350 – 460  $\mu\text{m}$  i. Vgl. zu 100  $\mu\text{m}$ ) der hier untersuchten Gefügestände größer ist als die der in der Studie von *Hines* [211] untersuchten Gefügestände.

Im Kurzzeit- ( $N_B < 5 \cdot 10^4$ : Faktor 5) und Zeitfestigkeitsbereich ( $5 \cdot 10^4 < N_B < 10^7$ : Faktor 3 – 6) weist der Pfad A'-Zustand eine höhere Lebensdauer auf als der Referenzzustand. Diese Beobachtungen können darauf schließen lassen, dass die Ermüdungsrissausbreitung als der vorherrschende Mechanismus bei der Schädigungsentwicklung im Kurzzeitfestigkeitsbereich infolge der *THT*-induzierten Gefügegradierung stärker gehemmt wird als durch die Referenzwärmebehandlung. Dies kann durch eine stärkere Festigkeitssteigerung des Randbereichs des Pfad A'-Zustandes erfolgt sein, welche die im Dauerfestigkeitsbereich lebensdauerbestimmende Phase der Rissinitiierung stärker verlangsamen kann. Dies kann auf eine im Vergleich zur Referenzmikrostruktur geringere  $\alpha$ -Lamellenbreite der Pfad A'-Probe zurückgeführt werden (siehe **Bild 4-23 und Tabelle 4-10**). Ein weiterer möglicher Grund dafür kann in einem erhöhten  $\alpha_S$ -Ausscheidungsdruck bestehen, der zu einer stärkeren Ausscheidungshärtung des Randbereichs führt [4]. *THT* scheint das duktile, weniger ausscheidungsgehärtete und lamellare Gefüge, welches bereits nach der Wasserstoffentgasung vorlag, im Probenkern zu erhalten. Im Gegensatz dazu erfährt die Referenz eine homogen über den Querschnitt verteilte Festigkeitssteigerung, die mit einer Reduktion der Duktilität und des Widerstands gegen Rissausbreitung einhergeht.

- Bruchflächenanalyse der Ermüdungsproben

In **Bild 4-27** sind die Bruchflächen der Ermüdungsversuche der drei untersuchten Zustände gegenübergestellt.

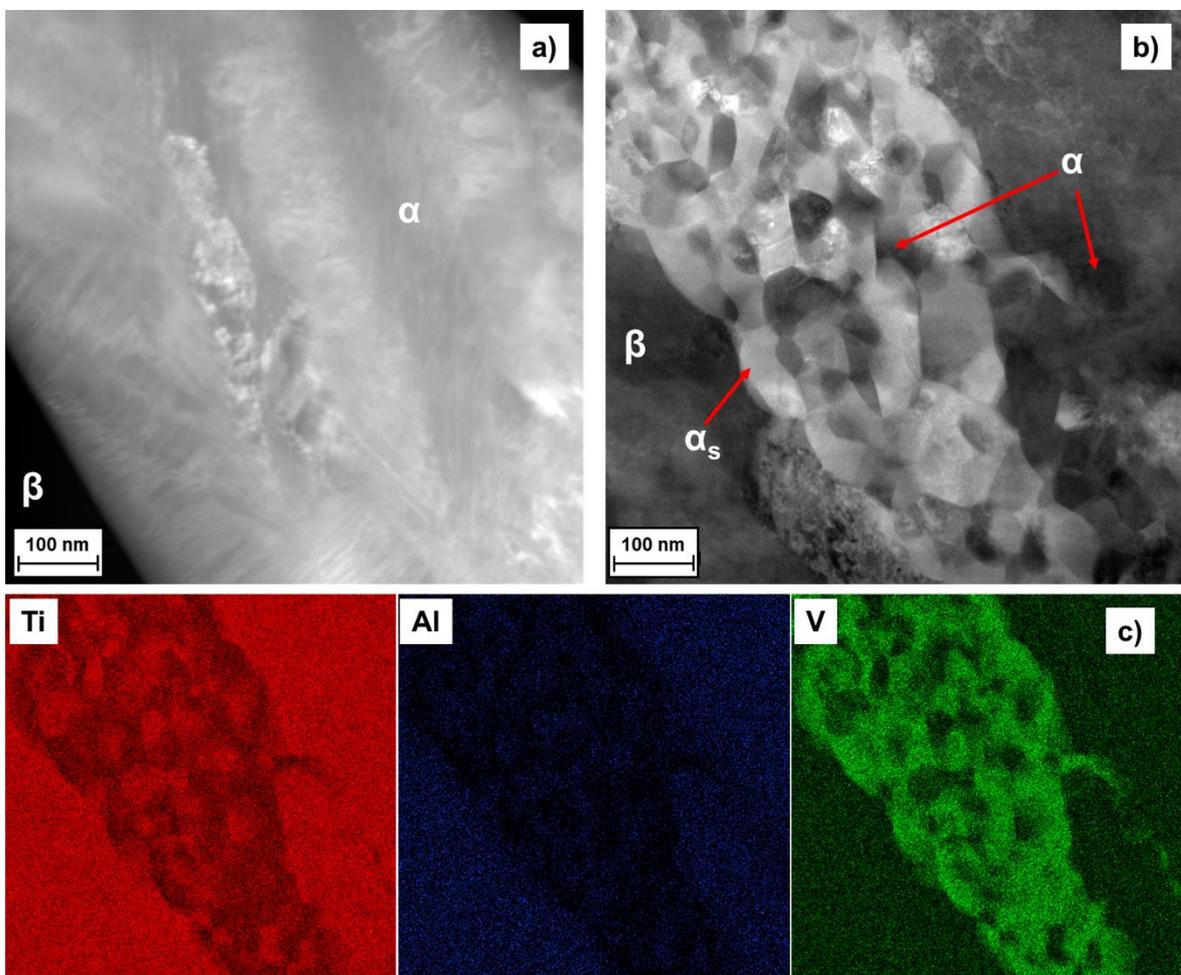


**Bild 4-27:** Vergleich der Bruchflächen nach dem Schwingfestigkeitsversuch bei 350 MPa (a) – c)) und 600 MPa (d) – f)) für den Referenz- (a) und d)) den Pfad A- (b) und e)) und den Pfad A'-Zustand (c) und f)) der konventionellen Ti–6Al–4V-Proben

Die Bruchflächen des Referenz- (**Bild 4-27 a)** und **d)**) und des Pfad A'-Zustands (**Bild 4-27 c)** und **f)**) sind sich sehr ähnlich und weisen Dimpel und den Gewaltbruch auf, während die Bruchfläche des Zustands der Pfad A-Probe (**Bild 4-27 b)** und **e)**) den Übergang zur Restbruchfläche mit interkristallinem Gewaltbruch zeigt. Dort finden sich auch Bereiche (**Bild 4-27 b)**: oben links, **Bild 4-27 e)**: unten links) mit einer feinstrukturierten Ermüdungsbruchfläche zu beobachten. Die Rissinitiierung erfolgt generell an der Probenoberfläche.

- Gefügeuntersuchungen der ermüdungsfestigkeitssteigernden Mechanismen mittels TEM

Eine XRD-Analyse konnte die vorhandenen Phasen der im Schwingfestigkeitsversuch untersuchten Zustände (ausgelagerter *THT*- und Referenzzustand) nicht eindeutig unterscheiden (auf die Darstellung des Röntgendiffraktogramm wird daher an dieser Stelle verzichtet). Die Ergebnisse sollten Aufschluss darüber geben, welcher mikrostrukturelle Effekt die Erhöhung der Ermüdungslebensdauer durch *THT* mit Auslagerung (Pfad A') hervorruft. Mittels TEM-Aufnahmen des Randbereichs der Referenz (**Bild 4-28 a**) und des Pfad A'-Zustands (**Bild 4-28 b**) soll dieser Effekt identifiziert werden. In **Bild 4-28 c** wird der STEM-EDX-Kontrast der Elemente Ti, Al und V von **Bild 4-28 b**) dargestellt.



**Bild 4-28:** HAADF-STEM-Aufnahmen (Z-/chemischer Kontrast) der oberflächennahen Region der Referenz (a)) und der Pfad A'-Probe (b)) sowie EDX-Mapping der Aufnahme aus b)

Die Aufnahme des Referenzzustands (**Bild 4-28 a**) und des ausgelagerten *THT*-Zustands (**Bild 4-28 b**) bildet je einen Gefügebereich ab, in dem die  $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase zu sehen

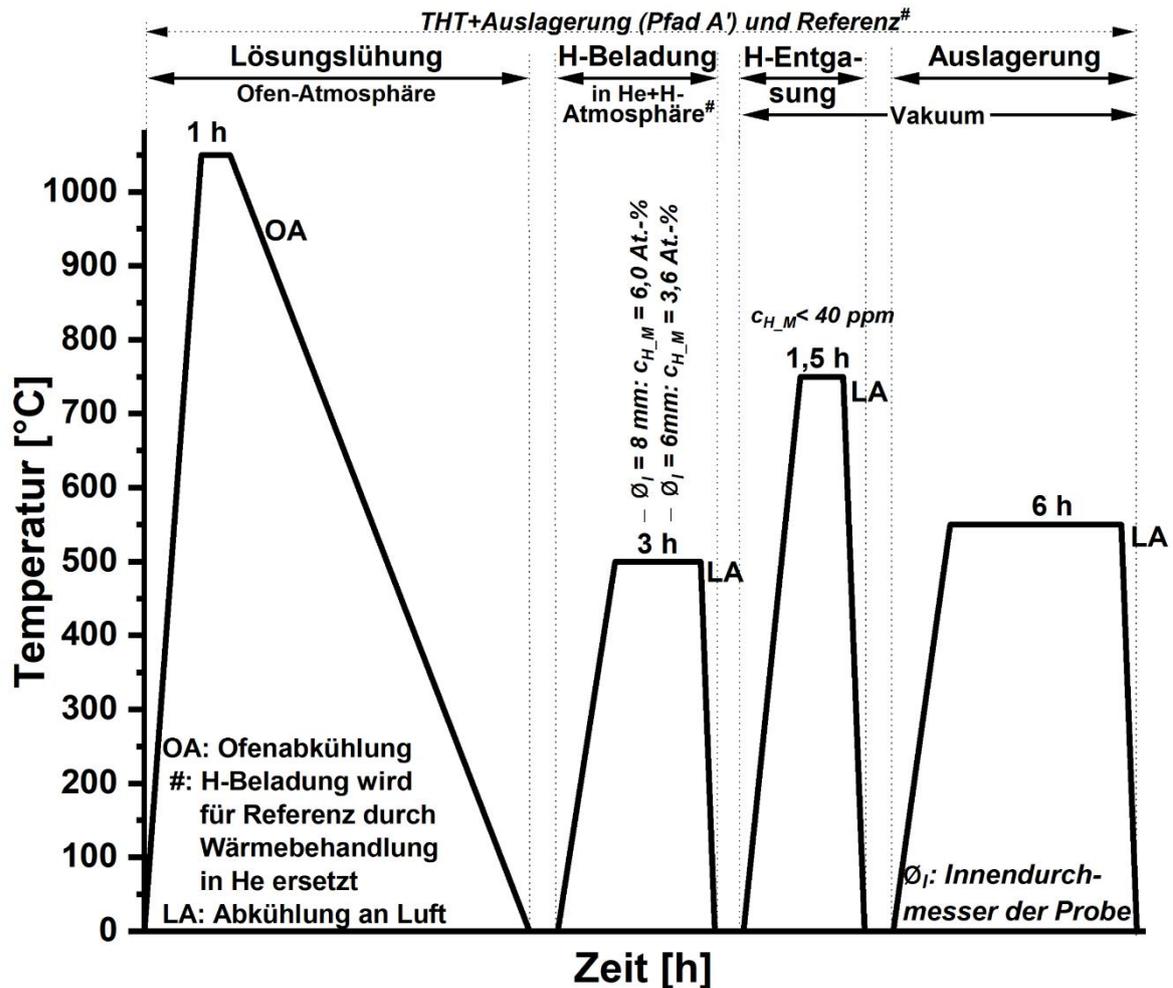
sind. Der  $\alpha$ -Phasenbereich in **Bild 4-28 a)** weist eine homogene Verteilung der Elemente einzelner  $\alpha$ -Partikel mit einem  $\varnothing$  50 nm auf. In **Bild 4-28 b)** ist eine heterogene Elementverteilung der  $\alpha$ -Phasenbereiche zu erkennen. Die Ergebnisse der STEM-EDX-Messungen in **Bild 4-28 c)** bestimmen die chemische Zusammensetzung der in **Bild 4-28 b)** dargestellten  $\alpha$ -Ausscheidungen. Des Weiteren können mit der EDX-Analyse  $\alpha$ -Ausscheidungen mit einer erhöhten V-Konzentration identifiziert werden. Nach Wang und Li [212] deutet dies auf Ausscheidungen der sekundäre  $\alpha(\alpha_s)$ -Phase hin. Peters und Lütjering [213] beobachteten, dass das Vorhandensein von  $\alpha_s$ , das sich nach einer thermomechanischen Behandlung einschließlich einer 8-stündigen Auslagerung bei 580°C gebildet hat, die Ermüdungslebensdauer durch einen erhöhten Widerstand gegen Rissbildung um 50 % erhöht. Die in **Bild 4-28 b)** dargestellten Partikel können somit als möglicher Grund für die Erhöhung der Ermüdungslebensdauer identifiziert werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen von [213] scheint demnach *THT* die für die  $\alpha_s$ -Bildung erforderliche Auslagerungszeit und -temperatur zu reduzieren.

### 4.3.3 Übertragung der *THT*-induzierten Gefügegradierung auf Demonstratorbauteil und additiv gefertigte Proben

Die Evaluation des entwickelten *THT*-Prozesses soll eine industrielle Anwendung bewerben. Daher wird die *THT*-induzierte Gefügegradierung auf einen bauteilverwandten Demonstrator und auf industriell mittels AM gefertigte Proben übertragen und der Einfluss auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften ermittelt.

- **Demonstratorbauteil**

Zunächst werden die Ergebnisse der Übertragung des hier entwickelten *THT*-Prozesses auf ein Demonstratorbauteil dargestellt. Dazu wurde nach dem Vorbild eines Präzisionsrohrs eine Probe mit variabler Wandstärke ( $\varnothing_{\text{außen}} \times l = 10 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{innen}_1} = 8 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{innen}_2} = 6 \text{ mm}$ , Übergang bei Hälfte der Länge) aus dem Rohmaterial gefertigt. In **Bild 4-29** ist die Zeit-Temperatur-Prozessführung für die Demonstratorproben veranschaulicht.

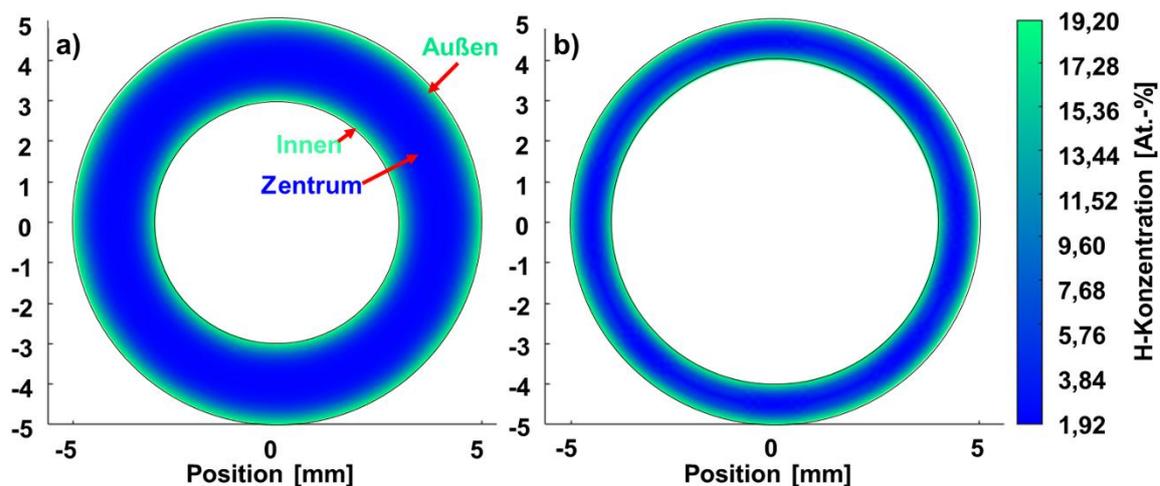


**Bild 4-29:** Temperatur-Zeit-Verlaufsschema zur Erzeugung des *THT*- und des Referenzzustands an Ti-6Al-4V-Demonstratorproben

Analog zu **Bild 4-18** wurden Proben sowohl durch *THT* nach Pfad A' als auch nach der Referenzwärmebehandlung erzeugt, um die resultierenden Gefügeveränderungen und Härteprofile miteinander zu vergleichen. Aufgrund der komplexen Probengeometrie ist die Bewertung der mechanisch-technologischen Eigenschaften auf Härtemessungen begrenzt.

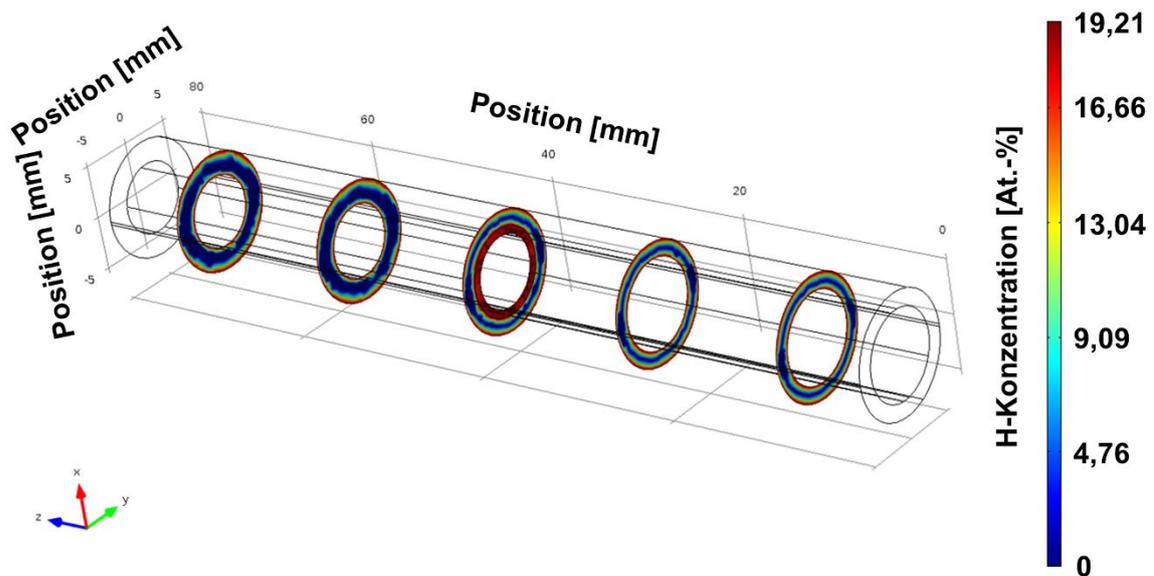
- Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile

In **Bild 4-30** ist das mittels FEM im 2-dimensionalen Raum simulierte Wasserstoffkonzentrationsprofil des Demonstratorbauteils nach Wasserstoffbeladung für beide Rohrquerschnitte dargestellt.



**Bild 4-30:** Mittels FEM abgeschätztes 2-D-Wasserstoffkonzentrationsprofil nach Beladung des Rohres (Demonstrator) an dem Bauteilsegment mit 2 mm (a)  $c_{H_M} = 3,6$  At.-%,  $t_{\text{sim}} = 2$  s) und mit 1 mm (b)  $c_{H_M} = 6,0$  At.-%,  $t_{\text{sim}} = 6$  s) Wanddicke

Nach der Wasserstoffbeladung ist das Innere der Probe (als „Zentrum“ in **Bild 4-30 a**) markiert) für beide Querschnitte (**Bild 4-30 a**) und **b**) halb so stark beladen wie die Randbereiche (mit „Innen“ und „Außen“ in **Bild 4-30 a**) markierte Bereiche). Die zur Bildung von Hydriden erforderliche Wasserstoffkonzentration von 15 At.-% wird in einem Bereich bis  $\sim 500$   $\mu\text{m}$  erreicht. In **Bild 4-31** ist das mittels FEM im 3-dimensionalen Raum durch COMSOL<sup>®</sup> simulierte Wasserstoffkonzentrationsprofil des Demonstratorbauteils nach Wasserstoffbeladung dargestellt.



**Bild 4-31:** Mittels FEM abgeschätztes 3-D-Wasserstoffkonzentrationsprofil nach Beladung des Demonstratorbauteils ( $c_{H\_M} = 3,6$  At.-% im Segment mit 2 mm Wanddicke,  $c_{H\_M} = 6,0$  At.-% im Segment mit 1 mm Wanddicke,  $t_{\text{sim}} = 6$  s)

Das mittels COMSOL<sup>®</sup> ermittelte Wasserstoffkonzentrationsprofil für den dicken Rohrquerschnitt (**Bild 4-31**) entspricht in etwa der mittels MATLAB<sup>®</sup> getätigten Abschätzung. **Tabelle 4-12** fasst die verwendeten Wasserstoffbeladungs- und -entgasungsparameter zusammen, welche basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Wasserstoffbeladungs- und -entgasungsversuchen ausgelegt wurden.

**Tabelle 4-12:** Verwendete und berechnete Parameterwerte der thermohydrogenen Behandlung an den Demonstratorproben

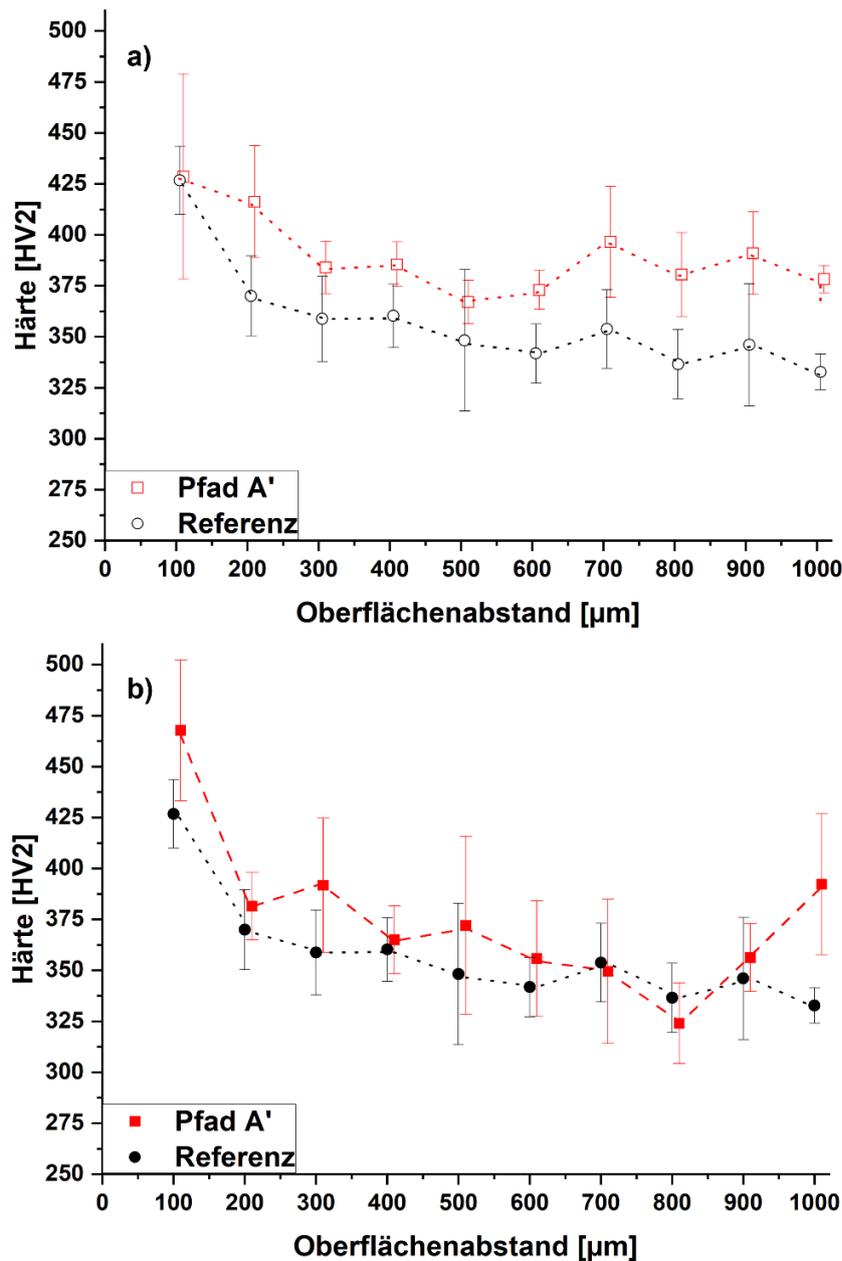
Probe	Wasserstoffbeladung				Wasserstoffentgasung			
	$t_H$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>H</sub>	$t_E$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>E</sub>
	Wandstärke 1 mm/2 mm							
<b>Demonstrator</b>	3	3,6/6,0	160	23,5	3	0,2	220	14,3

Die bei der Wasserstoffbeladung und -entgasung ermittelten OFK (**Tabelle 4-12**) entsprechen der Größenordnung der für die Miniaturproben bestimmten OFK<sub>H</sub> (**Tabelle 4-8**). Dementsprechend konnte auf Basis der Ergebnisse der Wasserstoffentgasungsversuche

an den Ø 5 mm-Proben (**Tabelle 4-6**) die Entgasungsdauer der Demonstratorproben (**Tabelle 4-12**) ausgelegt werden.

- Gemessene Härteverläufe

Die Bewertung der Übertragung des *THT*-induzierten Gefügegradierung erfolgt anhand von experimentell ermittelten Härteprofilen und der Bestimmung der stereologischen Gefügeparameter an BSE-Aufnahmen. Die Durchführung von Dauerschwingversuchen an Rohrproben wurde als nicht zielführend erachtet, da eine Probengeometrie mit Rohrquerschnitt keine zuverlässige Prüfung zulässt. Zunächst werden die gemessenen Härteverläufe gegenübergestellt (**Bild 4-32**).



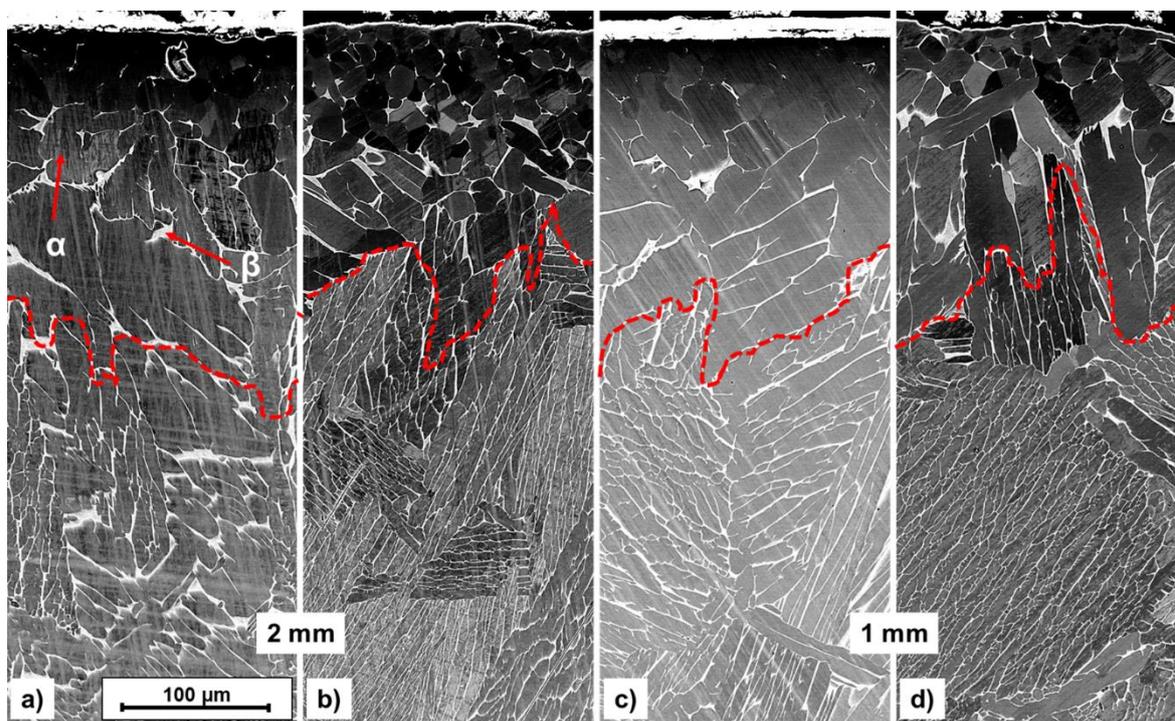
**Bild 4-32:** Vergleich der gemessenen Härteverläufe an 2 mm (a)) und an 1 mm (b)) Wanddicke der nach Pfad A' thermohydrogen behandelten Demonstratorproben mit dem Referenzzustand

Die Ergebnisse der Härtemessungen dokumentieren für den Referenz- und den Pfad A'-Zustand an den Probenseiten (**Bild 4-32 a**), 2 mm und **b**), 1 mm) eine tendenzielle Abnahme der Härte mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche. Der Pfad A'-Zustand des Probenendes mit 2 mm Wanddicke besitzt dabei in allen Messpunkten in Randnähe einen im Schnitt  $5\% \pm 4\%$  höheren Härtewert. Am Probenende mit 1 mm Wanddicke hat der Pfad A'-Zustand in 8 von 10 Messpunkten einen höheren Härtewert als der Referenzzustand vorzuweisen und liegt im Schnitt  $4\% \pm 7\%$  über den Härtewerten von letzterem. Der *THT*-

induzierte Härtesteigerungseffekt ist demnach für das Probenende mit 2 mm Wanddicke größer als für das Probenende mit 1 mm Wanddicke. Die Ergebnisse legen jedoch dennoch die Vermutung nahe, dass *THT* inklusive Auslagerung (Pfad A') einen nach der Lösungsglühbehandlung hervorgerufenen Härtegradienten im Vergleich zum Referenzzustand verstärkt. Die hier dargestellten Härteverläufe liegen in einer Größenordnung mit den Härteverläufen, die an den Ermüdungsproben ermittelt wurden (**Bild 4-22**). Das Ergebnis der Härtemessungen stellt dem Pfad A'-Zustand einen größeren Widerstand gegen Rissbildung und somit eine höhere Ermüdungsfestigkeit (vgl. **Bild 4-26**) in Aussicht.

- BSE-Gefügebilder

Eine Begründung für den *THT*-induzierten Härteanstieg können die Gefügebilder, die in **Bild 4-33** dargestellt sind, liefern.



**Bild 4-33:** BSE-REM-Gefügebilder am äußeren Rand der Demonstratorproben nach der Referenzwärmebehandlung (a) und c)) und nach *THT* gemäß Pfad A' (b) und d)) für beide Wanddicken (a)-b): 2 mm, c)-d): 1 mm)

Die Gefügebilder des Referenzzustandes (**Bild 4-33 a)** und **c)**) und des ausgelagerten *THT*-Zustandes (**Bild 4-33 b)** und **d)**) stellen jeweils ein zweiphasiges ( $\alpha+\beta$ )-Gefüge dar. Das Gefüge beider Zustände weist Bereiche mit globularer Morphologie am Rand auf, wird mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche aber zunehmend lamellar. Die stereologischen

Parameter, die aus **Bild 4-33** an den in **Bild 4-30** als „Innen“, „Zentrum“ und „Außen“ eingezeichneten Positionen ermittelt werden können, sind in **Tabelle 4-13** zusammengefasst.

**Tabelle 4-13:** Metallographische Kennwerte des Gefüges der Demonstratorproben nach *THT* inklusive Auslagerung und nach Referenzwärmebehandlung

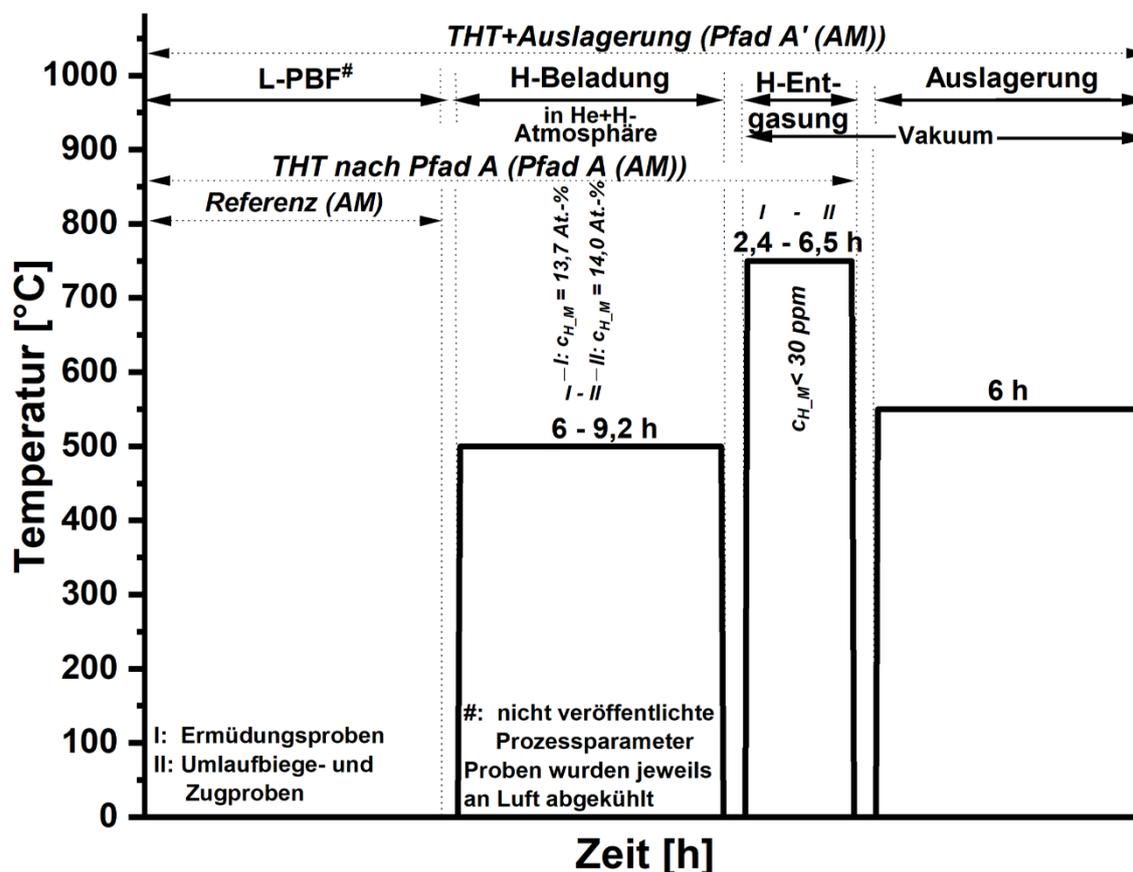
Wand -dicke	Gefüge- zustand	$\alpha$ -Lamellenpaketbreite [ $\mu\text{m}$ ]			$\alpha$ -Lamellenbreite [ $\mu\text{m}$ ]		
		Außen	Zentrum	Innen	Außen	Zentrum	Innen
2 mm	Pfad A'	82 $\pm$ 57	302 $\pm$ 33	106 $\pm$ 32	5 $\pm$ 2	9 $\pm$ 2	5 $\pm$ 1
	Referenz	127 $\pm$ 55	362 $\pm$ 19	203 $\pm$ 85	7 $\pm$ 3	10 $\pm$ 17	9 $\pm$ 7
1 mm	Pfad A'	141 $\pm$ 65	161 $\pm$ 25	110 $\pm$ 72	5 $\pm$ 4	8 $\pm$ 7	4 $\pm$ 2
	Referenz	133 $\pm$ 77	213 $\pm$ 55	101 $\pm$ 40	10 $\pm$ 5	10 $\pm$ 7	6 $\pm$ 3

Nach **Tabelle 4-13** nehmen die gemittelte  $\alpha$ -Lamellenbreiten (5  $\mu\text{m}$  in Randnähe und 8 – 9  $\mu\text{m}$  im Probenzentrum) und die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite (82-141  $\mu\text{m}$  in Randnähe und 161 – 302  $\mu\text{m}$  im Probenzentrum) des Pfad A'-Zustands mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche ab. Die  $\alpha$ -Lamellenbreite (Randnähe: 5 – 10  $\mu\text{m}$ , Zentrum: 8 – 9  $\mu\text{m}$ ) des Referenzzustands ist in Randnähe und im Zentrum nahezu identisch, während die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite im Zentrum um 24 % (2 mm) reduziert bzw. 17 % (1 mm) erhöht und in Randnähe um 19 % erhöht (2 mm) und 6 % (1 mm) reduziert ist. Dies kann die Beobachtungen aus den Härtemessungen (**Bild 4-32**), dass *THT* einen größeren Effekt auf die Probenseite mit 2 mm hat, begründen: *THT* reduziert die  $\alpha$ -Lamellen(paket)breite auf der 2 mm Probenseite, während die  $\alpha$ -Lamellen(paket)breite auf der 1 mm Probenseite keine eindeutige *THT*-induzierte Abnahme erfährt.

Die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite des Referenzzustands ist um 60 % (Zentrum) bis 75 % (Rand) und die  $\alpha$ -Lamellenbreite um 20 % (Zentrum) bis 80 % (Rand) geringer als die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite und die  $\alpha$ -Lamellenbreite der Ermüdungsproben im Referenzzustand (vgl. **Tabelle 4-10**). Dieser Unterschied kann in der (im Vergleich zum Stabquerschnitt der Ermüdungsproben) für den Rohrquerschnitt deutlich höheren Abkühlgeschwindigkeit nach der Lösungsglühbehandlung begründet sein. Dies hätte eine erhöhte  $\alpha$ -Keimbildungsrate und somit ein reduziertes  $\alpha$ -Lamellen(paket)wachstum zur Folge. Der in **Bild 4-16** beobachtete *THT*-induzierte Gefügegradient ist demnach auch für den Demonstrator nachgewiesen und deutet auf eine Erhöhung der Ermüdungseigenschaften nach **Bild 4-26** hin.

- **Additiv gefertigte Proben**

**Bild 4-34** stellt den Temperatur-Zeit-Verlauf zur Erzeugung des *THT*-Zustands an den additiv gefertigten Ti-6Al-4V-Proben schematisch dar. Die in Kapitel 4.3.2 ermittelten Ergebnisse an den Proben aus dem konventionell geschmiedeten Block werden in diesem Unterkapitel als Vergleich für die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen herangezogen.

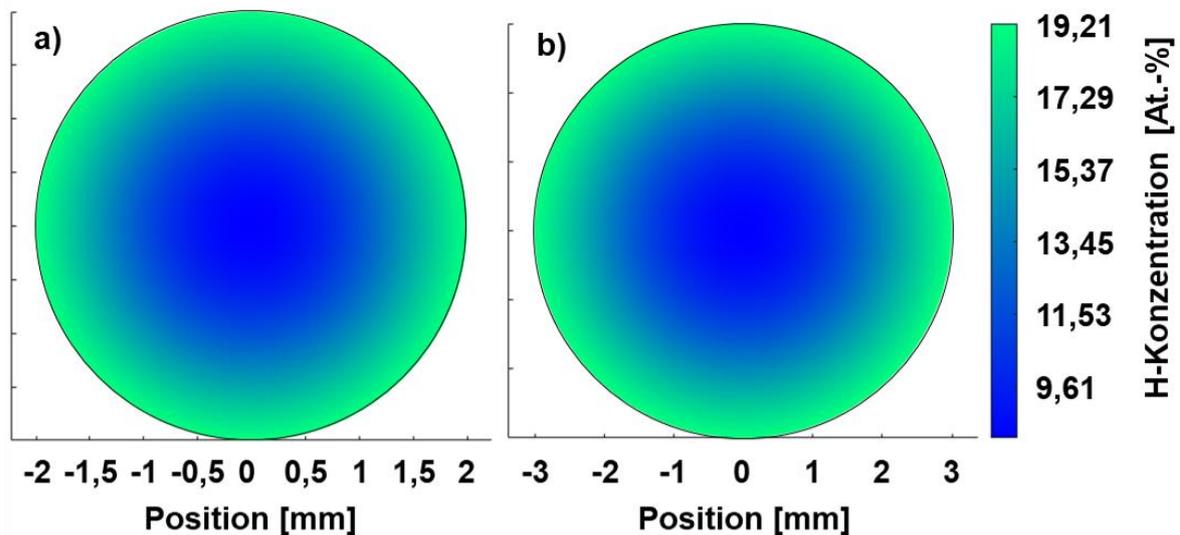


**Bild 4-34:** Temperatur-Zeit-Verlaufsschema zur Erzeugung des *THT*- und des Referenzzustands an den AM Ti-6Al-4V-Proben, verwendet für Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften

Die in **Bild 4-34** dargestellten Parameter für die Auslagerung entsprechen den Parametern, die für die konventionell gefertigten Proben verwendet wurden. Lediglich die Wasserstoffbeladungs- und -entgasungszeit mussten dem Ausgangszustand angepasst werden, um einen vergleichbaren Wasserstoffbeladungszustand zu erzeugen. Der Grund für die Anpassung der Parameter liegt vermutlich in der Oberflächenqualität und der Gefügemorphologie der AM-Proben, die von den konventionellen Proben abweichen.

- Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile

Die mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung der zur Evaluation der mechanischen Eigenschaften verwendeten AM-Probengeometrien sind in **Bild 4-35** veranschaulicht.



**Bild 4-35:** Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung der AM-Ermüdungsproben (a),  $c_{H\_M} = 13,7$  At.-%,  $t_H = 6$  h) und Umlaufbiege-/Zugproben (b),  $c_{H\_M} = 14,0$  At.-%,  $t_H = 9,2$  h)

Laut der mittels FEM abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile weisen die lokalen Wasserstoffkonzentrationen des Randbereichs der Ermüdungs- (**Bild 4-35 a**) und der Umlaufbiege- sowie Zugprobe nach Pfad A (**Bild 4-35 b**) einen Wert von  $c_H = 19,21$  At.-% und eine Eindringtiefe von ca.  $750 \mu\text{m}$  (**Bild 4-35 a**) und  $900 \mu\text{m}$  (**Bild 4-35 b**) auf. Der Kern erreicht für beide Geometrien die Hälfte der Randwasserstoffkonzentration. Die Wasserstoffbeladungsprofile sind nahezu identisch und mit den konventionellen Proben (**Bild 4-21**) vergleichbar. Daher kann die Schlussfolgerung angenommen werden, dass der Prozess auf andere Geometrien. Die Parameter der in **Bild 4-35** dargestellten Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung sind in **Tabelle 4-14** zusammengefasst.

**Tabelle 4-14:** Übersicht der für *THT* verwendeten und berechneten Parameter (AM-Proben)

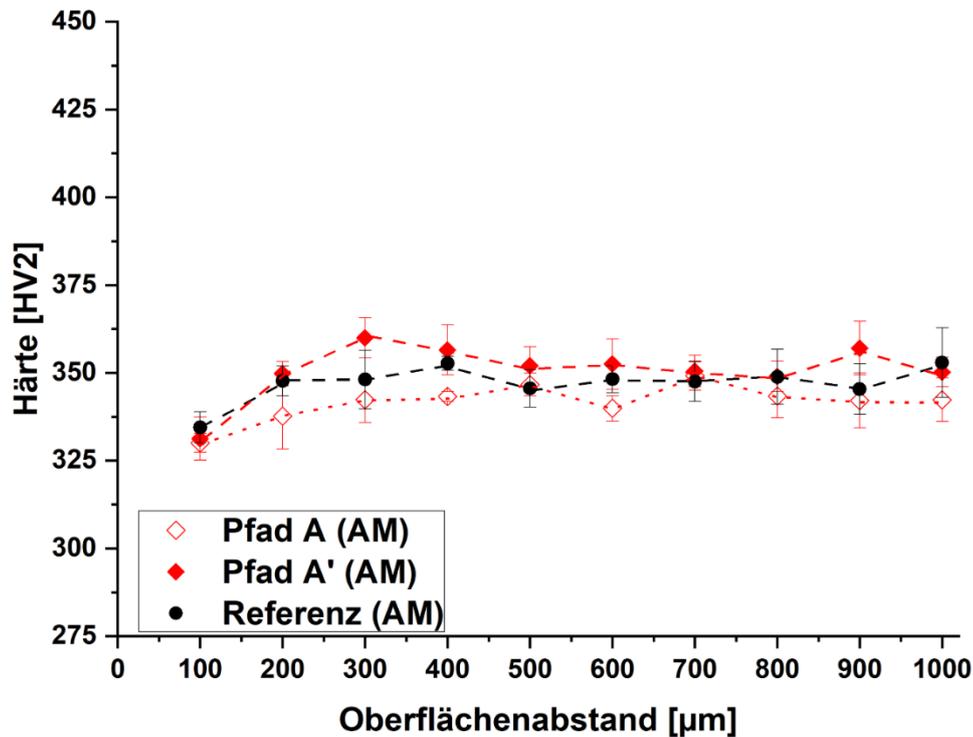
Proben	Wasserstoffbeladung				Wasserstoffentgasung			
	$t_H$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>H</sub>	$t_E$ [h]	$c_{H\_M}$ [At.-%]	$t_i$ [s]	OFK <sub>E</sub>
<b>Ermüdung</b>	6	13,7		16,5	2,4	0,2		
<b>Umlauf/ Zug</b>	9,2	14,0	230	16,8	6,5	0,1	220	17,4

Die gemittelte Wasserstoffkonzentration der Ermüdungsprobe (Zeile 2 in **Tabelle 4-14**) liegt geringfügig unter dem der Umlaufbiege- und Zugprobe (Zeile 3 in **Tabelle 4-14**). Nach der Wasserstoffentgasung beträgt die gemittelte Wasserstoffkonzentration weniger als 0,2 At.-%, womit die Proben nach Ref. [173] als vollständig entgast gelten und einen Wasserstoffgehalt aufweisen, der dem des Lieferzustands entspricht.

Die OFK<sub>H</sub>'s der Wasserstoffbeladung sind für die beiden Probengeometrien nahezu identisch. Für die Wasserstoffentgasung liegen sie in der Größenordnung der beiden OFK<sub>E</sub>Werte der Wasserstoffbeladung. Im Vergleich mit den Parametern des an den konventionellen Proben durchgeführten *THT* (**Tabelle 4-6**) sind lediglich für die OFK der Zug- und Ermüdungsproben signifikante Abweichungen festzustellen. Die Oberfläche der AM-Proben scheint die Wasserstoffabgabe stärker zu beeinträchtigen als bei den konventionellen Proben. Eine mögliche Erklärung kann die geringere Oberflächenrauheit liefern. Die konventionellen Proben weisen, anders als die AM-Proben, im Ausgangszustand vor der Wasserstoffbeladung kleine Oberflächenmulden ( $\varnothing$  20  $\mu\text{m}$ , Tiefe: 5  $\mu\text{m}$ ) auf, welche als Wasserstofffallen fungieren könnten.

- Gemessene Härteverläufe

**Bild 4-36** fasst die Härteverläufe, die an den AM-Ermüdungsproben gemessen wurden, zusammen.



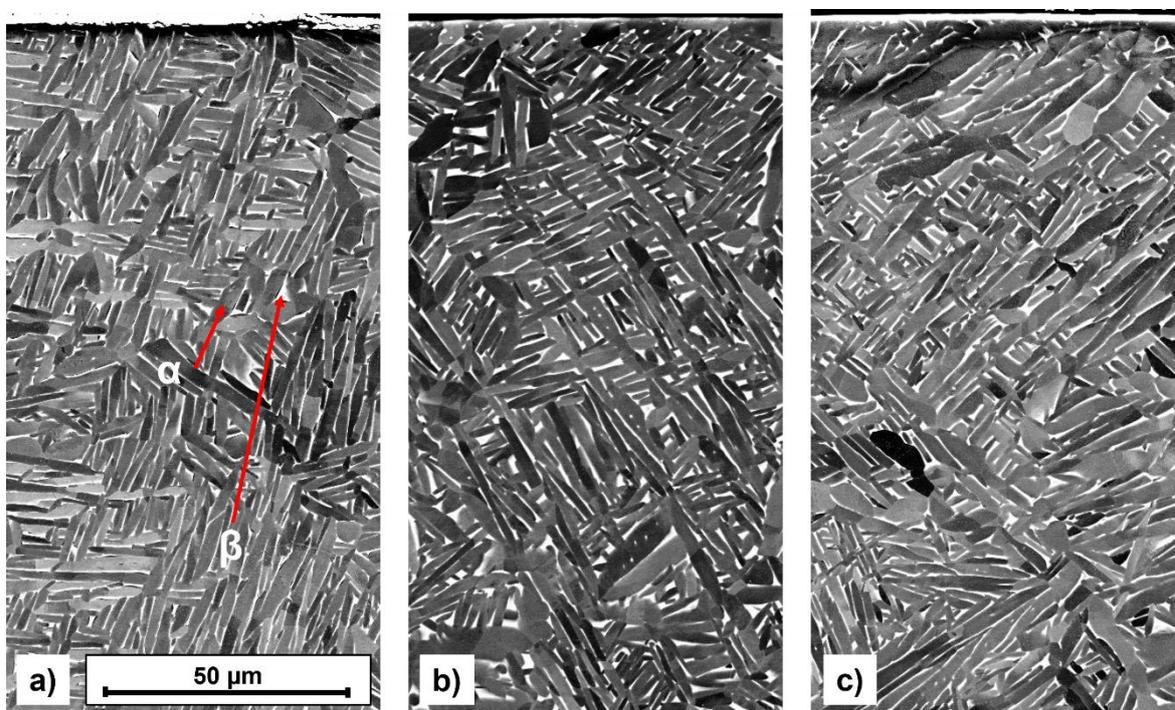
**Bild 4-36:** Vergleich der gemessenen Härteverläufe der thermohydrogen behandelten AM-Proben mit (Pfad A') und ohne Auslagerung (Pfad A) mit dem Referenzzustand der AM-Proben

Die Ergebnisse der Härtemessungen an den AM-Proben (**Bild 4-36**) weisen auf einen über den Abstand zur Oberfläche konstanten Härteverlauf hin. In Randnähe ist für den Referenz- und den Pfad A-Zustand allerdings die geringste Härte zu verzeichnen. Diese Beobachtung entspricht nicht dem gewünschten Härteverlauf, der einen negativen Gradienten aufweisen sollte. Da die Verläufe der drei Zustände nahezu parallel zueinander verlaufen, wird der Ausgangszustand bereits durch einen gegenläufigen Härtegradienten (geringere Härte in Randnähe als im Kern) beschrieben. *THT* ohne Auslagerung hat demnach keinen Einfluss auf den Ausgangszustand der AM-Proben, während die Auslagerung im Anschluss an *THT* an 7 von 10 Messpunkten in einer geringfügig höheren Härte resultiert. Im Vergleich zu **Bild 4-22** fällt auf, dass die Härtewerte der AM-Proben in Randnähe (**Bild 4-36**) für die drei untersuchten Zustände (2 – 24 % im Bereich bis 200 μm Abstand zur Oberfläche) unter den Härtewerten der konventionell gefertigten Proben liegen. Der Referenzzustand der AM-Proben weist über die gesamte Messlänge um 2 – 16 % geringere Härtewerte am identischen Messpunkt (gleicher Abstand zur Oberfläche) auf, während sich

der Pfad A-Zustand der AM-Proben ab 500  $\mu\text{m}$  durch nahezu die identischen Härtewerte auszeichnet. Mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche (ab 300  $\mu\text{m}$ ) sind die Härtewerte der additiv gefertigten Proben des Zustands Pfad A' um 6 – 12 % denen der konventionellen Proben überlegen. Diese Beobachtung kann auf die geringere  $\alpha$ -Lamellenbreite zurückgeführt werden. Darüber hinaus scheint der Einfluss von *THT* auf die lokale Härte durch die Ausgangshärte oder die Ausgangs- $\alpha$ -Lamellenbreite begrenzt zu sein.

- BSE-Gefügebilder

**Bild 4-37** a) bis c) stellt die Gefügebilder des Referenz-, des Pfad A- und des Pfad A'-Zustands der AM-Ermüdungsproben dar.



**Bild 4-37:** Gefügebilder am Probenrand der additiv gefertigten Ti-6Al-4V-Proben im Referenzzustand (a)), nach thermohydrogener Behandlung nach Pfad A ohne (b)) und mit Auslagerung (c))

Die Gefügebilder des Referenzzustandes (**Bild 4-37 a**)) und der *THT*-Zustände nach Pfad A (**Bild 4-37 b**)) und A' (**Bild 4-37 c**)) der AM-Proben stellen, wie die Gefügebilder der konventionellen Proben (**Bild 4-16** und **Bild 4-23**), ein zweiphasiges ( $\alpha+\beta$ )–Gefüge mit lamellarer Ausscheidungsmorphologie dar. Die  $\alpha$ -Lamellen sind jedoch nicht in Paketen angeordnet, sondern statistisch verteilt. **Tabelle 4-15** fasst die quantitativen Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen an den Ermüdungsproben zusammen.

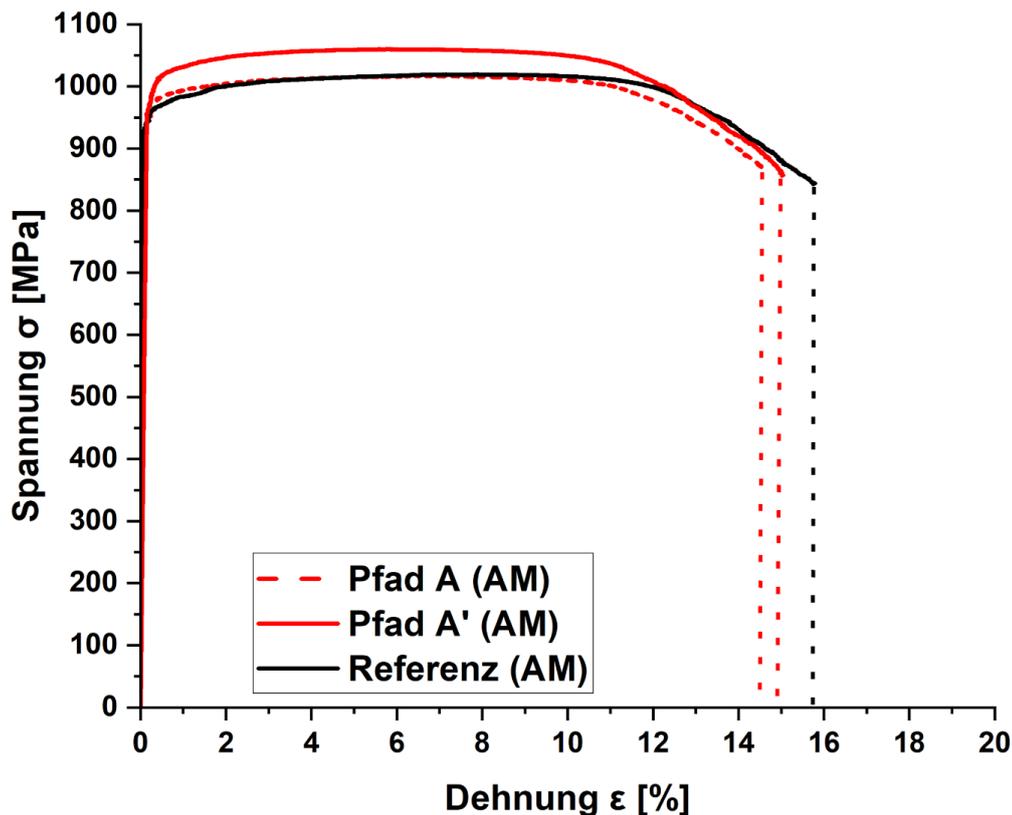
**Tabelle 4-15:** Metallographische Kennwerte des Gefüges nach Pfad A, Pfad A' und Referenzwärmebehandlung (AM-Proben)

Gefüge- zustand	$\beta$ -Phasenanteil [Vol.-%]		$\alpha$ -Lamellenbreite [ $\mu\text{m}$ ]	
	Oberflächennah	Zentrum	Oberflächennah	Zentrum
<b>Pfad A</b>	9,6 $\pm$ 2,2	11,0 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,6	2,3 $\pm$ 0,8
<b>Pfad A'</b>	7,7 $\pm$ 0,1	8,9 $\pm$ 1,4	1,5 $\pm$ 0,7	2,1 $\pm$ 0,6
<b>Referenz</b>	6,0 $\pm$ 2,3		2,3 $\pm$ 0,8	

Nach **Tabelle 4-15** nimmt der  $\beta$ -Phasenanteil vom Rand zum Inneren der Probe sowohl für Pfad A als auch nach Pfad A' zu. *THT* scheint den  $\beta$ -Phasenanteil im Vergleich zur Referenz zu erhöhen, wobei eine anschließende Auslagerung diesen Anstieg (von 3,6 % – 5 % auf 1,7 % – 2,9 %) reduziert. Die  $\alpha$ -Lamellenbreite in Randnähe wird durch *THT* um über 20 % verringert und nimmt durch den Auslagerungsschritt des Pfades A' sogar 35 % im Vergleich zum Referenzzustand ab, während die  $\alpha$ -Lamellenbreite im Kern nicht (ohne Auslagerung) oder geringfügig (<10 % nach Auslagerung) verändert wird. Im Vergleich zu den konventionellen Proben (**Tabelle 4-10**) ist die  $\alpha$ -Lamellenbreite aller Zustände um das 20-fache geringer. Dieser Unterschied liegt darin begründet, dass der Ausgangszustand der AM-Proben bereits einem Prozess zur Optimierung der Ermüdungseigenschaften unterzogen wurde, bei dem die Reduktion der  $\alpha$ -Lamellenbreite im Fokus steht. Die Lösungsglühbehandlung der konventionellen Proben wurde hingegen durchgeführt, um klar voneinander unterscheidbare Morphologien im Ausgangszustand zu erzeugen.

- Spannungs-Dehnungs-Diagramme

Zur Evaluation der mechanischen Eigenschaften werden zunächst Spannungs-Dehnungsdiagramme der nach Pfad A mit und ohne Auslagerung erzeugten Gefügestände dem Ausgangszustand der AM-Proben gegenübergestellt (**Bild 4-38**).



**Bild 4-38:** Verhalten von Ti-6Al-4V im Zugversuch nach thermohydrogener Behandlung der AM-Proben nach Pfad A mit und ohne Auslagerung im Vergleich zum Referenzzustand

**Bild 4-38** zeigt drei  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurven ohne ausgeprägte Streckgrenze mit vergleichbarem Verlauf wie die  $\sigma$ - $\varepsilon$ -Kurven in **Bild 4-24**. Die quantitativen Werkstoffkennwerte, die aus dem Zugversuch gewonnen werden können, sind in **Tabelle 4-16** zusammengefasst.

**Tabelle 4-16:** In Zugversuchen ermittelte mechanische Eigenschaften der drei AM-Gefügestände (Anzahl der Versuche pro Zustand: 6, 7, 2)

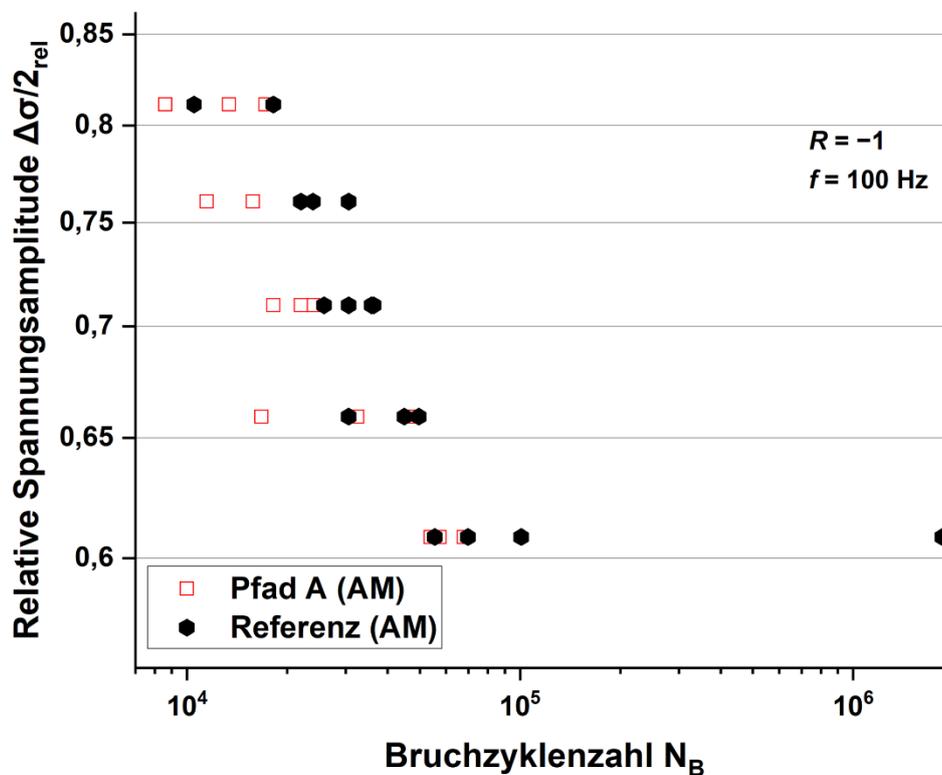
Gefügestand	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Bruchdehnung $A_5$ [%]
<b>Pfad A</b>	$115 \pm 3$	$1021 \pm 15$	$986 \pm 19$	$15,6 \pm 1,4$
<b>Pfad A'</b>	$116 \pm 2$	$1021 \pm 3$	$969 \pm 3$	$16,1 \pm 0,3$
<b>Referenz</b>	$122 \pm 1$	$1056 \pm 6$	$1014 \pm 1$	$16,1 \pm 0,7$

Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem Zugversuch (**Tabelle 4-16**) belegt keinen signifikanten Einfluss von *THT* auf die mechanischen Eigenschaften unter monotoner Last. Die Streckgrenze wird im Vergleich zur Referenz um 2 % erhöht, während die Bruchdehnung um 3 % abnimmt. Im Gegensatz dazu erhöht die Auslagerung im Anschluss den E-Modul (5 %), die Zugfestigkeit (3 %) und die Streckgrenze (5 %) bei unveränderter Bruchdehnung. Ein Vergleich von **Tabelle 4-16** mit **Tabelle 4-11** zeigt, dass die AM-Proben eine um 12 – 16 % höhere Zugfestigkeit, eine um 8 – 15 % höhere Streckgrenze und eine

um das 1 – 10-Fache größere Bruchdehnung bei deutlich geringerer Streuung (um 21 – 92 %) als die konventionellen Proben aufweisen. Ausnahmen bilden die um 290 % größere Streuung der Streckgrenze im Zustand Pfad A und die um 233 % größere Streuung der Bruchdehnung im Zustand Pfad A'. Lediglich der E-Modul der konventionellen Proben im Referenz- und im Pfad A'-Zustand ist größer als der der additiv gefertigten Proben (1 – 7 %), wobei in diesem Fall die Streuung der AM-Proben deutlich geringer ist (8 – 92 %).

- Wöhlerlinien

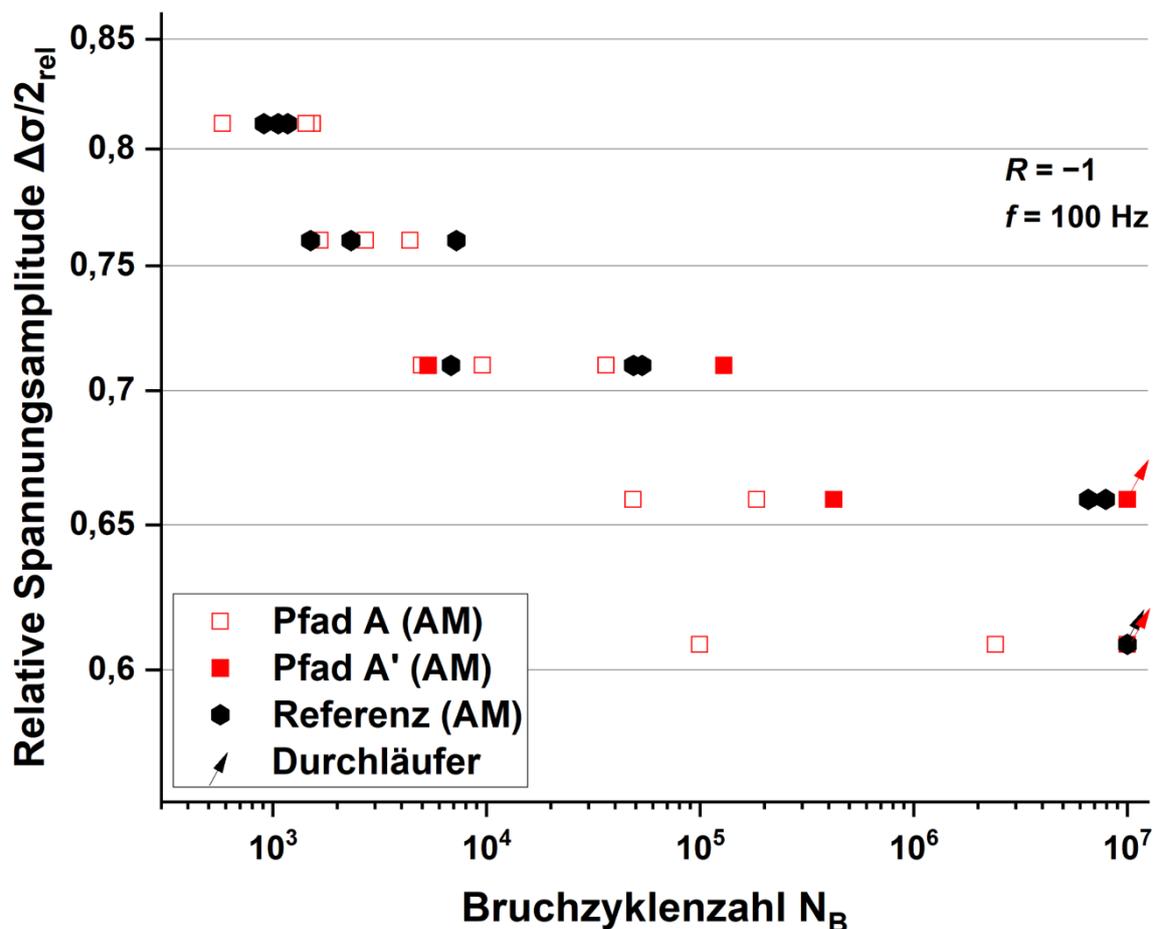
**Bild 4-39** präsentiert die im Umlaufbiegeversuch an den AM-Proben ermittelten Ermüdungslebensdauerdaten.



**Bild 4-39:** Ermüdungslebensdauerdaten aus den zyklischen Umlaufbiegeversuchen der AM-Proben

In **Bild 4-39** ist im Vergleich zur AM-Referenz keine Verbesserung der Ermüdungseigenschaften unter Umlaufbiegung durch die thermohydrogene Behandlung ohne Auslagerung zu erkennen. Vielmehr liegt die Ermüdungsfestigkeit der *THT*-Probe im Übergang von der Kurzzeit- zur Zeitfestigkeit sogar um 7 % tiefer. Diese Beobachtung deutet auf eine bezüglich der resultierenden Ermüdungseigenschaften weit fortgeschrittene Entwicklung des AM-Referenzgefügezustands hin, sodass *THT* ohne Auslagerung keine Verbesserung unter Umlaufbiegebelastung mehr hervorbringen kann. Die Ergebnisse sind

vergleichbar mit den Ergebnissen von *Wu et al.* [214]. Aufgrund der begrenzten Probenanzahl konnten keine *THT*-Proben nach abschließender Auslagerung (Pfad A') hinsichtlich des Lebensdauerverhaltens unter Umlaufbiegung untersucht werden. Dieser Zustand wurde aber bei der Untersuchung des Zug-Druck-Ermüdungsverhaltens eingebunden. Die ermittelten Ermüdungslebensdauerdaten aus dem Schwingfestigkeitsversuch, der an den AM-Proben im Referenzzustand, nach *THT* und (an einer geringeren Probenanzahl) im Zustand *THT* inklusive Auslagerung durchgeführt wurde, sind in **Bild 4-40** dargestellt.



**Bild 4-40:** Ermüdungslebensdauerdaten aus den zyklischen Zug-Druck-Verformungsversuchen der AM-Proben

Gemäß **Bild 4-40** weist der Zustand Pfad A für alle untersuchten Spannungsamplituden im Mittel keine höhere Lebensdauer im Vergleich zu den anderen Zuständen auf. Aufgrund der begrenzten Probenanzahl konnten Pfad A'-Proben nur für zwei verschiedene Spannungsamplituden untersucht werden. Daher ist die statistische Aussagekraft der Ergebnisse eingeschränkt. Die Ermüdungsfestigkeit ist im Kurzzeitfestigkeits- und Zeitfestigkeitsbereich für Pfad A' bei  $N_B = 10^4$ ,  $N_B = 5 \cdot 10^4$  und  $N_B = 10^6$  Zyklen um 1 %

höher als für die Referenz. Die Ermüdungslebensdauer erhöht sich um 31 % bei  $\Delta\sigma/2_{\text{rel}} \approx 0,66$  bzw. um 38 % bei  $\Delta\sigma/2_{\text{rel}} \approx 0,71$ . Für Pfad A wird keine signifikante Verbesserung beobachtet. Die Grenzlastspielzahl  $N_G$  von  $10^7$  wird für die Pfad A'-Proben bei einer maximalen Spannungsamplitude von  $\Delta\sigma/2_{\text{rel}} \approx 0,66$ , für Referenz- und Pfad A-Proben bei maximal  $\Delta\sigma/2_{\text{rel}} \approx 0,61$  überschritten und liegt für Pfad A' somit um 8 % höher. Dies deutet darauf hin, dass *THT* inklusive Auslagerung die mechanischen Eigenschaften der AM-Proben unter zyklischer Beanspruchung verbessern kann. Für eine kommerzielle Nutzung von *THT* ist die Prozessdauer allerdings zu lang und gemessen an der geringfügigen und nur partiellen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften für den betrachteten Anwendungsfall unwirtschaftlich.

#### 4.4 Simulation der Ti–6Al–4V/H-Wechselwirkung

Dieser Abschnitt stellt die Ergebnisse der Simulation der diffusionskontrollierten Wasserstoffaufnahme am Beispiel der Legierung Ti–6Al–4V dar. Zur Simulation wurde ein bereits zuvor entwickeltes Simulationsmodell verwendet, welches bei der Beschreibung der Diffusionsprozesse auch die lokalen thermodynamischen Gleichgewichte betrachtet. Zunächst wird das Ergebnis der Implementierung und Erweiterung der dafür nötigen thermodynamischen Datensätze dargestellt, um anschließend auf die Ergebnisse der mechanismenbasierten Modellierung und deren experimenteller Validierung eingehen zu können.

##### 4.4.1 Mittels CALPHAD berechnetes Ti–6Al–4V/H-Phasendiagramm

Zunächst wurde ein kommerziell erworbener thermodynamischer Datensatz NV33 erweitert. Die verwendeten thermodynamischen Parameter sind in der Arbeit von Reddy [200] gelistet und die verwendeten Quellen sind in **Tabelle 4-17** zusammengefasst.

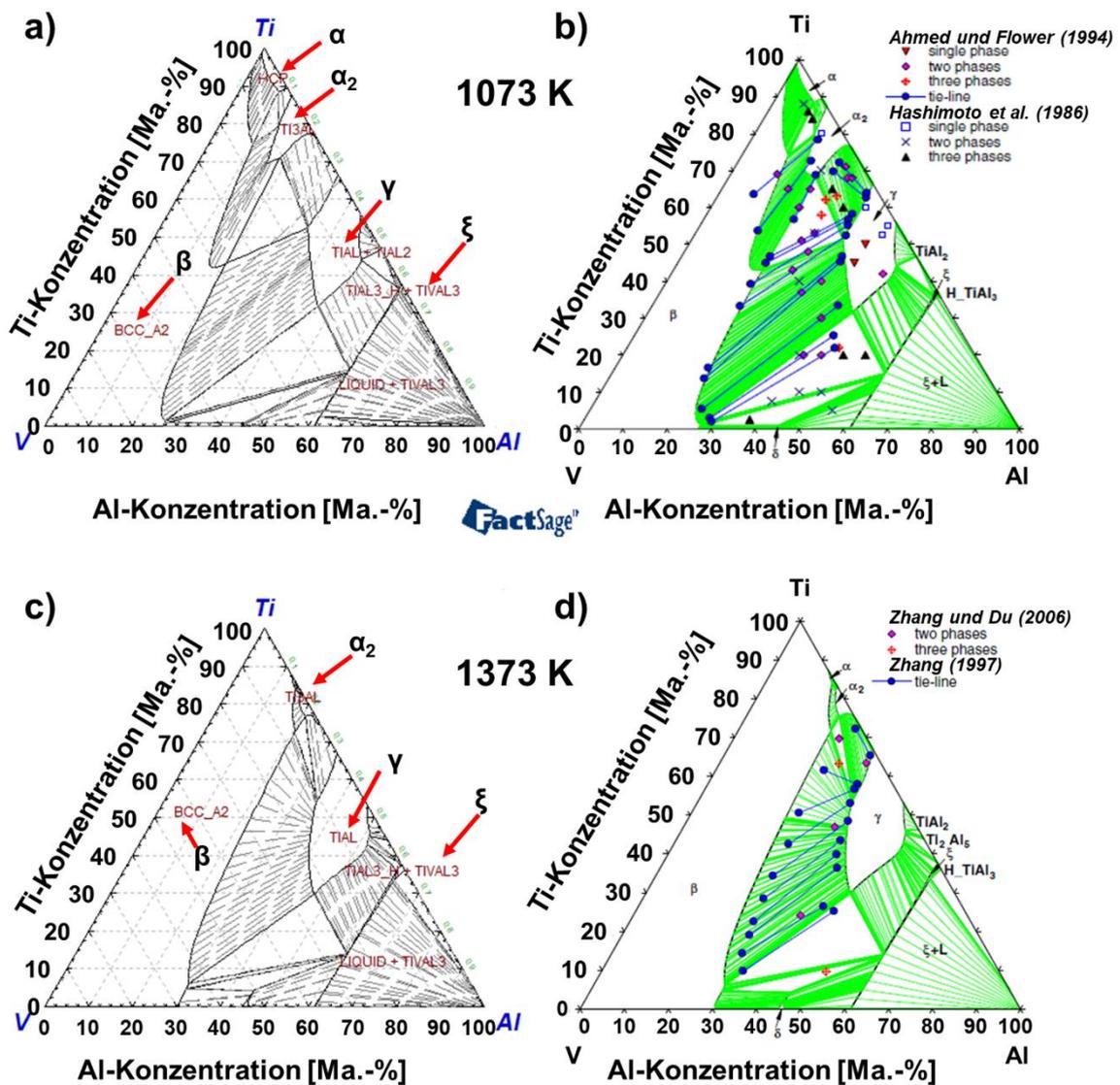
**Tabelle 4-17:** Übersicht über die verwendeten thermodynamischen Datenbanken zur Modellierung der binären und ternären Phasendiagramme

Modelliertes Phasendiagramm	Referenz
Ti–Al	[215]
Ti–V	[216]
Ti–H	[217]
Al–V	[218]
Al–H	[219]
V–H	[118]
Ti–Al–V	[220]

Dieses Unterkapitel beschreibt die Ergebnisse, die mit dem angepassten Datensatz erzeugt werden konnten, und stellt einen Vergleich mit der Literatur (siehe **Tabelle 4-17**) her.

- Modelliertes Phasendiagramm

In **Bild 4-41** wird exemplarisch das in dieser Arbeit modellierte isotherme Ti–Al–V-Phasendiagramm bei 1073 K (800°C, (a)) und 1373 K (1100°C, (b)) mit den Ergebnissen aus Ref. [220-224] verglichen, um einen Nachweis der erfolgreichen Implementierung der fehlenden Phasen in die vorhandene Datenbank (NV33) zu erbringen.

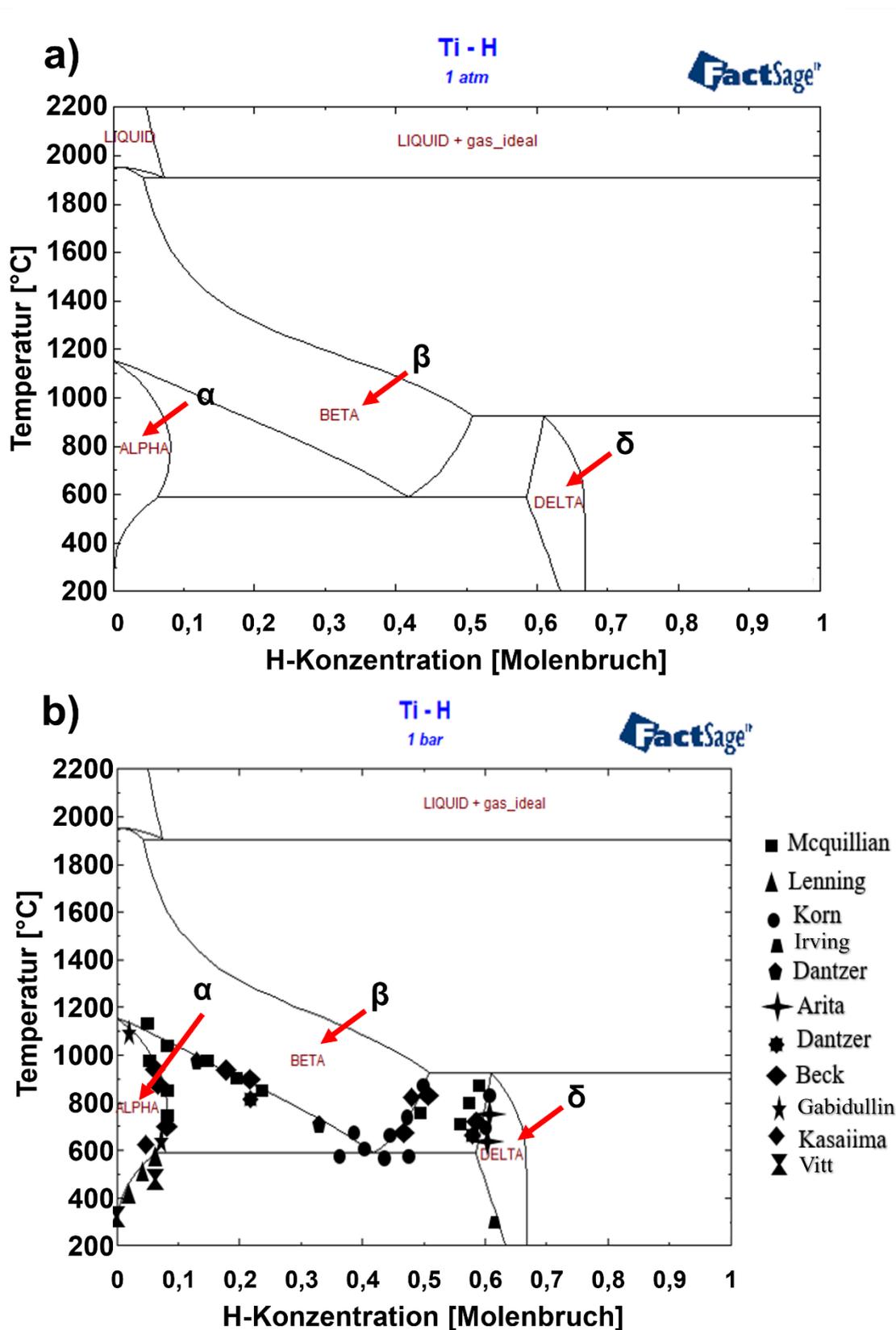


**Bild 4-41:** Vergleich des modellierten isothermen Ti–Al–V-Phasendiagramms bei 1073 K (a) und 1373 K (c) mit den Ergebnissen von *Lu et al.* [220] (modelliert) sowie von *Ahmed und Flower* [221], *Hashimoto et al.* [222], *Zhang* [223] und *Zhang und Du* [224] (experimentell ermittelt für 1073 K (b) und 1373 K (d))

In **Bild 4-41** entspricht die Phase HCP (**Bild 4-41 a**) und **c\alpha (**Bild 4-41 b**) und **d**)), BCC\_A2 entspricht  $\beta$ , TiAl entspricht  $\gamma$ , DELTA entspricht  $\delta$ , Ti3Al entspricht  $\alpha_2$  und TIVAL3 entspricht  $\xi$ . Die berechneten Phasendiagramme weisen eine exzellente Übereinstimmung mit den modellierten Phasendiagrammen von *Lu et al.* [220, 221] auf und stimmen gut mit den experimentellen Daten aus Ref. [222-224] überein. Dennoch liegen alle gefundenen Abweichungen in der Nähe der entsprechenden Phasengrenzen innerhalb der Fehlergrenzen. Die bei 1073 K modellierten Phasengrenzen von  $\alpha + \beta$  und  $\gamma + \alpha_2$  (**Bild 4-41 a**)) stimmen mit Ausnahme des  $\gamma + \beta + \xi$ -Phasenfelds mit den experimentellen Daten überein**

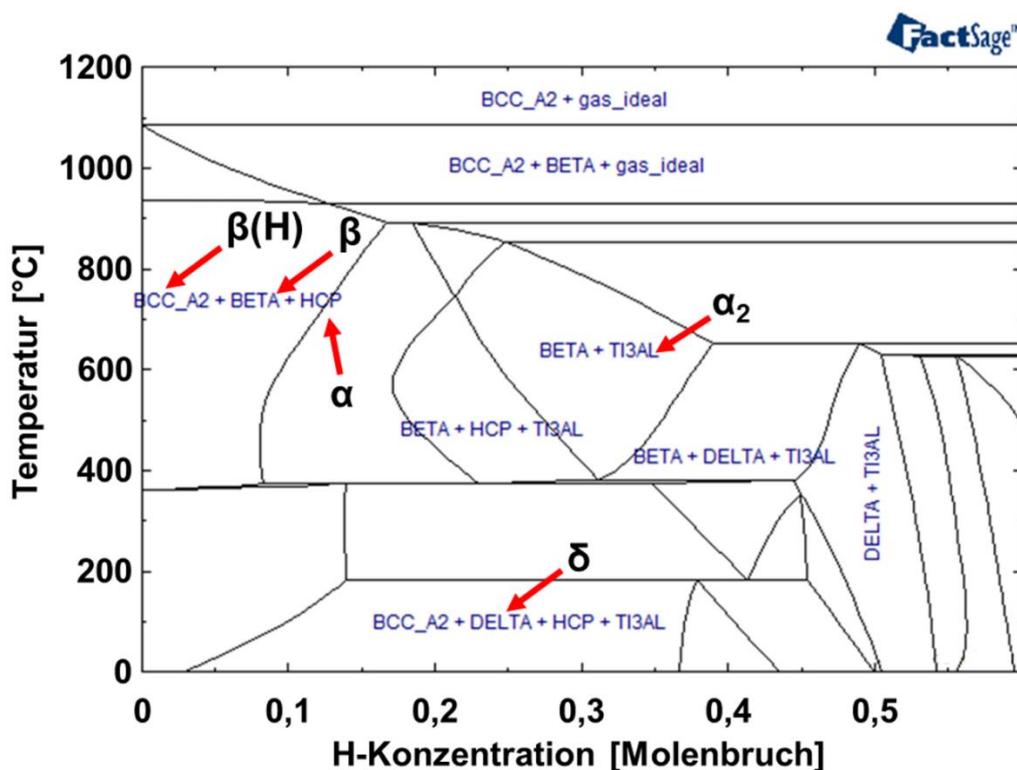
(**Bild 4-41 b**)), während das bei 1373 K modellierte Phasendiagramm (**Bild 4-41 c**) exakt kongruent mit den experimentellen Ergebnissen (**Bild 4-41 d**) ist. Die Abweichung des  $\gamma+\beta+\xi$ -Phasenfelds bei 1073 K (**Bild 4-41 a** und **b**) kann vernachlässigt werden, da sie innerhalb des zulässigen Fehlers liegt [220]. Daher sind die thermodynamischen Daten des Ti–Al–V-Systems, die der NV33-Datenbank hinzugefügt wurden, für die Verwendung in ausreichendem Maße gültig.

Das in dieser Arbeit berechnete Ti–H-System (**Bild 4-42 a**) kann mit einem von *Wang et al.* [217] modellierten und durch mehrere Studien [106, 110, 225-233] experimentell validierten Ti–H-Phasendiagramm (**Bild 4-42 b**) verglichen werden. Das Ti–H-Phasendiagramm soll exemplarisch die in dieser Arbeit modellierten binären Phasendiagramme abbilden, die mittels FactSage<sup>TM</sup> und der aus der Literatur extrahierten thermodynamischen Daten berechnet wurden. Aus der Arbeit von *Wang et al.* [217] wurden die optimierten thermodynamischen Parameter gewonnen, um die NV33-Datenbank anzupassen.



**Bild 4-42:** a) Mittels FactSage<sup>TM</sup> berechnetes Phasendiagramm für das System Ti-H bei Atmosphärendruck im Vergleich zu b) dem von Wang et al. modellierten Ti-H-Phasendiagramm [217] mit den experimentellen Daten aus Ref. [106, 110, 225-233]

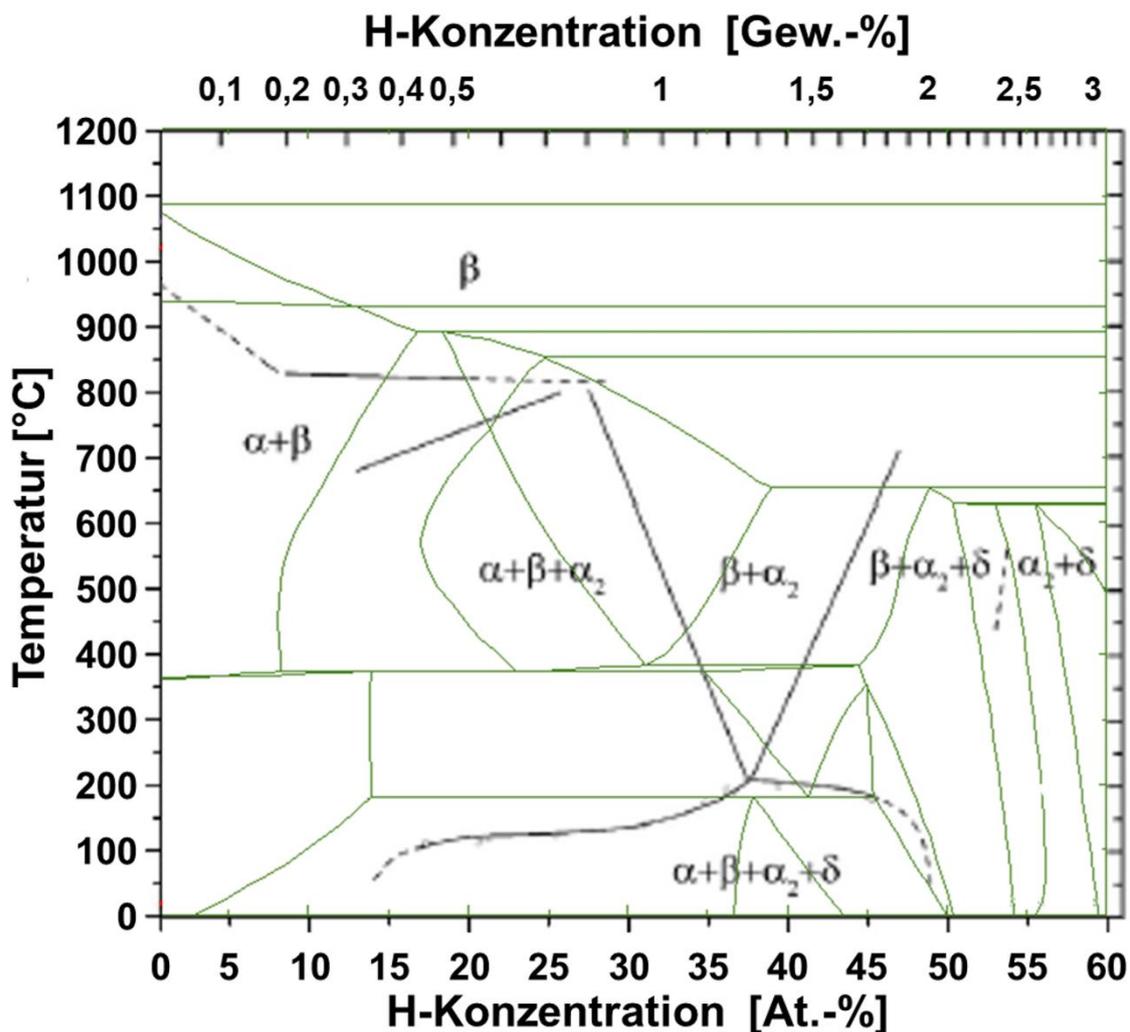
Im Vergleich der beiden Ti–H-Phasendiagramme ist lediglich im Temperaturbereich zwischen 1800 K und 2200 K eine geringfügige Abweichung ( $\approx 2\%$  geringere  $c_H$ ) zwischen dem in dieser Arbeit (**Bild 4-42 a**) und dem von Wang et al. [217] berechneten Phasendiagramm (**Bild 4-42 b**) zu erkennen. Diese Abweichung könnte auf Fehler in den angegebenen thermodynamischen Parametern zurückzuführen sein. Das in dieser Arbeit berechnete Phasendiagramm stimmt jedoch zufriedenstellend mit den experimentellen Daten, insbesondere mit denen von Nishikiori et al. [234], Arita et al. [229] und Dantzer et al. [230], überein. Auf die gleiche Weise wurden die Phasen zur Berechnung aller binären Phasendiagramme implementiert und die resultierenden Phasendiagramme mit bereits modellierten und experimentell validierten Phasendiagrammen verglichen (siehe auch [200]), um darauf aufbauend das quasibinäre Phasendiagramm des Ti–6Al–4V/H-Systems (**Bild 4-43**) zu berechnen.



**Bild 4-43:** Mittels FactSage<sup>TM</sup> berechnetes Phasendiagramm für das System Ti–6Al–4V/H bei Atmosphärendruck

Laut dem Phasendiagramm (**Bild 4-43**) treten in dem gegebenen Temperaturbereich die Phasen  $\alpha$  (HCP),  $\beta_H$  (BETA aus der Berechnung des Ti-H-Systems),  $\beta$  (BCC\_A2 aus der Berechnung des Ti-Al-V-Systems),  $\delta$  (DELTA),  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) sowie Wasserstoff in molekularer Form (H<sub>2</sub>, im Diagramm gas\_ideal) auf. Dieses Phasendiagramm kann mit dem auf Basis von experimentellen Ergebnissen vorgeschlagenen quasibinären

Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm verglichen werden, das unter Verwendung von experimentellen Datenpunkten gezeichnet wird (Bild 4-44).



**Bild 4-44:** Vergleich des für das System Ti-6Al-4V/H bei Atmosphärendruck mittels FactSage™ berechneten Phasendiagramms mit den experimentellen Ergebnissen von Sun et al. [7]

Es ist zu beachten, dass es sich bei dem Vergleich in **Bild 4-44** nur um eine grobe Näherung handeln kann, da das berechnete Phasendiagramm mehrere zusätzliche Phasen im Vergleich zu den auf Basis von experimentellen Ergebnissen vorgeschlagenen quasibinären Systemen berücksichtigt. Die im berechneten Phasendiagramm ermittelten Phasen beruhen vollständig auf den Phasen, die in den binären und ternären Systemen berücksichtigt wurden, da sie für diese Teilsysteme vorhergesagt bzw. beobachtet wurden. Dementsprechend können in so erstellten quasibinären Phasendiagramm nicht weitere Phasen berücksichtigt werden, die durch neue Wechselwirkungen zwischen den vier Elementen Ti, Al, V und H gebildet werden. In dem von Sun et al. [7] auf Basis von experimentellen Ergebnissen

vorgeschlagenen Phasendiagramm (in **Bild 4-44** mit dicken schwarzen Verläufen eingezeichnet) kann eine Senkung der  $\beta$ -Transustemperatur bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bis zu  $\sim 8$  At.-% beobachtet werden. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen von *Kerr et al.* [151], *Ilyn et al.* [235], *Qazi et al.* [149] sowie *Shen und Perng* [207] überein.

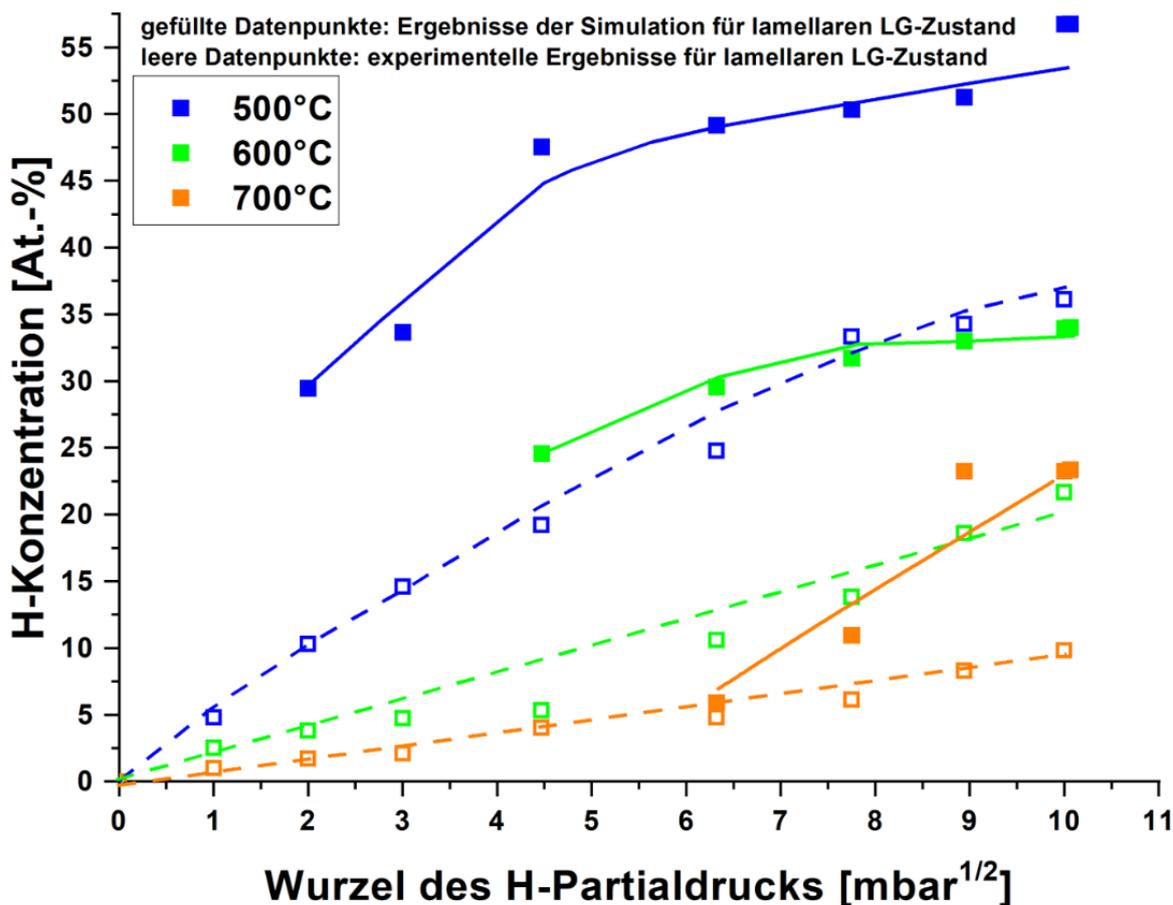
Im Falle des berechneten Phasendiagramms ist ein ähnlicher Trend bis  $\sim 13$  At.-% Wasserstoff zu erkennen. Außerdem können oberhalb der  $\beta$ -Transustemperatur die zusätzlichen  $\beta_H$ (BETA)- und  $\text{gas\_ideal}$ -Phasen beobachtet werden. Die Phasen  $\beta_H$ (BETA) und  $\text{gas\_ideal}$  ergeben sich bei der Berechnung durch die Berücksichtigung der Ergebnisse der Modellierung des binären Ti–H- und des ternären Ti–Al–V-Systems. Demzufolge erscheint der Ausschluss von  $\beta_H$  (BETA) aus dem Ti–H-System oder von  $\beta$  (BCC\_A2) aus dem Ti–Al–V-System sinnvoll. Im experimentellen Phasendiagramm hingegen ist H<sub>2</sub>-Gas bei hohen Temperaturen nicht vorhanden, da es im Wasserstoffbeladungsversuch beim Abschrecken schnell entweicht. Für die Legierung Ti–6Al–4V ohne Wasserstoff liegt die  $\beta$ -Transustemperatur bei etwa 1090°C, was eine große Abweichung von 11,79 % vom experimentellen Phasendiagramm mit der  $\beta$ -Transustemperatur von 975°C darstellt.

Wie aus dem in **Bild 4-44** schwarz dargestellten Phasendiagramm hervorgeht, geben *Sun et al.* [7] die  $\beta$ -Transustemperatur für Ti–6Al–4V mit 960°C an. Dieses Ergebnis weicht mit 1,6 % nur geringfügig von den berechneten Ergebnissen ab. Darüber hinaus ermittelten sie die  $\beta$ -Transustemperatur bei einem konstanten Wert von 820°C für Wasserstoffkonzentrationen von mehr als 20 At.-%, was mit dem von *Sun et al.* [7] auf Basis von experimentellen Ergebnissen vorgeschlagenen quasibinären Phasendiagramm übereinstimmt. Im berechneten Phasendiagramm ist jedoch eine konstante  $\beta$ -Transustemperatur von 940°C für Wasserstoffkonzentrationen über 13 At.-% zu sehen, was eine Abweichung von 14,63 % von den veröffentlichten Ergebnissen bedeutet. Die Abweichungen könnten vor allem auf das Fehlen quaternärer Interaktionsparameter zwischen den Elementen Ti, Al, V und H zurückzuführen sein. In dem auf Basis von experimentellen Ergebnissen vorgeschlagenen quasibinären Phasendiagramm in **Bild 4-43** sind ein zweiphasiger Bereich  $\beta+\alpha_2$ , ein dreiphasiger Bereich  $\alpha+\beta+\alpha_2$  und ein vierphasiger Bereich  $\alpha+\beta+\alpha_2+\delta$  zu sehen. Die  $\alpha_2$ -Phase ist eine Gleichgewichtsphase im Ti–6Al–4V/H-System. Auch das berechnete Phasendiagramm beinhaltet ein Zweiphasengebiet mit den Phasen  $\beta+\alpha_2$ , ein Drei-Phasengebiet mit den Phasen  $\beta+\alpha_2+\alpha$  und ein Vier-Phasengebiet mit den Phasen  $\beta+\alpha_2+\delta+\alpha$ . Die Lage dieser Phasengebiete weicht allerdings sowohl bezüglich der Temperatur- als auch der Wasserstoffkonzentration von den experimentellen

Ergebnissen ab. Darüber hinaus weisen beide Diagramme unterschiedliche Bedingungen auf, unter denen es zur Hydridbildung kommt. Laut dem auf Basis von experimentellen Ergebnissen vorgeschlagenen quasibinären Phasendiagramm wird die  $\delta$ -Phase bei 211°C und 15 At.-% – 47 At.-% Wasserstoff hervorgerufen, während die Berechnung dieses Ereignis für 190°C und einer Wasserstoffkonzentration von 4 – 37 At.-% voraussagt.

- *Sieverts*-Darstellung der mittels Factsage™ berechneten Wasserstoffsättigungskonzentrationen

In **Bild 4-45** ist die mittels FactSage™ berechnete Wasserstoffsättigung im Vergleich mit den für den lamellaren Lösungsglühzustand experimentell ermittelten Ergebnissen als *Sieverts*-Darstellung abgebildet. Diese Ergebnisse sollen zur Validierung der Simulation zurate gezogen werden.



**Bild 4-45:** Vergleich der für lamellaren Lösungsglühzustand (LG-Zustand) experimentell ermittelten und der mittels FactSage™ berechneten *Sieverts*-Darstellung für Ti-6Al-4V

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung weisen, wie die experimentellen Ergebnisse, einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffsättigungskonzentration und  $\sqrt{p_{H_2}}$  auf (**Bild 4-45**). Die *Sieverts*-Darstellung weist nicht für alle im Experiment überprüften Temperatur–H-Partialdruck-Paarungen ein berechnetes Ergebnis auf, weil die auf CALPHAD basierende Simulation für einzelne Phasen keine Lösung bezüglich der *Gibbsschen* freien Enthalpie finden und damit auch keine Sättigungskonzentration berechnen konnte. Bei 800°C konnte für keinen der untersuchten Wasserstoffpartialdrücke eine Sättigungskonzentration berechnet werden. **Tabelle 4-18**

fasst die Ergebnisse aus **Bild 4-45** zusammen und quantifiziert die auf die experimentellen Ergebnisse aus **Bild 4-10** bezogene Abweichung der berechneten Wasserstoffsättigungskonzentrationen.

**Tabelle 4-18:** Übersicht der Abweichung zwischen den für die lamellare Morphologie experimentell ermittelten und berechneten Wasserstoffsättigungskonzentrationen

T [°C]		500						
Druck [mbar]		4	9	20	40	60	80	100
H-Konzentration [At.-%]	experimentell bestimmt	10,3	14,6	19,2	24,8	33,3	34,3	36,1
	berechnet (FactSage <sup>TM</sup> )	29,5	33,7	47,6	49,2	50,3	51,3	56,7
Abweichung [%]		186	130	148	98	51	50	57
T [°C]		600						
H-Konzentration [At.-%]	experimentell bestimmt	-	-	5,31	10,6	13,8	18,6	21,7
	berechnet (FactSage <sup>TM</sup> )	-	-	24,6	29,6	31,7	33	34
Abweichung [%]		-	-	363	179	129	77	57
T [°C]		700						
H-Konzentration [At.-%]	experimentell bestimmt	-	-	-	-	6,13	8,3	9,8
	berechnet (FactSage <sup>TM</sup> )	-	-	-	-	5,92	11	23,3
Abweichung [%]		-	-	-	-	3	32	137

Die Abweichung der berechneten Wasserstoffsättigungskonzentrationen zu den experimentell ermittelten Ergebnissen beträgt absolut zwischen 3 % und 363 % und liegt im Mittel bei  $113 \% \pm 88 \%$  (**Tabelle 4-18**). Mit abnehmendem Wasserstoffpartialdruck nehmen die Abweichungen bei 500°C und 600°C tendenziell zu, während sie bei 700°C abnehmen. Auch wenn die berechneten Wasserstoffsättigungskonzentrationen zum Teil deutlich von den experimentell ermittelten Werten abweichen, kann ein Großteil der Datenpunkte als validiert betrachtet werden. Die Abweichung kann auf den Fakt zurückgeführt werden, dass der modellierte Fall der Wasserstoffaufnahme den Extremfall darstellt, bei dem das theoretische Maximum bezüglich der Wasserstoffaufnahmefähigkeit des Materials ermittelt wird.

Zusammenfassend kann das berechnete quasibinäre Phasendiagramm als Grundlage für die Auslegung der *THT*-Prozessroute genutzt werden, um die dadurch hervorgerufenen Mikrostrukturen und Phasenumwandlungen vorherzusagen. Allerdings sind damit einige Einschränkungen verbunden:

a) Die Software FactSage<sup>TM</sup> erlaubt die Implementierung des Wasserstoffpartialdrucks des molekularen Wasserstoffgases ( $H_2$ , gas\_ideal) bei der Berechnung des Phasendiagramms nicht. Lediglich der Gesamtdruck des Ti-6Al-4V/H-Systems kann definiert werden. Je Wasserstoffpartialdruck kann jedoch die Wasserstoffsättigungskonzentrationen berechnet

werden, welche die Abschätzung der ablaufenden Phasenumwandlungen für einen gegebenen Wasserstoffbeladungsfall mithilfe des berechneten Phasendiagramms ermöglicht.

b) Während der Aufnahme und Diffusion des molekularen gasförmigen Wasserstoffs ( $H_2$ , `gas_ideal`) in die Legierung laufen Physisorption und Chemisorption ab. Diese Prozesse kann die Software bei der Berechnung des Phasendiagramms nicht berücksichtigen.

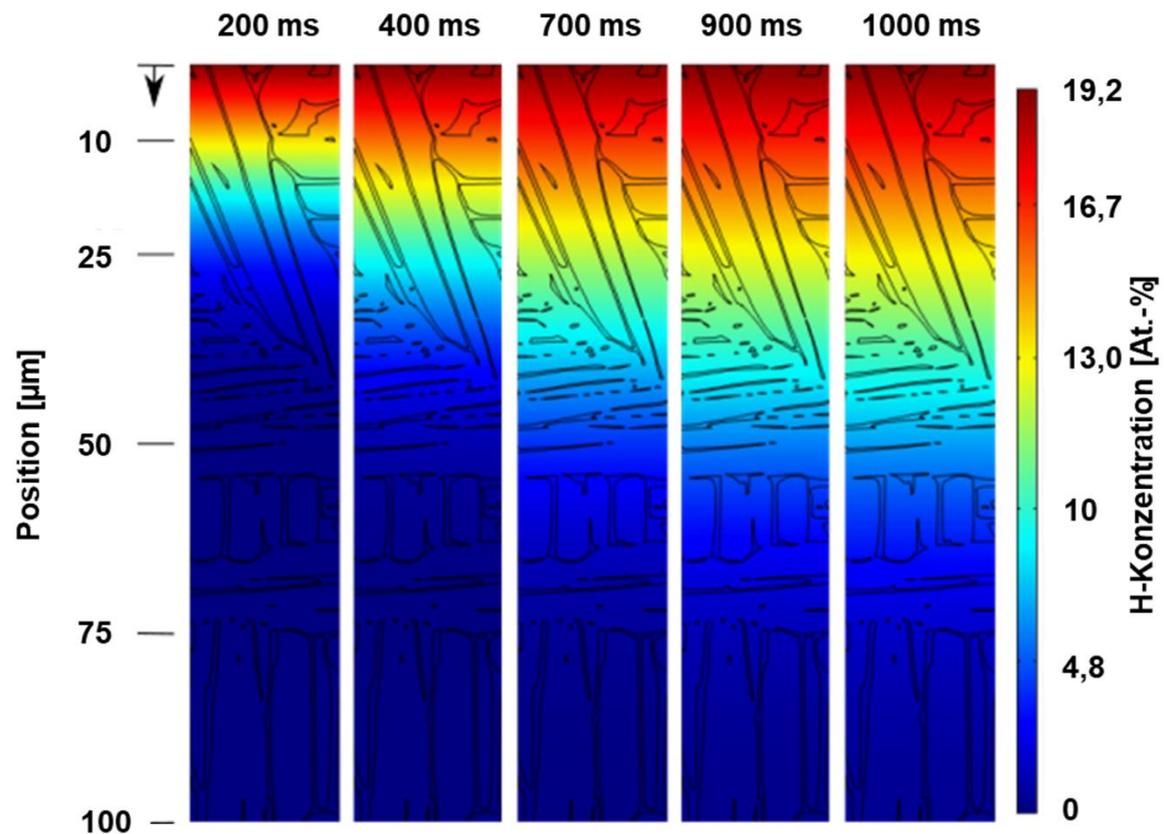
c) Bei der experimentellen Wasserstoffbeladung wird der exakt berechnete Wasserstoffgehalt aufgrund verschiedener Abweichungen, insbesondere die bei dem Beschichtungsprozess teilweise von Versuch zu Versuch variierende Beschichtungsqualität, nicht erreicht. Der Wasserstoffbeladungsprozess wird daher mit einem Simulationsmodell berechnet, das eine Kopplung von Thermodynamik und Kinetik verwendet

#### 4.4.2 Mechanismenbasierte Modellierung

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus 4.3.1 wurden die Modelannahmen aus Kapitel 3.4.3 um einen weiteren Aspekt erweitert:

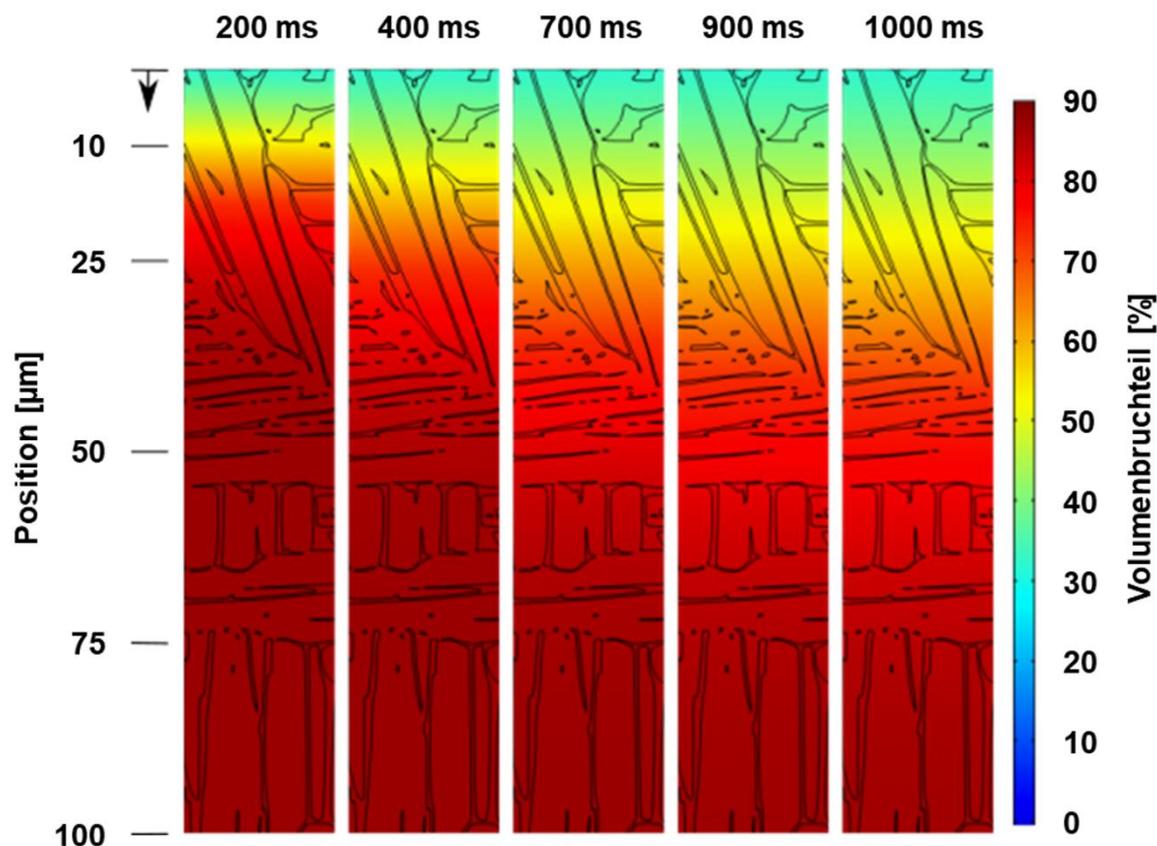
- Der Diffusionsprozess wird für eine isotherme und isobare Umgebung bei 500 °C, einem Gesamtdruck von 1 bar und einem Wasserstoffpartialdruck von 20 mbar simuliert. Um eine spätere Validierung zu ermöglichen, wird die Abkühlung auf eine Temperatur von 20 °C durch eine weitere Berechnung mittels ChemApp<sup>TM</sup> simuliert.

Die Ergebnisse der mechanismenbasierten Modellierung der Ti-6Al-4V/H-Wechselwirkung sind in der Arbeit von *Ortmann* [205] dargestellt. Die wichtigsten Erkenntnisse sind in **Bild 4-46** bis **Bild 4-49** zusammengefasst. **Bild 4-46** zeigt das Wasserstoffkonzentrationsprofil im Lösungsglühzustand nach der Wasserstoffbeladung, welches für das Gefüge im lamellaren Lösungsglühzustand am Rand (vgl. **Bild 4-4 a**), als Input für die Generierung des FEM-Netzes verwendet) berechnet wurde.



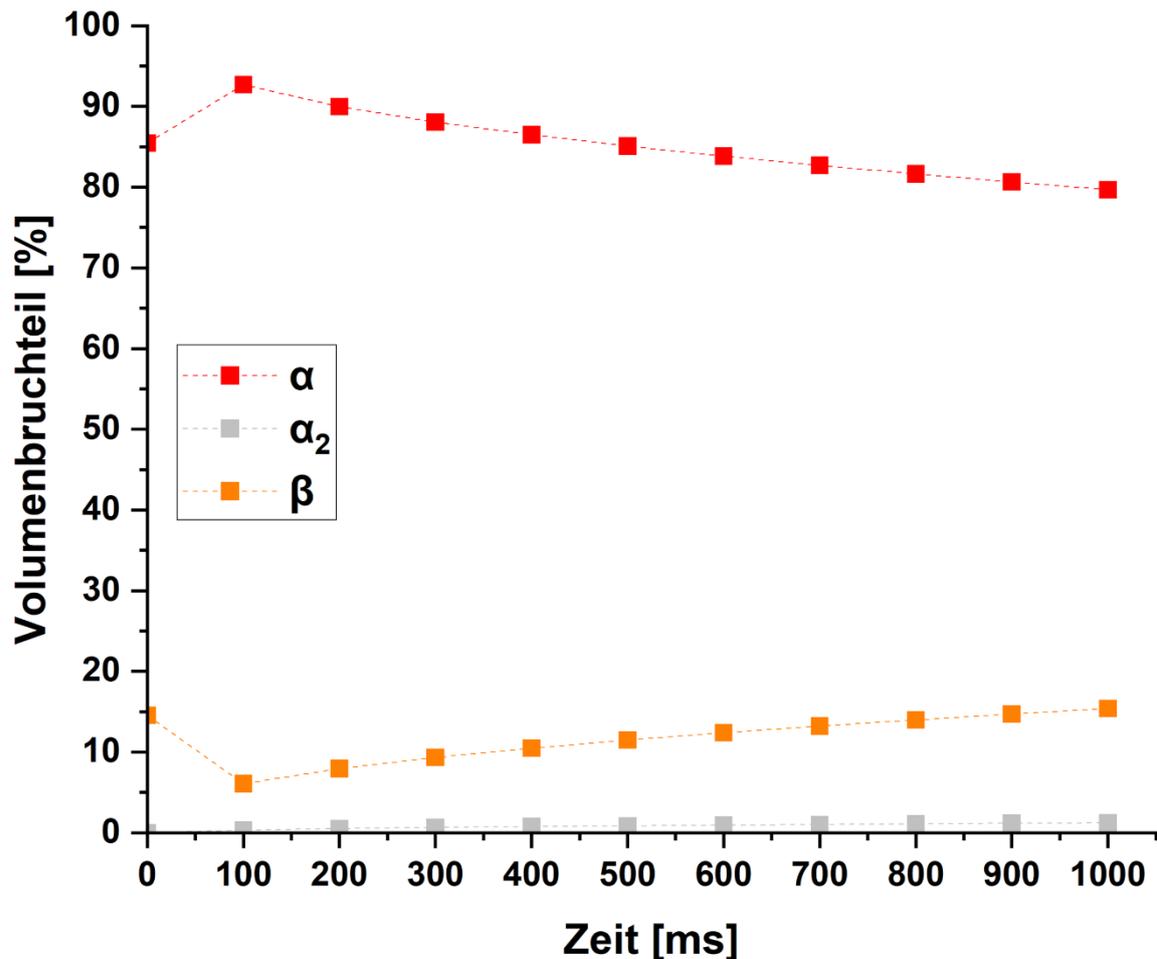
**Bild 4-46:** Mittels mechanismenbasierter Simulation berechnete Wasserstoffkonzentrationsprofile nach Wasserstoffbeladung von Ti-6Al-4V bei 500°C und 20 mbar zu den Zeitpunkten 200 ms, 400 ms, 700 ms, 900 ms, 1000 ms

Die Wasserstoffkonzentrationsprofile nach **Bild 4-46** weisen einen Wasserstoffkonzentrationsgradienten auf. Mit zunehmendem Abstand vom Rand nimmt die Wasserstoffkonzentration ab und mit zunehmender Simulationszeit nimmt die Wasserstoffkonzentration in den vom Rand entfernten Gebieten des Gefüges zu. Während die Wasserstoffkonzentration nach 400 ms am unteren Rand noch bei 0,13 At.-% liegt, erreicht sie nach 1000 ms bereits 0,42 At.-%. Die Beobachtungen entsprechen dem erwartbaren Trend und den Ergebnissen aus der FEM-Simulation mit MATLAB® (siehe u. a. **Bild 4-14**). Laut diesem Ergebnis können sich die Hydride nach *Sun et al.* [7] infolge der Abkühlung in einem Bereich bis ca. 25 µm Eindringtiefe bilden. Die Sättigung für den gesamten dargestellten Gefügebereich wird nach 15 Sekunden erreicht (siehe Ref. [205]). Parallel dazu können mithilfe der mechanismenbasierten Modellierung die Phasenverteilung der entstehenden Phasen berechnet werden. In **Bild 4-47** ist das in **Bild 4-46** dargestellte resultierende Konzentrationsprofil exemplarisch für die  $\alpha$ -Phase abgebildet.



**Bild 4-47:** Mittels mechanismenbasierter Simulation berechnete Volumenbruchteilprofile der  $\alpha$ -Phase nach Wasserstoffbeladung von Ti-6Al-4V bei 500°C und 20 mbar zu den Zeitpunkten 200 ms, 400 ms, 700 ms, 900 ms, 1000 ms

**Bild 4-47** weist einen Gradienten des Volumenbruchteils der  $\alpha$ -Phase auf. Zu jedem der dargestellten Zeitschritte nimmt der  $\alpha$ -Volumenbruchteil mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche ab. Im Gegensatz zur Wasserstoffkonzentration (**Bild 4-46**) nimmt hier mit zunehmender Simulationszeit der  $\alpha$ -Volumenbruchteil in den randnahen Gebieten des Gefüges ab. Diese Beobachtung kann auf die  $\beta$ -stabilisierende Wirkung von Wasserstoff zurückgeführt werden. Demzufolge sollten  $\alpha$ -Phasenbereiche bei Erreichen einer bestimmten Wasserstoffkonzentration ( $\sim 13$  At.-%) in  $\beta$ -Phasenbereiche umgewandelt werden. Um diese Annahme zu überprüfen, trägt **Bild 4-48** die infolge der Wasserstoffbeladung (500°C, 20 mbar) beeinflusste Phasenverteilung (gemittelt über die Fläche des Bildbereichs) über die Simulationszeit auf.

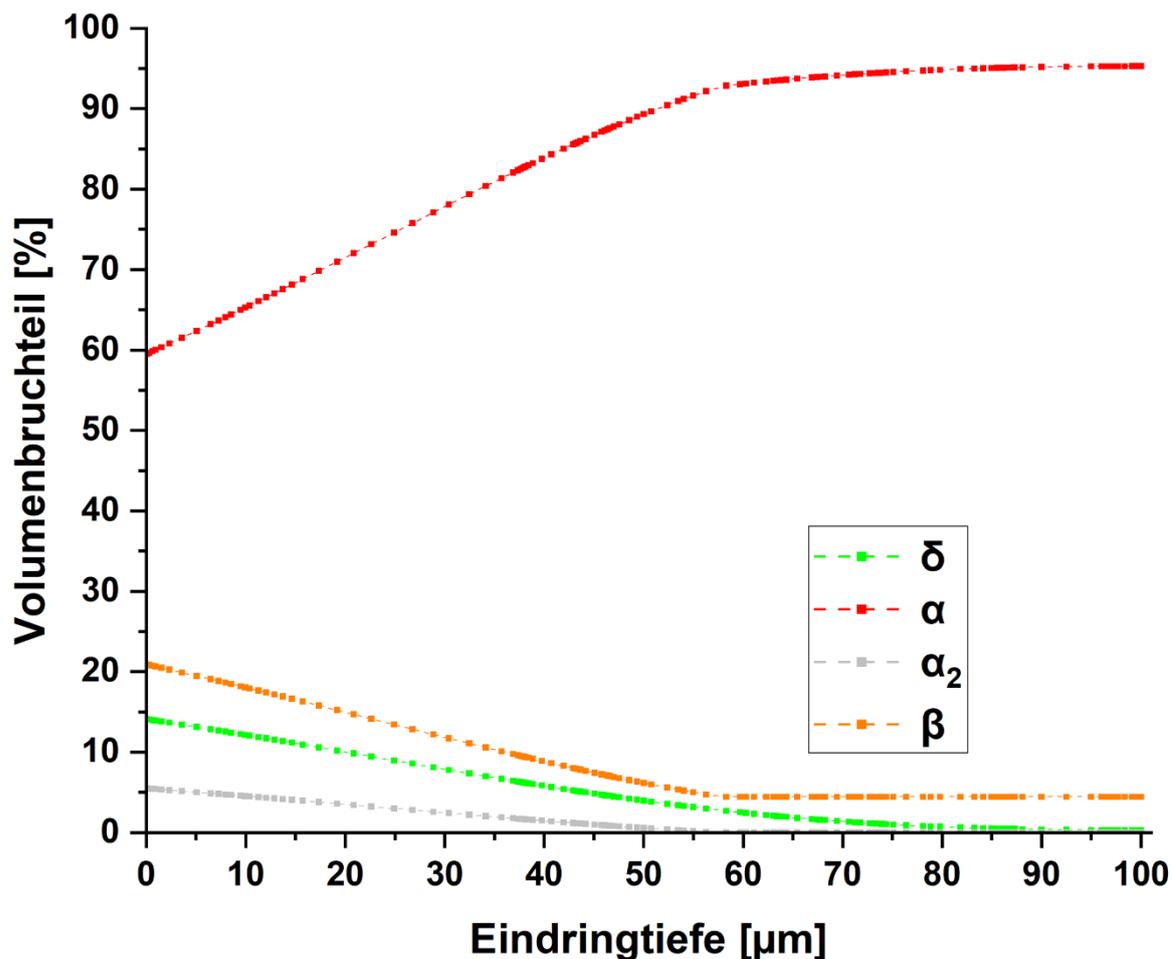


**Bild 4-48:** Über das mechanismenbasierte Simulationsgebiet gemittelte Phasenvolumenbruchteile in Ti-6Al-4V in Abhängigkeit der Zeit nach Wasserstoffbeladung bei 500°C und 20 mbar

In **Bild 4-48** ist zu sehen, dass die  $\alpha$ -Phase über den gesamten Berechnungszeitraum mit mindestens 80 Vol.-% den größten Phasenanteil darstellt. Das Maximum des Volumenbruchteils der anderen Phasen beläuft sich auf 15 Vol.-% ( $\beta$ ). Während der Volumenbruchteil der  $\alpha$ -Phase ab 100 ms mit zunehmender Zeit abfällt, nimmt sie für  $\alpha_2$  und  $\beta$  zu. Der Abfall des Volumenbruchteils der  $\beta$ - und der Anstieg der  $\alpha$ -Phase, die im Zeitraum von 0 ms bis 100 ms zu beobachten sind, können auf die Anfangsbedingungen der Simulation zurückgeführt werden. Bei der Auswahl wurde auf möglichst große Übereinstimmung des Gefügebilds der Simulation mit dem der REM-Aufnahme geachtet. Die Phasenanteile der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase in der REM-Aufnahme liegen jedoch nicht im durch ChemApp<sup>TM</sup> berechneten thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Beobachtung kann mit der Abkühlung des Gefüges bei der Erzeugung des Ausgangszustandes durch die Lösungsglühung begründet werden.

Eine mögliche Erklärung kann sein, dass das Probengefüge für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands zu rasch abgekühlt ist.

In **Bild 4-49** werden die berechneten Konzentrationen der im Ti-6Al-4V/H-System nach Wasserstoffbeladung (500°C, 20 mbar, 1000 ms) und anschließender Abkühlung (auf 20°C) auftretenden Phasen über den Oberflächenabstand aufgetragen.



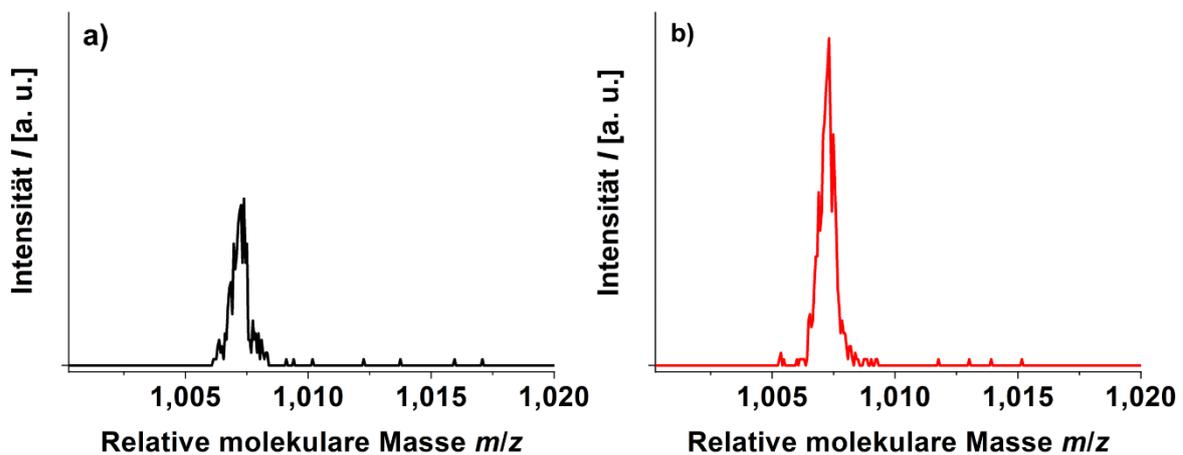
**Bild 4-49:** Über die Eindringtiefe aufgetragene, mittels mechanismenbasierter Simulation berechnete Konzentrationen der auftretenden Phasen in Ti-6Al-4V nach Wasserstoffbeladung (bei 500°C und 20 mbar für 1000 ms Simulationsdauer) und anschließender Abkühlung auf 20°C

**Bild 449** weist die Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , und  $\alpha_2$  nach. Die  $\beta$ Phase nimmt bis zu einer Eindringtiefe von  $\sim 60 \mu\text{m}$  ab und bleibt danach über die betrachtete Eindringtiefe nahezu konstant ( $\sim 5,6 \text{ Vol.}\%$ ). Die Konzentrationen von  $\delta$  und  $\alpha_2$  nehmen mit steigendem Oberflächenabstand konstant ab, bis sie sich gänzlich aufgelöst haben.  $\alpha_2$  ist bis  $58 \mu\text{m}$  Oberflächenabstand und  $\delta$  bis  $95 \mu\text{m}$  Oberflächenabstand vorhanden. Die Konzentration der  $\alpha$ Phase hingegen nimmt mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche ab, weil die  $\alpha$ Phase mit zunehmender lokaler Wasserstoffkonzentration in  $\beta$  umgewandelt wird. Die Steigung des

$\alpha$ Konzentrationsverlaufs ist ab  $\sim 58 \mu\text{m}$  Oberflächenabstand deutlich geringer und nahezu null. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass der lokale Wasserstoffgehalt nicht ausreicht, um die  $\alpha$ Phase in  $\beta$ Phase umzuwandeln.

#### 4.4.3 Experimentelle Validierung

Die Validierung der Ergebnisse der Simulation erfolgte anhand von ToF-SIMS-Spektren und TEM-Aufnahmen. In **Bild 4-50** sind die Ergebnisse der ToF-SIMS-Messungen dargestellt, die den lokalen Nachweis von Wasserstoff erbringen sollen.



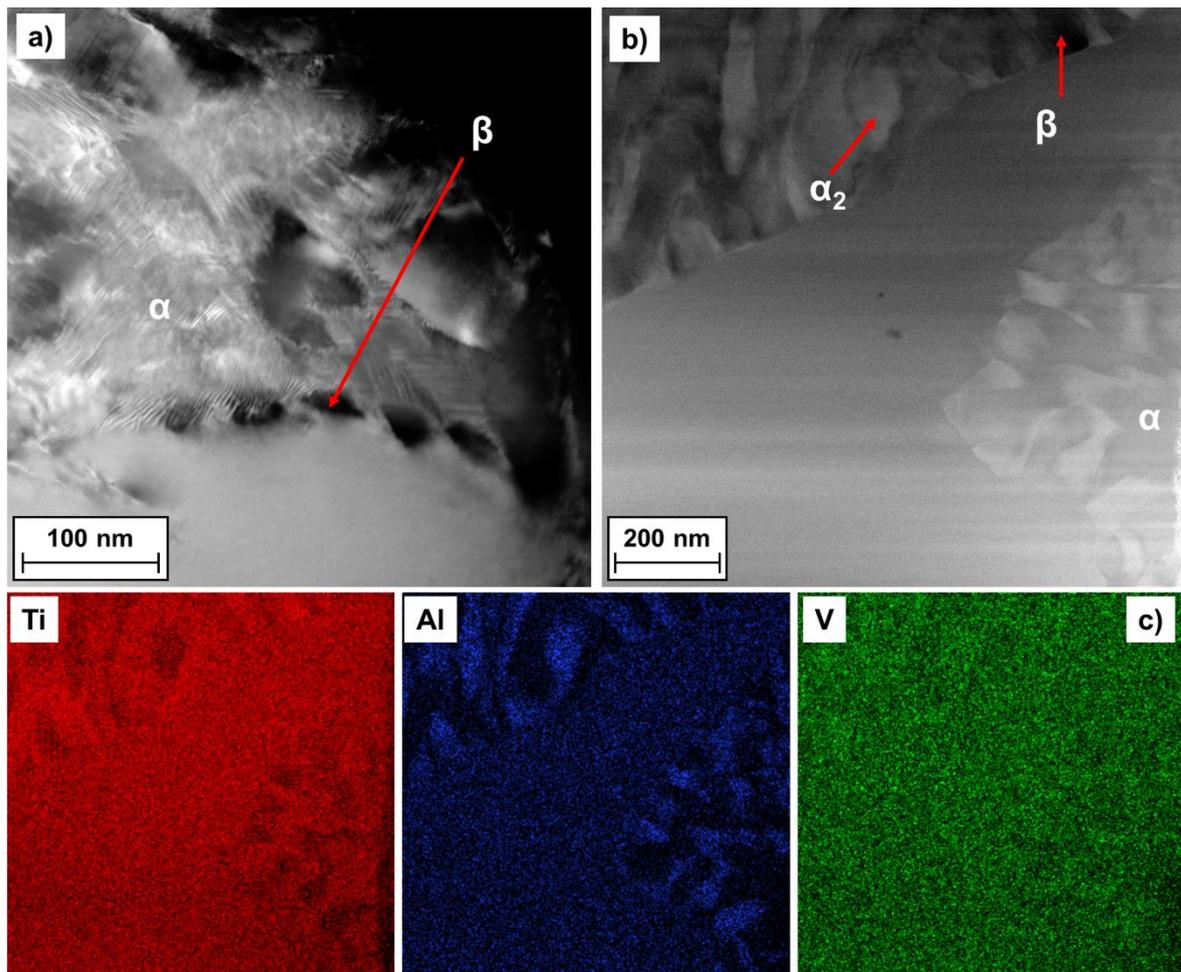
**Bild 4-50:** ToF-SIMS-Spektrum des nach Pfad A beladenen Zustands am Rand (a)) und im Zentrum (b)) der Probe

Die ToF-SIMS-Messungen (**Bild 4-50**) detektieren Wasserstoff sowohl im Randbereich als auch in der Probenmitte ( $\varnothing 5 \text{ mm}$ ). Die Maxima der beiden Spektren liegen bei  $m/z = 1,0073$  und weisen eine maximale Intensität von 51 Counts (Mitte) bzw. 26 Counts (Rand) auf. Das ToF-SIMS-Signal beider Messungen beinhaltet nach dem maximalen Ausschlag noch weitere Ausschläge, die aufgrund ihrer geringen Intensitäten aber vernachlässigbar sind. Das Signal des Randbereichs weist eine geringe Intensität als das Signal der Probenmitte auf, was sowohl den Erwartungen als auch den Ergebnissen der Simulation widerspricht. Diese würden eine höhere Wasserstoffkonzentration im Randbereich der Probe erwarten lassen. Allerdings könnte das Messergebnis durch drei Ursachen beeinflusst sein:

1. Das Wasserstoffatom besitzt die höchste Mobilität aller Elemente [236]. Dementsprechend kann Wasserstoff nach der Wasserstoffbeladung und vor der ToF-SIMS-Untersuchung diffusionskontrolliert aus der Probe ausgetreten sein. In diesem Fall würde die Diffusion und anschließende Phasengrenzreaktion zuerst im Randbereich eine Abnahme der Wasserstoffkonzentration verursachen.

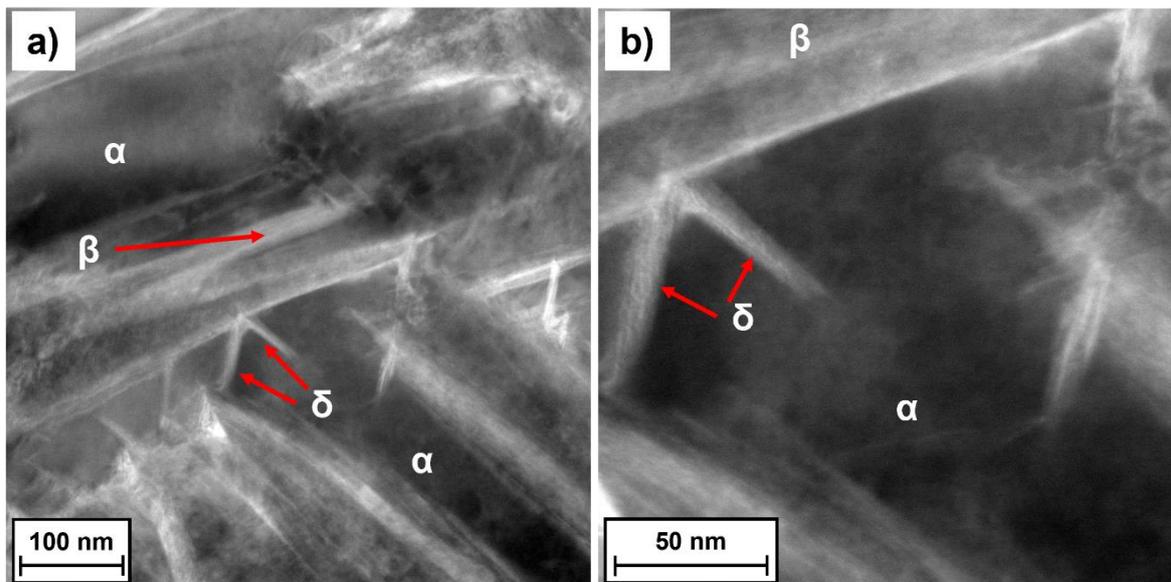
2. Darüber hinaus kann der höhere Phasenanteil der  $\alpha$ -Phase in der Randschicht ( $\alpha$ -case) einen Einfluss haben. Wie bereits *Zwicker* et al. [15] festhielten, verfügt  $\alpha$ -Ti über eine geringere Wasserstofflöslichkeit als  $\beta$ -Ti. Demzufolge könnte der Probenrand, der aufgrund der Sauerstoffaufnahme bei der Lösungsglühbehandlung einen geringeren  $\beta$ -Phasenanteil als der Probenkern aufweist, weniger Wasserstoff aufnehmen und speichern.
3. Darüber hinaus kann das Vakuum im ToF-SIMS dazu führen, dass die Probe bereits vor und während der Messung eine Wasserstoffentgasung erfährt und die mittels ToF-SIMS gemessene Wasserstoffkonzentration geringer ist als nach der Wasserstoffbeladung.

Demnach und wegen der geringen Intensitäten ist keine (semi-)quantitative Wasserstoffkonzentrationsbestimmung durch die ToF-SIMS-Messungen möglich. Allerdings kann die Messung als qualitativer lokaler Wasserstoffnachweis interpretiert werden. Der lokale Nachweis der durch die Wasserstoffbeladung hervorgerufenen Phasen in Ti-6Al-4V erfolgt durch TEM-Untersuchungen. In **Bild 4-51** werden STEM-Aufnahmen des Gefüges im Lösungsglühzustand vor der Beladung mit dem nach der Beladung verglichen und das Ergebnis einer EDX-Messung des Lösungsglühzustands dargestellt.



**Bild 4-51:** HAADF-STEM-Aufnahme (Z-Kontrast) des lamellaren Lösungsglühzustandes (a)) und des mit Wasserstoff beladenen Gefüges (b)) sowie dazugehörige EDX-Kontrastaufnahmen von b) (c))

Die STEM-Aufnahmen in **Bild 4-51 a)** und **b)** zeigen je eine mehrphasige Mikrostruktur. Während der unbeladene Zustand  $\alpha$ -Ti und geringe Anteile  $\beta$ -Ti mit schwer identifizierbaren Phasengrenzen aufweist (**Bild 4-51 a)**), ist der aufgenommene Bereich des beladenen Gefüges (**Bild 4-51 b)**) mit  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti und  $\alpha_2$ -Phase versehen, deren Phasengrenzen deutlicher erkennbar sind und nach Ref. [174, 210, 237] zugeordnet werden können. Die  $\beta$ -Phasenbereiche besitzen in **Bild 4-51 a)** und **b)** eine deutlich homogenere Struktur als die  $\alpha$ -Phasenbereiche. Darüber hinaus sind in beiden Aufnahmen Kontrastunterschiede innerhalb der  $\alpha$ -Phase zu beobachten. Diese weisen auf eine inhomogene Kristallorientierung hin. Die EDX-Aufnahmen des beladenen Zustands (**Bild 4-51 c)**) verdeutlichen Konzentrationsunterschiede hinsichtlich der Elemente Al und Ti. Die Bereiche mit einer Al-Anreicherung innerhalb der  $\alpha$ -Phase sind ein Indiz dafür, dass an dieser Stelle die  $\alpha_2$ -Phase (siehe **Bild 4-51 b)**) vorliegen könnte [7, 174]. In **Bild 4-52** ist STEM-Aufnahme eines anderen Bereichs des beladenen Zustands zu sehen.



**Bild 4-52:** HAADF-STEM-Aufnahme von  $\delta$ -Ti-Ausscheidungen im Gefüge der mit Wasserstoff beladenen Probe (a)) und Vergrößerung des Bereiches mit Hydriden aus a) (b))

In **Bild 4-52 a)** und **b)** ist im Vergleich zu **Bild 4-51** neben der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase eine weitere, V-förmige Phase zu erkennen, die durch einen Vergleich der Morphologien mit den Ergebnissen von Ref. [238] als  $\delta$ -Phase (Ti-Hydrid) identifiziert werden kann. Die  $\delta$ -Phase scheidet sich hier in der  $\alpha$ -Phase an der  $\alpha/\beta$ -Phasengrenze aus. Die Vergrößerung von **Bild 4-52 a)** in (**Bild 4-52 b)**) lässt linienförmige Ausscheidungen aus mehreren Lamellen (Länge zwischen 49 nm und 62 nm) erkennen, die parallel zueinander verlaufen. Diese Morphologie der  $\delta$ -Phase wurde unter anderem bereits von *Zhu et al.* [239] beobachtet. Dort besaßen die Lamellen jedoch eine einheitliche Orientierung innerhalb der  $\alpha$ -Phase. Anhand der Beobachtungen aus **Bild 4-51 b)-c)** und **Bild 4-52** ist ein quantitativer Vergleich der Phasenanteile nach Simulation mit denen nach dem Experiment mit den durchgeführten Methoden nicht möglich, könnte aber mittels TEM in Kombination mit EBSD (t-EBSD) erfolgen [240].

## 5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit wurde ein Verfahren zur thermohydrogenen Behandlung *THT* (engl. *Thermo-Hydrogen-Treatment*) hinsichtlich der Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung Ti-6Al-4V entwickelt und untersucht. Dabei wurde überprüft, ob dieses Verfahren durch eine wasserstoffinduzierte lokale Gefügeanpassung hinsichtlich einer Veränderung der Verteilung von festigkeitssteigernden Ausscheidungen sowie der  $\beta$ -Korngröße in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche (Gefügegradient) realisiert werden kann. In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Materialkennwertbestimmung diskutiert (**Kapitel 5.1**), um darauf aufbauend die daraus resultierenden Ergebnisse aus der Festlegung der *THT*-Prozessparameter (**Kapitel 5.2**) zu beleuchten. Anschließend wird die Diskussion der resultierenden mechanischen Eigenschaften der konventionell (**Kapitel 5.3**) und additiv gefertigten Proben sowie des bauteilnahen Demonstrators (**Kapitel 5.4**) zusammengefasst, da diese zur Evaluation der zuvor erzielten Ergebnisse dienen. Zum Schluss werden die Ergebnisse der Simulation der Ti-6Al-4V/H-Wechselwirkung zusammenfassend diskutiert (**Kapitel 5.5**), welche die Grundlage für weiterführende Untersuchungen bezüglich *THT* zur Gefügegradierung bilden.

### 5.1 Wasserstoffaufnahme

Zunächst wurden drei Gefügestände erzeugt, die sich hinsichtlich der  $\alpha$ -Ausscheidungs-morphologie unterschieden. Dazu wurden ein lamellares, ein globulares und ein bimodales Gefüge mit vergleichbarem  $\beta$ -Phasenanteil erzeugt und diese hinsichtlich ihrer Bruchzähigkeit sowie ihres Widerstands gegen die Ausbreitung langer Ermüdungsrisse verglichen. Dabei zeichnete sich das lamellare Gefüge, wie nach Ref. [17] zu erwarten war, durch die größte Bruchzähigkeit aus, während das bimodale Gefüge den größten Widerstand gegen Ermüdungsrisseausbreitung aufwies.

- effektive Wasserstoffdiffusionskoeffizienten

Die von der Gefügemorphologie abhängigen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten und -löslichkeiten wurden experimentell ermittelt. Die Ergebnisse der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten legen die Vermutung nahe, dass Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen (400-500°C) unabhängig vom  $\beta$ -Phasenanteil bevorzugt innerhalb der

$\beta$ -Phase diffundiert (**Bild 4-8**). Im Rahmen dieser Arbeit konnte für Wasserstoffkonzentrationen von 100 – 3000 Ma.-ppm gezeigt werden, dass die drei Gefügemorphologien in vergleichbarem Maße die Voraussetzungen zur Etablierung eines Wasserstoffkonzentrationsgradienten erfüllen. Diese Bewertung kann auf Basis der Ergebnisse der Wasserstoffdiffusionskoeffizienten erfolgen, die beispielsweise bei 500°C in der Größenordnung von  $5,5 \cdot 10^{-10}$  bis  $1,0 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s liegen und vergleichbar mit den Ergebnissen von Ref. [124] sind. Sollte in zukünftigen Aufgabenstellungen die Erhöhung der Diffusibilität im Fokus stehen, so kann nach Ref. [241] das Einbringen von Versetzungen durch eine mechanische Verformung diesen Effekt hervorrufen. Dort wurde auch die optische Emissionsspektroskopie bei Glimmentladungen (GDOES, engl. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) als Alternative zur Intertgasschmelzextraktion für die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration eingeführt.

- Wasserstofflöslichkeit

Die mittels volumetrischer Messungen ermittelte Wasserstofflöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Wasserstoffpartialdruck und der Gefügemorphologie wurden auf Basis von Wasserstoffaufnahmekurven bestimmt. Wie bereits von *Schmidt* [4] für zwei  $\beta$ -Ti-Legierungen festgestellt, teilt sich die Wasserstoffaufnahme von Ti-6Al-4V wie in **Bild 4-9** dargestellt über die Zeit allgemein in die Phasen Inkubation, Absorption und Einstellung einer Sättigungskonzentration auf. Die ebenfalls dort abgebildete Abweichung der experimentell ermittelten Wasserstoffaufnahmekurven im Vergleich zu den mittels FEM simulierten Wasserstoffaufnahmekurven gibt einen Hinweis darauf, dass die Wasserstoffaufnahme für alle untersuchten Zustände nicht diffusionskontrolliert, sondern von Oberflächenreaktionen, wie beispielsweise der Dissoziation der Wasserstoffmoleküle am Probenrand, dominiert wird. Die experimentelle Bestimmung der Dissoziationskonstanten kann in einer Fortführung des Projektes eingebracht werden, um die Genauigkeit der mittels FEM simulierten Wasserstoffkonzentrationsprofile zu erhöhen.

Ein Vergleich der Inkubationszeiten belegt den ebenfalls großen Einfluss des Oberflächenbehandlungsprozesses auf die Kinetik der Wasserstoffaufnahme (**Tabelle 4-5**). Für weitere Untersuchungen, die auf eine Wasserstoffbeladung bei 600°C und weniger abzielen, empfiehlt sich daher eine Optimierung des Versuchsaufbaus zur Oberflächenentfettung und -aktivierung sowie der Pd-Beschichtung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Beschichtungsqualität. Darüber hinaus wurden die Beobachtungen von *Senemmar* [2], *Lohse* [3] und *Schmidt* [4] bestätigt, dass die Reaktionsenthalpie bei der Wasserstoffaufnahme unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck negativ ist und die Reaktion

somit exotherm abläuft. Für Konzentrationen bis 40 At.-% folgt die H-Sättigungskonzentration zudem dem *Sieverts*-Gesetz (**Bild 4-10**). Von *Schmidt* [4] wurde ab diesem Wert eine zunehmende Interaktion zwischen den Atomen der Legierungselemente und den Wasserstoffatomen proklamiert, da sich das thermodynamische Gleichgewicht bereits bei niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen einstellt, als das *Sieverts*-Gesetz erwarten ließe. Ein Nachweis dessen könnte durch *in situ* Wasserstoffbeladung am TEM erbracht werden (vgl. Ref. [242]).

Die gefügeabhängigen Wasserstofflöslichkeiten variieren für 100 mbar und 500°C zwischen 26,6 At.-% (bimodal) und 40,8 At.-% (globular), wobei letztere laut *Shen* und *Perng* [207] die einzige T-p<sub>H</sub>-Kombination darstellt, welche eine direkte Hydridbildung bei der Wasserstoffbeladung zur Folge haben kann (**Bild 4-11**). Dies könnte für die Anwendung des *THT*-Prozesses in Kombination mit einem AM-Prozess interessant sein, da dort die Gefahr von hydridinduzierter Rissbildung reduziert sein sollte [172]. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Wasserstoffkonzentration scheint jedoch der Einfluss der Gefügemorphologie auf die Wasserstofflöslichkeit abzunehmen. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass die Gefügemorphologien infolge der Erwärmung bis 800°C eine Wärmebehandlung erfährt und die Gefüge zunehmend aneinander angeglichen werden. Im Vergleich zu den bereits von *Shen* und *Perng* [207] publizierten Ergebnissen volumetrischer Untersuchungen zur Wasserstoffaufnahme in Ti-6Al-4V treten Abweichungen von 20 – 46 % (600°C) und 40 – 135 % (700°C) auf. Die zum Teil großen Unterschiede weisen auf eine Abweichung der  $\beta$ -Phasenanteile und der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Chargen hin. So kann zum Beispiel ein erhöhter Vanadium-Anteil die Wasserstofflöslichkeit steigern [243].

## 5.2 Thermohydrogene Behandlung zur Erzeugung von Gefügegradienten in Ti-6Al-4V

Die Auswahl des am besten geeigneten Lösungsglühzustandes erfolgte zum einen auf Basis der gefügeabhängigen Materialkennwerte  $D_{H,eff}$  und  $c_{H,max}$ . Zum anderen wurde die Neigung zur hydridinduzierten Rissbildung der Gefügezustände in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffpartialdruck als wichtiges Kriterium benutzt. Hierbei zeigte das lamellare Gefüge im Vergleich zu der globularen und bimodalen Gefügemorphologie den größten Widerstand gegen hydridinduzierte Rissbildung. Die Ursache dafür kann in der höheren Bruchzähigkeit und Duktilität [17] dieses Gefüges begründet sein. Da die Wasserstoffbeladung des lamellaren Gefüges bei 500°C und 100 mbar die Einstellung eines

Wasserstoffkonzentrationsgradienten mit der hier maximal möglichen Wasserstoffkonzentration im Rand, bei der es nicht zur Rissbildung kommt (vergleiche **Bild 4-14**), ermöglichte, wurde diese Parameterkombination als vielversprechend eingestuft.

Darauf aufbauend wurde ein Wasserstoffpartialdruck von 20 mbar für die Wasserstoffbeladung identifiziert, welche einen Wasserstoffkonzentrationsgradienten mit maximal möglicher Eindringtiefe von 750  $\mu\text{m}$  mit der zur Bildung von Hydriden bei der Abkühlung nötigen Wasserstoffkonzentration ( $\sim 15 \text{ At.-%}$ ) erzeugt und durch die gerade noch keine Risse hervorgerufen wurden. Die Bestimmung der Wasserstoffentgasungstemperatur konnte auf Basis der Untersuchungen von *Dunstan et al.* [172] erfolgen. Dort wurde ein hinsichtlich der im Probenrand vorliegenden Wasserstoffkonzentration vergleichbarer Beladungszustand untersucht und der beste Kompromiss aus Festigkeit und Duktilität im Zugversuch für eine Wasserstoffentgasungstemperatur von  $750^\circ\text{C}$  ermittelt.

- Mittels FEM abgeschätzte Wasserstoffkonzentrationsprofile

Die mittels FEM-Simulation abgeschätzten Wasserstoffkonzentrationsprofile, die auf den zuvor beschriebenen Werkstoffkennwerten zur Wasserstoffaufnahme basieren, konnten zur groben Abschätzung der Wasserstoffbeladungs- und Entgasungszeiten verwendet werden. Ein *in situ*-Nachweis von Wasserstoffkonzentrationen, der die Wasserstoffkonzentrationsprofile bestätigen kann, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht, da die hohe Beweglichkeit des Wasserstoffs [236] im Metallgitter die Bestimmung der lokalen Wasserstoffkonzentration sehr erschwert. *Conforto* und *Feaugas* [242] konnten mobile, sich in Ti fortbewegende Wasserstoffatomspuren mittels *in situ* Heizversuchen im TEM nachweisen. Ein vergleichbarer Versuch könnte von Interesse sein, um die temperaturabhängigen Diffusionswege der Wasserstoffatome innerhalb des Gefüges zu identifizieren.

Der zur Abschätzung der experimentellen Wasserstoffbeladungsdauer eingeführte OFK liegt im Bereich von 12 – 43 (**Tabelle 4-6**, **Tabelle 4-8**, **Tabelle 4-9**, **Tabelle 4-12** und **Tabelle 4-14**). Diese großen Werte weisen ebenfalls auf einen großen Einfluss des Oberflächenbehandlungsprozesses auf das Ergebnis hin, welcher für die kommerzielle Anwendung verkleinert und hinsichtlich Reproduzierbarkeit deutlich verbessert werden muss. Die Größenordnung des OFK's belegt, dass die 2D-Simulation zurzeit nicht über ausreichende Inputparameter zur realitätsnahen Beschreibung der Wasserstoffaufnahme-reaktion verfügt. Auch wenn diese den Zweck der Fragestellung in dieser Arbeit erfüllt hat und darüber hinaus eine mechanismenbasierte Simulation der Wasserstoffaufnahme durchgeführt wurde, sollte in weiteren Untersuchungen die experimentelle

Bestimmung und Implementierung der Phasengrenzreaktion an der Oberfläche in die Modellierung für eine verbesserte Berechnung der Wasserstoffbeladungsprofile sorgen. Nichtsdestotrotz wird die 2D-FEM-Simulation mittels MATLAB<sup>®</sup> für die Bestimmung der lokalen Wasserstoffkonzentrationen nur eine gute Näherung liefern können, da diese die Thermodynamik in Form der effektiven und gefügeabhängigen Wasserstofflöslichkeit als Inputparameter berücksichtigt, die wasserstoffinduzierte Phasenneubildung (z. B.  $\delta$ -Phase) und die lokalen Wasserstofflöslichkeiten der einzelnen Phasen jedoch nicht mit einbeziehen kann.

- Gemessene Härteverläufe

Die Ergebnisse der experimentell ermittelten Härteprofile (**Bild 4-15**) weisen einen Härtegradienten nach, der sich durch eine Abnahme der Härte mit zunehmendem Oberflächenabstand auszeichnet. Ein Zusammenhang zwischen dem lokalen Härtewert und der Wasserstoffkonzentration konnte lediglich qualitativ hergestellt werden, da die Möglichkeiten zur lokalen Wasserstoffkonzentrationsbestimmung (noch) begrenzt sind. Dennoch kann attestiert werden, dass die Ergebnisse auf die Etablierung eines zielführenden Wasserstoffkonzentrationsgradienten hinweisen.

- BSE-Gefügebilder

Der *THT*-induzierte Gefügegradient, der ohne Auslagerung erzeugt wurde, war im BSE-Kontrast im REM zu erkennen und konnte durch die Bestimmung der stereologischen Parameter nachgewiesen werden (**Bild 4-16** und **Tabelle 4-7**). Für zwei unterschiedliche *THT*-Pfade konnte eine zielführende Gefügegradierung nachgewiesen werden, bei der die  $\alpha$ -Partikelgröße im Randbereich im Vergleich zum Lösungsglühzustand um 40 % ab- und die Eindringtiefe des globularen Gefüges um 20 % zunimmt. Nichtsdestotrotz war die erzielte Eindringtiefe deutlich geringer als angenommen und beabsichtigt. Eine Vergrößerung der Eindringtiefe könnte durch das Erhöhen des Wasserstoffpartialdrucks und der Wasserstoffbeladungsdauer im Anschluss an eine im Schutzgas durchgeführte Lösungsglühbehandlung realisiert werden. Die Lösungsglühbehandlung könnte dabei eine Gefügerandschicht erzeugen, die keinen weiteren Sauerstoff aufgenommen hat, somit duktiler [16] und folglich resistenter gegenüber hydridinduzierten Rissen ist und damit eine größere Wasserstoffkonzentration in randnahen Bereichen erlaubt.

- Gefügeuntersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie

Die XRD-Analyse des H-beladenen und -entgasten Zustandes (**Bild 4-17**) lassen die Bildung der  $\alpha_2$ - und der  $\delta$ -Phase nach der Wasserstoffbeladung und deren Auflösung nach der Wasserstoffentgasung vermuten. Allerdings weisen die Ergebnisse auf geringe Phasenvolumenbruchteile und Partikelgrößen der Ausscheidungen hin, womit diese nur schwer im XRD detektiert und quantifiziert werden können. Aus diesem Grund wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Als weiterführende Arbeiten empfiehlt sich eine XRD-Messung mit Synchrotron-Strahl, wie sie beispielsweise in Ref. [7] beschrieben sind.

### 5.3 Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften des *THT*-induzierten Gefügegradienten

Die Evaluation der mechanisch-technologischen Eigenschaften erfolgte durch einen Vergleich des Verhaltens im Zug- und Schwingfestigkeitsversuch mit dem Verhalten eines Referenzzustands. Dieser wurde durch eine Wärmebehandlung erzeugt, deren Parameter in allen 4 Prozessschritten mit denen des finalen *THT*-Prozesses identisch sind. Der zweite Referenzwärmebehandlungsschritt (Pendant zu Wasserstoffbeladung des *THT*-Prozesses) wurde jedoch in Helium statt in wasserstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt. Auf diese Weise sollte ein homogenes Gefüge, welches dem Kern der *THT*-Proben ähnelt, erzeugt werden. Zuvor wurden allerdings die beiden *THT*-Prozessansätze (Pfad A und Pfad B) ohne Auslagerung hinsichtlich ihres Widerstands gegen Ausbreitung kurzer Ermüdungsrisse verglichen, um einen der beiden Pfade als die vielversprechendere Prozessroute identifizieren zu können.

- Verhalten kurzer Ermüdungsrisse

Die nach Pfad A thermohydrogen behandelte Probe (**Bild 4-19**) wies einen hinsichtlich der Zyklenzahl um den Faktor 2 (100 MPa) – 4 (150 MPa) höheren Widerstand gegen Rissinitiierung als die Pfad B-Probe (**Bild 4-20**) auf. Die Zyklenzahl, ab der der Übergang vom Kurzriss- zum Langrissermüdungsverhalten erfolgte, lag für Pfad A um den Faktor 3 (100 MPa) – 5 (150 MPa) höher als für Pfad B. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass die durch Pfad B erzeugte Tiefe der durch *THT* beeinflussten Zone zu gering und die Gefahr der Bildung hydridinduzierten Oberflächenrisse nach der Wasserstoffbeladung zu groß ist. Um diese Vermutung zu überprüfen, bietet sich eine Simulation der Wasserstoffbeladung bei den entsprechenden Parametern sowie eine Messung der  $\delta$ -Phasenanteile mittels *t*-EBSD an [240, 244]. Bereits kleine Abweichungen in der oberflächennahen Wasserstoffkonzentration können einen

großen Einfluss darauf haben, ob ein rissinitiierender Wasserstoffkonzentrationswert überschritten wird oder nicht. Der Pfad A-Zustand wurde demnach als der Zustand identifiziert, der vor allem wegen seiner größeren Eindringtiefe und der geringeren Tendenz zu oberflächennaher Rissbildung eine höhere Ermüdungslebensdauer im Schwingfestigkeitsversuch in Aussicht stellt.

- Zugversuch

Die *THT*-Zustände mit und ohne Auslagerung wurden mit dem Referenzzustand, der ebenfalls die Auslagerung beinhaltet, hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften unter monotoner Last verglichen. Hierbei konnte ein Anstieg des E-Moduls um 10 – 11 % durch die Auslagerung des *THT*-Zustandes beobachtet werden (**Bild 4-24** und **Tabelle 4-11**). Dieser Anstieg kann mit einer erhöhten Steifigkeit begründet werden, welche durch eine mit der Auslagerung einhergehenden Veränderung des  $\beta$ -Volumenanteils und der chemischen Zusammensetzung der Matrix gesteigert wird. Außerdem kann die Ausscheidung der  $\alpha_s$ -Phase für eine Zunahme des E-Moduls verantwortlich sein. Im Vergleich mit der Referenz muss konstatiert werden, dass die Gefügegradierung mittels *THT* die anwendungsrelevanten mechanischen Eigenschaften unter statischer Beanspruchung nicht signifikant verbessert. Die Ergebnisse von *Berg* [73], die einen deutlichen Anstieg der Streckgrenze für einen ausgelagerten, gradierten Zustand nachwiesen, können hier nicht als Referenz dienen. Der dort festgestellte Anstieg bezieht sich auf eine nicht ausgelagerte Referenz.

- Wöhlerlinien

Der Schwingfestigkeitsversuch wies für den *THT*-Zustand eine Steigerung der Ermüdungslebensdauer infolge der Auslagerung nach, die über alle Datenpunkte gemittelt  $415 \% \pm 2 \%$  beträgt (**Bild 4-26**). Im Vergleich mit der Referenz liegt dieser Anstieg gar bei  $420 \% \pm 3 \%$ . Der Vergleich der Ermüdungsdaten zwischen dem ausgelagerten *THT*-Zustand und der Referenz zeigt im Kurzzeitbereich ( $N_B < 5 \cdot 10^4$ ) eine Zunahme der Ermüdungslebensdauer um den Faktor 5 und im Zeitfestigkeitsbereich ( $5 \cdot 10^4 < N_B < 10^7$ ) um den Faktor 3 – 6 ( $5 \cdot 10^4 < N_B < 10^7$ ). Darüber hinaus soll hervorgehoben werden, dass die Ermüdungsfestigkeit bei Erreichen der Grenzlastspielzahl für den ausgelagerten *THT*-Zustand um 17 % höher liegt als die Ermüdungsfestigkeit der Referenz. Die Härteverläufe (**Bild 4-22**, Zunahme der Härte im randnahen Bereich um 6 %) und die stereologischen Parameter (**Bild 4-23** und **Tabelle 4-10**, Abnahme der  $\alpha$ -Lamellen- und  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite), die an den Ermüdungsproben ermittelt wurden, können dies mit der erfolgreichen Gefügegradierung begründen. Zum einen verfügt der ausgelagerte

*THT*-Zustand vermutlich über einen größeren Widerstand gegen Rissinitiierung, da der ausgelagerte *THT*-Zustand eine um 13 % (Zentrum) – 38 % (Randnähe) geringere  $\alpha$ -Lamellenbreite und eine um 24 % (Zentrum) – 61 % (Randnähe) reduzierte  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite, jeweils im Vergleich zur Referenz, aufweist. Zum anderen sind die Härtewerte in den Probenbereichen mit 1000  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand für den ausgelagerten *THT*-Zustand geringer als für den Referenzzustand (Differenz: 6 %). Dies ist ein Indiz dafür, dass der ausgelagerte *THT*-Zustand duktiler ist [18] und dessen Gefüge somit die Ermüdungsrissausbreitung stärker hemmt als der Referenzzustand [31].

- Gefügeuntersuchungen der ermüdungsfestigkeitssteigernden Mechanismen mittels TEM

Mittels STEM-EDX wurden Ausscheidungen in der  $\alpha$ -Phase mit erhöhter V-Konzentration nachgewiesen (**Bild 4-28**), welche aufgrund der Morphologie im Einklang mit den Untersuchungen von *Wang* und *Li* [212] als  $\alpha_s$ -Ausscheidungen identifiziert werden konnten. Dabei kann es sich aber auch um die martensitische  $\alpha'$ -Phase handeln [245]. Aufgrund der geringen Partikelgröße wird in weiterführenden Arbeiten eine Quantifizierung der  $\alpha_s$ -Phasenanteile mittels t-EBSD nötig sein. Der randnahe Volumenbruchteil der  $\alpha_s$ -Phasenanteile kann dann als zentraler Indikator einer *THT*-induzierten Gefügemodifikation hinsichtlich der resultierenden Ermüdungseigenschaften verwendet werden. *Peters* und *Lütjering* [213] machten die  $\alpha_s$ -Ausscheidungen für eine 9 %-ige Erhöhung der Ermüdungslebensdauer in Beta-Cez (Ti–5Al–2Cr–1Fe–4Mo–2Sn) verantwortlich. Da die Auslagerungsdauer und -temperatur durch *THT* um 25 % (*t*) respektive 4 % (*T*) reduziert wurden, kann der hier entwickelte *THT*-Prozess aufgrund der energiesparsameren Prozessierung beworben werden. Darüber hinaus sollten die V-reichen Bereiche in **Bild 4-28** mit der Methode der Beugung ausgewählter Bereiche (SAD, engl. *Selected Area Diffraction*) im TEM untersucht werden, um zu überprüfen, ob es sich dabei tatsächlich um die  $\alpha_s$ -Phase handeln kann [246].

## 5.4 Übertragung der *THT*-induzierten Gefügegradienten

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Gefügegradierung durch den *THT*-Prozess auf ein Bauteil mit komplexer Geometrie wurde dieser auf eine Rohrprobe mit variabler Wandstärke und auf industriell additiv gefertigte Proben angewandt. Die Evaluation der Übertragung erfolgte durch die Bestimmung der resultierenden stereologischen Mikrostrukturparameter und der mechanisch-technologischen Eigenschaften.

- Demonstratorbauteil

Im Falle der Rohrprobe mit variabler Wandstärke wurde der Gefügegradient mittels Härteverläufen (**Bild 4-32**) und den an REM-Aufnahmen ermittelten stereologischen Parametern (**Bild 4-33** und **Tabelle 4-13**) bewertet. Eine Bestimmung der Zug- und Schwingfestigkeit war nicht möglich, da die Rohrprobengeometrie eine entsprechende zuverlässige Prüfung nicht zulässt. Die Ergebnisse der Härtemessungen dokumentieren eine durch den *THT*-Prozess gesteigerte Härte, deren Anstieg im Vergleich zur Referenz im Mittel um  $5\% \pm 4\%$  (2 mm Wanddicke) bzw.  $4\% \pm 7\%$  (1 mm Wanddicke) beträgt. Dabei fällt die Härte vom Rand zur Probenmitte um 15 % (2 mm) bzw. 25 % (1 mm) ab. Die stereologischen Parameter belegen für den *THT*-Zustand eine Zunahme der  $\alpha$ -Lamellenbreite vom Rand zur Probenmitte um 38 % (2 mm) – 44 % (1 mm) und der  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite um 12 % (1 mm) – 73 % (2 mm). Im Vergleich mit der Referenz sind die  $\alpha$ -Lamellenbreite an gleicher Stelle um 19 % (2 mm) – 50 % (1 mm) und die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite um 34 % (2 mm) geringer. Lediglich die  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite an 1 mm Wanddicke ist für den *THT*-Zustand um 6 % größer als die Referenz. Dennoch können die Reduktion der Lamellen(paket)breite für die Härtezunahme verantwortlich gemacht werden.

Schließlich konnte eine zielführende Gefügegradierung des Rohrprofils vorgenommen und damit die Möglichkeit einer industriellen Anwendung des *THT*-Prozesses auf bereits in die Endform gebrachte Bauteile belegt werden. Zukünftig könnte die Ermittlung der Ermüdungseigenschaften eines bauteilnahen Demonstrators nach dem Vorbild von *Atzori et al.* [247] erfolgen.

- Additiv gefertigte Proben

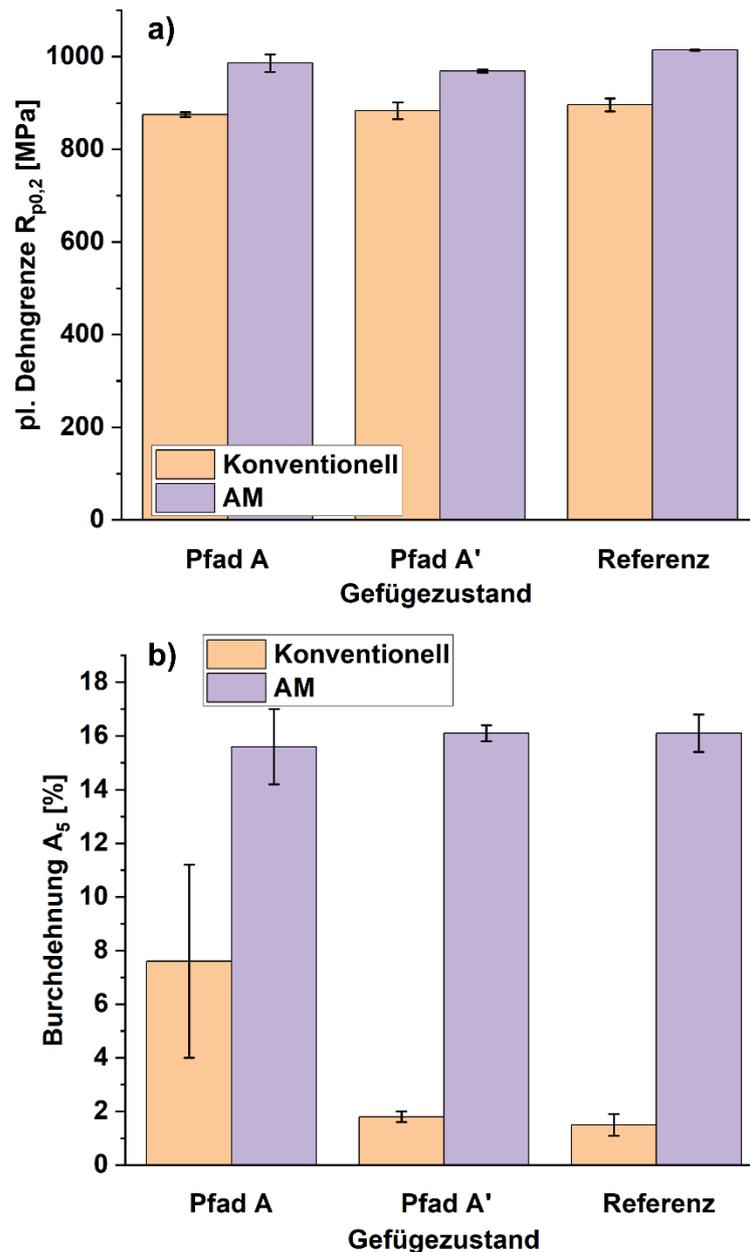
Die Gefügegradierung der additiv gefertigten Proben wurde ebenfalls mittels experimentell ermittelten Härteverläufen (**Bild 4-36**) und den stereologischen Parametern (**Bild 4-37** und **Tabelle 4-15**) bewertet. Zusätzlich konnten die mechanisch-technologischen Eigenschaften hinsichtlich des Verhaltens im Zugversuch (**Bild 4-38** und **Tabelle 4-16**) sowie der Ermüdungslebensdauer im Umlaufbiege- (**Bild 4-39**) und Dauerschwingversuch (**Bild 4-40**) evaluiert werden. Obwohl die Härteverläufe durch den *THT*-Prozess mit und ohne Auslagerung im Vergleich zur Referenz nahezu unverändert blieben, konnte ein Gefügegradient hinsichtlich der  $\alpha$ -Lamellenbreite (Zunahme vom Rand zum Zentrum um 29 % für den Pfad A'-Zustand und um 22 % für den Pfad A-Zustand beobachtet werden. Im

Vergleich zur Referenz wurde die  $\alpha$ -Lamellenbreite um 35 % (mit Auslagerung) bzw. 22 % (ohne Auslagerung) reduziert.

Im Zugversuch konnte, wie bei den konventionellen Proben, keine Verbesserung der mechanisch-technologischen Eigenschaften unter monotoner Last festgestellt werden. Die Ermüdungslebensdauer bei Umlaufbiegung, die aufgrund begrenzter Probenanzahl nur für den *THT*-Zustand ohne Auslagerung und die Referenz bestimmt werden konnte, wies ebenfalls keine Zunahme auf. Im Dauerschwingversuch wurde für die mit dem *THT*-Prozess inklusive Auslagerung behandelten Proben allerdings ein Anstieg der Ermüdungsfestigkeit von 8 % und eine Erhöhung der Ermüdungslebensdauer im HCF-Bereich von 31 % detektiert. Damit ging allerdings eine hohe Prozessdauer (weitere ~20 h Wärmebehandlung nach der additiven Fertigung, siehe **Bild 4-34**) einher. Ob und inwiefern dies wirtschaftlich ist und im sinnvollen Verhältnis zur resultierenden Gewichtseinsparung einzelner Bauteile stehen kann, muss für jeden speziellen Anwendungsfall neu bewertet werden.

- Vergleich der konventionellen Proben mit dem Demonstrator und den additiv gefertigten Proben

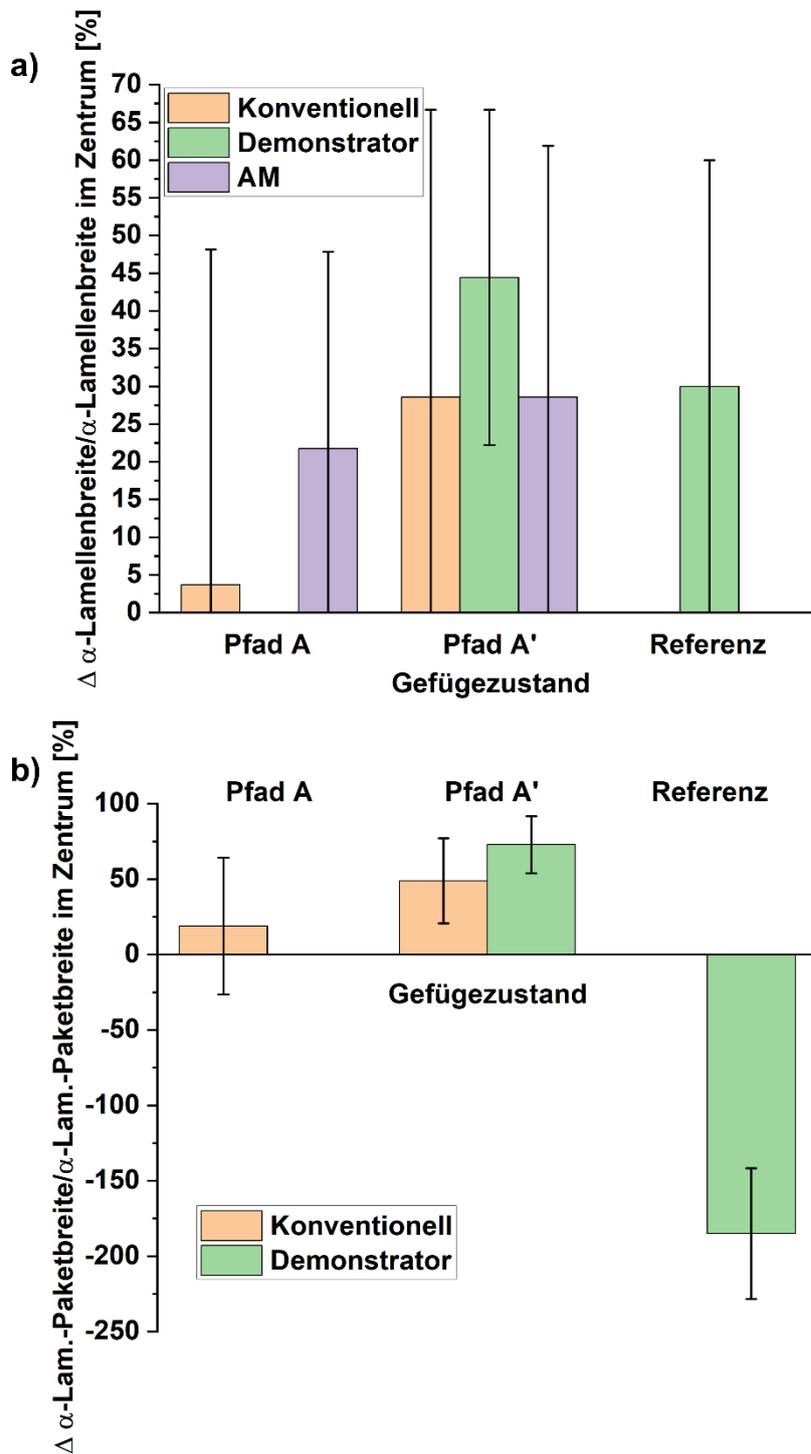
**Bild 5-1** vergleicht die Streckgrenze (**Bild 5-1 a**) und Bruchdehnung (**Bild 5-1 b**) für die konventionellen und die additiv gefertigten Proben.



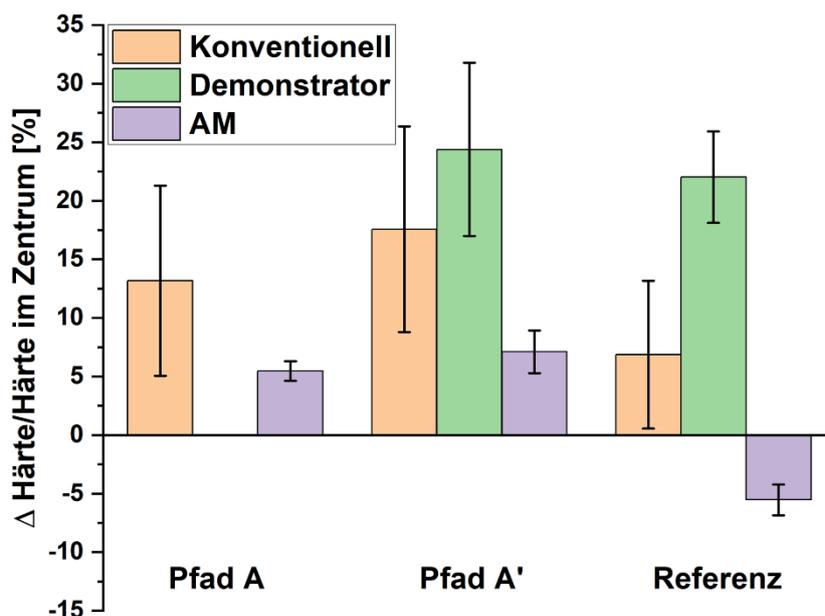
**Bild 5-1:** Vergleich der Streckgrenzen (a)) und Bruchdehnungen (b)) der untersuchten Probengeometrien

**Bild 5-1 a)** und **Bild 5-1 b)** unterstreichen, dass die hier erzeugte Gefügegradierung die mechanischen Eigenschaften unter monotoner Beanspruchung nicht signifikant beeinflusst. Der Vergleich der drei untersuchten Probenmaterialien hinsichtlich der  $\alpha$ -Lamellen- (**Bild 5-2 a)**) und  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite (**Bild 5-2 b)**) sowie des Härteabfalls (**Bild 5-3**) veranschaulicht die zuvor in diesem Unterkapitel diskutierten Aspekte. Darüber hinaus soll eine Überlagerung des Wöhlerdiagramms der untersuchten *THT*-Zustände an den konventionell gefertigten Proben mit den Daten von *Hines* [211] (**Bild 5-4**) den Einfluss der

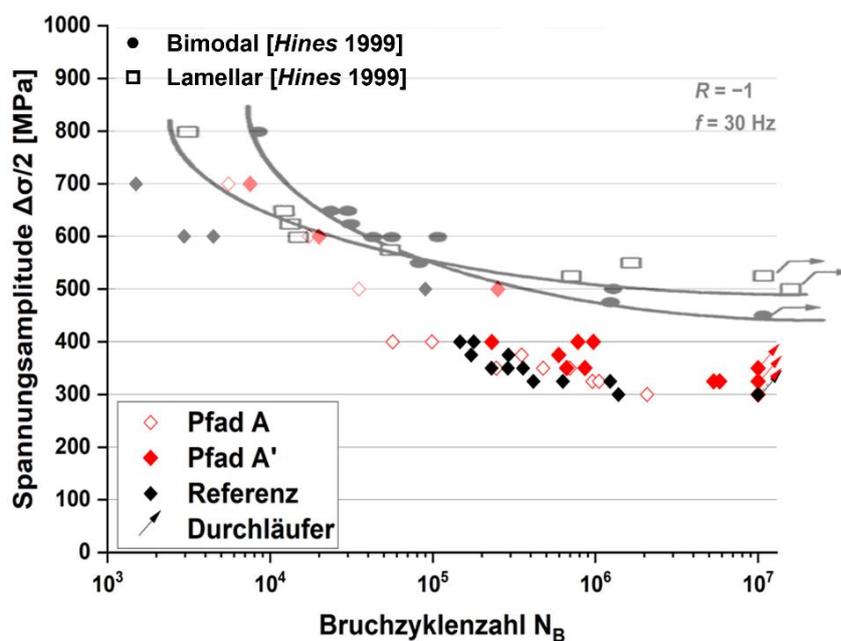
$\alpha$ -Lamellen- und  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite sowie des Härteabfalls auf die Ermüdungseigenschaften einordnen.



**Bild 5-2:** Vergleich der Unterschiede ((Werte in Randnähe – Werte in Zentrum)/Werte in Zentrum)) der  $\alpha$ -Lamellenbreite (a) und  $\alpha$ -Lamellenpaketbreiten (b) der untersuchten HCF-Probengeometrien (AM-Proben wiesen keine  $\alpha$ -Lamellenpakete auf)



**Bild 5-3:** Vergleich der Härtegradienten ((Härte in Randnähe – Härte in Zentrum)/Härte in Zentrum) der untersuchten HCF-Probengeometrien



**Bild 5-4:** Vergleich der Wöhlerkurven des untersuchten *THT*-Zustandes mit den Werten von Hines [211] für bimodale und lamellare Morphologie (Werte der additiv gefertigten Proben nicht absolut angegeben, daher im Vergleich nicht berücksichtigt)

**Bild 5-2 a) und b)** verdeutlicht, dass der Grad der Abnahme der  $\alpha$ -Lamellenbreite (44 %) und der  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite (73 %) vom Probenrand ins Probeninnere im Allgemeinen für den Pfad A'-Zustand und im Speziellen für die Demonstratorprobe am stärksten ist (konventionell gefertigte Probe:  $\alpha$ -Lamellenbreite: 29 %,  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite: 49 %).

Der steilste Härtegradient der untersuchten Zustände (**Bild 5-3**) wird ebenfalls für den Demonstrator im Pfad A'-Zustand (24 %, i. Vgl. zu 18 % für Pfad A'-Zustand der konventionellen Probe) gemessen. Dementsprechend scheint ein dünnwandiges Bauteil die Gefügegradierung durch *THT* zu begünstigen. Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass die Referenz des Demonstrators einen deutlichen Härtegradienten aufweist, der aufgrund der rascheren Abkühlung des oberflächennahen Probenbereichs hervorgerufen sein kann. Inwieweit die Gefügegradierung der Demonstratorprobe die Ermüdungseigenschaften verbessert, muss jedoch noch überprüft werden.

Im Hinblick auf die Ermüdungslebensdauerdaten aus **Bild 5-4** und unter Berücksichtigung der Gradierung der  $\alpha$ -Lamellenbreite, der  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite und der Härte der konventionellen Probe (**Bild 5-2** und **Bild 5-3**) scheinen, wie von *Lütjering* und *Williams* [16] postuliert, die  $\alpha$ -Lamellenbreite und der  $\alpha$ -Lamellenpaketbreite wichtige Größen bei der Verbesserung der Ermüdungseigenschaften durch eine Gefügegradierung zu sein. Allerdings kann nur spekuliert werden, ob die Reduktion der letztgenannten beiden Größen primär das Stadium der Ermüdungsrissbildung oder des -wachstums beeinflusst und welche Größe den stärkeren Einfluss hat.

**Bild 5-4** verdeutlicht, dass der Pfad A'-Zustand gerade im LCF-Bereich eine zu den Ergebnissen von *Hines* [211] vergleichbare Ermüdungsfestigkeit aufweist. Dies kann darauf hindeuten, dass die hier erfolgte Gefügegradierung eine stärkere Erhöhung des Widerstandes gegen Rissausbreitung als gegen Rissinitiierung zur Folge hat. Die Gradierung der  $\alpha$ -Lamellenbreite um  $\sim 1 \mu\text{m}$  (30 %) und der Härte um  $\sim 8 \%$  für den AM-Zustand ist nach dem Wöhlerdiagramm in **Bild 4-40** nicht ausreichend für eine signifikante Verbesserung der Ermüdungslebensdauer. Dies wirft für zukünftige Arbeiten die Frage auf, wie stark die Gradierung der genannten beiden Größen ausfallen muss, wenn die initiale  $\alpha$ -Lamellenbreite ( $2,1 \mu\text{m}$ ) bereits niedrig ist.

## 5.5 Simulation der Ti–H-Wechselwirkung

Eine ganzheitliche Modellierung der Ti–H-Wechselwirkung kann die Grundlage für die Auslegung der *THT*-Prozessparameter bilden. Die dafür nötige Kopplung der thermodynamischen (von ChemApp<sup>TM</sup> bereitgestellt) und kinetischen (mittels COMSOL<sup>®</sup> berechnet) Daten wurde mittels Livelink<sup>TM</sup> von MATLAB<sup>®</sup> erzeugt. Zuvor mussten jedoch die thermodynamischen Daten in FactSage<sup>TM</sup> implementiert und die anhand der CALPHAD-Methode simulierten Phasendiagrammen überprüft werden.

- Mittels CALPHAD berechnet Ti–6Al–4V/H-Phasendiagramm

Nach der Berechnung der binären und ternären Phasendiagramme (vgl. **Bild 4-41** und **Bild 4-42**) und deren Validierung durch experimentell bestimmte und modellierte Daten konnte das quasibinäre Ti–6Al–4V/H-Phasendiagramm (**Bild 4-43**) modelliert werden. Hierbei wurde im Vergleich zu den experimentellen Literaturdaten [7, 150, 151, 207, 235] ein Unterschied hinsichtlich der von der Wasserstoffkonzentration abhängigen  $\beta$ -Transus-temperatur von 8 – 10 % festgestellt. Die für die Bildung der  $\delta$ -Phase nötige Wasserstoffkonzentration weicht in dem modellierten Diagramm um 10 – 11 % vom experimentell bestimmten Wert ab; zudem wird eine um 21 °C geringere Bildungstemperatur vorhergesagt. Die Abweichungen können sowohl auf das Fehlen ternärer Interaktionsparameter für die Elemente Ti, Al, V und H als auch auf Messfehler bei der experimentellen Bestimmung hinweisen, welche in weiterführenden Untersuchungen identifiziert und berücksichtigt werden müssen.

Zur Validierung der thermodynamischen Daten wurde die Wasserstofflöslichkeit mittels FactSage™ berechnet und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen. Die berechnete Wasserstofflöslichkeit lag im Mittel um 113 %  $\pm$  88 % über der experimentell bestimmten Wasserstofflöslichkeit (**Bild 4-45** und **Tabelle 4-18**). Diese Abweichung kann darauf zurückgeführt werden, dass in der Simulation die Oberflächenreaktion, die Gefügemorphologie und die Korngröße keine Berücksichtigung finden. Deren Implementierung sollte ebenfalls Teil vertiefender Arbeiten sein, die sich mit der modellartigen Abbildung der Wasserstoffaufnahme unter Einbeziehung von beispielsweise der Dichte-Funktional-Theorie beschäftigen [248].

- Mechanismenbasierte Modellierung

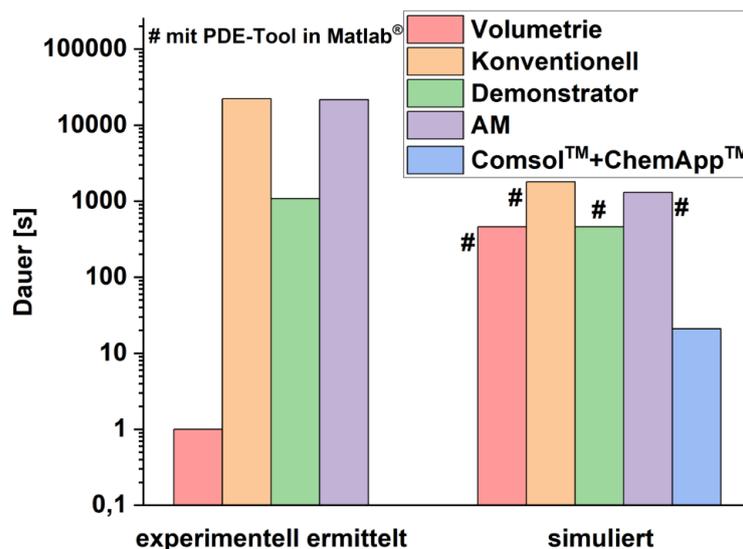
Die mechanismenbasierte Modellierung der Wasserstoffaufnahme in Ti–6Al–4V und deren Einfluss auf das Gefüge wurde für die isobare Beladung bei 500 °C, 1 bar Gesamtdruck und 20 mbar Wasserstoffpartialdruck durchgeführt. Diese konnte bereits nach 1000 ms Simulationszeit einen Wasserstoffkonzentrationsgradienten (**Bild 4-46**) ermitteln, der für den Bereich vom Rand bis 25  $\mu$ m Abstand zur Oberfläche eine Wasserstoffkonzentration von 15 At.-% oder mehr aufwies. Da der Bildbereich, für den die lokalen Konzentrationen in der Simulation berechnet werden können, nicht mehr als 100  $\mu$ m Abstand zur Oberfläche abbilden kann, ist ein Vergleich mit den mittels 2D-FEM-Simulation berechneten Wasserstoffbeladungsdauern nicht möglich. Bei Letzteren wurden Simulationsbereiche von

mindestens 200  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand berechnet. Das simulierte  $\alpha$ -Phasenkonzentrationsprofil (**Bild 4-47**) belegt die  $\beta$ -stabilisierende Wirkung des Wasserstoffs, durch die es bei den oben genannten Bedingungen zu einer  $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenumwandlung ab 13 At.-% Wasserstoffkonzentration kommt. Die Berechnung der über das Simulationsgebiet gemittelten Phasenanteile (**Bild 4-48**) belegt, dass der Nachweis der  $\delta$ - und  $\alpha_2$ -Phase im REM aufgrund zu geringer Volumenbruchteile nicht möglich ist.

Die mit der mechanismenbasierten Simulation berechnete Dauer zur Einstellung der Wasserstoffsättigung in einem Bereich von der Oberfläche bis 150  $\mu\text{m}$  Oberflächenabstand war um den Faktor 40 geringer als die in den volumetrischen Messungen ermittelte Wasserstoffbeladungsdauer für eine Probe mit  $\varnothing$  5 mm. Auch wenn die Simulation eines Bildbereichs mit vergleichbaren Dimensionen mit der hier verwendeten Berechnungsmethode nicht möglich ist; die berechnete Wasserstoffbeladungsdauer bis zum Einstellen der Sättigung würde über den 15 s liegen, die für 150  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe berechnet wurde. Dementsprechend ist der OFK für die mittels mechanismenbasierter Simulation bestimmte Wasserstoffbeladungsdauer deutlich geringer als der im Zusammenhang mit der FEM-Simulation bestimmte OFK. Die Gründe für die Abweichung zwischen den experimentell und simulativ ermittelten Zeitdauern für die Diffusion liegen in den folgenden vereinfachenden Annahmen des Simulationsmodells:

- Diffusion durch Grenzschicht (Zunder, etc.) wird vernachlässigt
- H-Aktivität wird als konstant angenommen
- Gradienten in der Gasatmosphäre werden vernachlässigt
- Kinetik an der Oberfläche wird vernachlässigt

Da die Simulation Leerstellen, Phasengrenzflächen und Versetzungen nicht betrachtet, kann den Tabellenwerken von *Mehrer et al.* [249] entnommen werden, dass die theoretisch berechnete Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit um 3 Größenordnungen größer ist als der hier experimentell bestimmte  $D_{\text{H,eff}}$  (**Bild 4-8**). Ein weiterer Einflussfaktor ist die Verwendung eines realen komplexen Gefüges, was ein Alleinstellungsmerkmal für die hier verwendete Modellierung bedeutet. **Bild 5-5** stellt alle experimentell ermittelten und simulierten Wasserstoffbeladungsdauern gegenüber.



**Bild 5-5:** Vergleich der experimentell ermittelten und simulierten H-Beladungsdauern zur Einstellung der experimentell gemessenen H-Konzentration

Die logarithmische Skalierung in **Bild 5-5** verdeutlicht die großen Abweichungen zwischen der Simulation und der Realität. Um dies zu begründen, kann für die mechanismenbasierte Simulation herausgestellt werden, dass die Gefügeimplementierung zu einer großen Anzahl von finiten Elementen führt und somit die Komplexität der Berechnung erhöht wird. Durch Implementierung einheitlicher und periodisch angeordneter Körner mit definierter Korngrößenweite (vgl. Ref. [204]) kann die Komplexität verringert und stattdessen der Simulationsbereich erweitert werden.

Darüber hinaus wurde als erster und einfacherer Modellierungsansatz der Ti-6Al-4V/H-Wechselwirkung die *Mean Field Method* bzw. das *Volume Homogenisation Model* verwendet. Zur Überprüfung der Konzentrationsprofile sollte in zukünftigen Arbeiten der Phasenfeldansatz verfolgt werden, da dieser im Gegensatz zum *Mean-Field-Ansatz* die Grenzflächen und die Kinetik des Stofftransports in den Phasenfeldern berücksichtigt [250]. In dem Fall könnte die Berechnung für einen kleinen Ausschnitt des realen Gefüges durchgeführt werden, um die bevorzugten Korngrenzen, an denen sich beispielsweise die  $\delta$ -Phase bildet, in dem Modell zu identifizieren. Darüber hinaus sind Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse in der Simulation nicht abgebildet. Eine Implementierung könnte nach dem Vorbild von Ref. [251] erfolgen.

Zum Zweck der experimentellen Validierung wurde die über die Eindringtiefe simulierte Konzentration der einzelnen Phasen nach der Wasserstoffbeladung (**Bild 4-49**) berechnet. Diese belegte die Bildung der Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha_2$  und  $\delta$  bis zu einer Eindringtiefe von 95  $\mu\text{m}$  und einer Größe von teilweise unter 50 nm. Dieses Ergebnis deckt sich mit der nach *THT*

gemessenen Eindringtiefe der konventionellen Proben (**Bild 4-16 b**) und **c**)), was somit die Realität näher beschreibt als die 2D-FEM-Simulation mit einer erwartbaren Eindringtiefe von bis zu 750  $\mu\text{m}$  (vgl. **Bild 4-14**).

Der qualitative Nachweis der Bildung der Phasen erfolgte durch ToF-SIMS-Messungen (**Bild 4-50**) und im TEM (**Bild 4-51** und **Bild 4-52**). Die ToF-SIMS-Messungen (**Bild 4-50**) konnten das Vorhandensein von Wasserstoff zwar nachweisen. Ein quantitativer Nachweis war allerdings nicht möglich, da die in der Messung erzielten Intensitäten für eine Bestimmung der lokalen Wasserstoffkonzentration nicht ausreichten. Die TEM-Untersuchungen in **Bild 4-51** und **Bild 4-52** lieferten einen Nachweis der im Modell ermittelten Phasen. Zur Validierung der berechneten Phasenanteile bieten sich zukünftig Untersuchungen unter Präzisionselektronenbeugung (PED, engl. *Precision Electron Diffraction*) am TEM an [252, 253], die im Rahmen dieser Arbeit nicht abgedeckt werden konnten.

Die Ergebnisse der mechanismenbasierten Simulation können abschließend als die Abbildung eines extremen Szenarios der Realität bewertet werden, welches die maximal mögliche und maximal beschleunigte Wasserstoffaufnahme beschreibt. Sie erlauben eine Aussage darüber, welche Phase sich je nach Wasserstoffbeladungstemperatur und -druck bilden kann. Darüber hinaus gilt, die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und das Modell als Grundlage für die Simulation der Wasserstoffentgasung und der Wasserstoffbeladung einer mit Pd-beschichteten Oberfläche zu verwenden. Für weitere Untersuchungen bietet sich an, die thermodynamische Datenbank zu erweitern, um die Wasserstoffbeladung eines anderen Legierungssystems mit der hier verwendeten Methode zu simulieren. Dabei kann eine additiv gefertigte metastabile  $\beta$ -Titanlegierung in den Fokus rücken, weil diese eine höhere Wasserstoffaufnahme als Ti-6Al-4V erlaubt und gleichzeitig durch die additive Fertigung die Bildung von Hydriden besser verträgt als die in Ref. [5] untersuchte Charge. Auch wenn der Anspruch auf eine ganzheitliche Beschreibung der Realität mit geringen Abweichungen noch nicht erfüllt wurde, kann das hier erzeugte Modell als Basis für weiterführende Arbeiten (Abschätzung und Optimierung der Wasserstoffbeladungsparameter mittels Simulation bspw. der Eindringtiefe des  $\delta$ -Volumenbruchteils bei Variation von  $t$ ,  $T$  und  $p_{\text{H}_2}$ ) betrachtet werden, da es das erste Modell ist, welches die Reaktion eines Metalls mit Wasserstoff sowohl thermodynamisch als auch kinetisch betrachtet.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Studie war es, eine experimentelle Methode zur gezielten Anpassung des Gefüges einer  $(\alpha+\beta)$ -Ti-Legierung (Ti-6Al-4V) durch die Veränderung der Verteilung von festigkeitssteigernden Ausscheidungen sowie der Größe der  $\beta$ -Körner und der  $\alpha$ -Lamellen(pakete) in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche (Gefügegradient) zu realisieren. Diese Anpassung sollte dazu dienen, die Ermüdungseigenschaften des Materials zu verbessern, indem eine wasserstoff-induzierte lokale Gefügeanpassung erreicht wird. Dazu wurde eine Wärmebehandlung, die eine Wasserstoffaufnahme (Wasserstoffbeladung) und -abgabe (Wasserstoffentgasung) beinhaltet (*THT*, engl. *Thermohydrogen Treatment*), entwickelt. Die Nutzung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement ruft dabei Gitterverformungen und eine Veränderung der Phasenzusammensetzungen hervor, senkt die  $\beta$ -Umwandlungstemperatur und schließt dennoch den negativen Einfluss von Wasserstoff auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften aus. Die Realisierung des Gefügegradienten sollte auf der Etablierung eines Wasserstoffkonzentrationsgradienten nach der Wasserstoffbeladung fußen. Somit sollten Gefügestände eingestellt werden können, die durch konventionelle Wärmebehandlungen nicht erzielt werden können. Darüber hinaus sollte die Verwendbarkeit des Verfahrens auf komplexe Geometrien, die nicht mit mechanischen Verfahren oberflächengehärtet werden können, bewiesen werden.

Zur Bestimmung der *THT*-Prozessparameter war die Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Materialkennwerte im Ti-6Al-4V/Wasserstoff-System erforderlich. Daher wurden der vom Lösungsglühzustand (lamellar, globular und bimodal) und von der Temperatur abhängige, effektive Wasserstoffdiffusionskoeffizient ( $D_H$ ) sowie die Wasserstofflöslichkeit experimentell bestimmt. Für die Bestimmung von  $D_H$  wurden stabförmige Proben nach halbseitiger elektrochemischer Beladung diffusionsgeglüht und der resultierende Wasserstoffkonzentrationsverlauf analysiert. Durch den Vergleich der experimentell erzeugten mit den mittels FDM simulierten Konzentrationsprofilen konnten die  $D_H$ -Werte ermittelt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass das Gefüge  $D_H$  beeinflusst und ein *Arrhenius*-Ausdruck die Temperaturabhängigkeit von  $D_H$  in guter Näherung beschreibt. Die Wasserstofflöslichkeit und die Wasserstoffaufnahmegeschwindigkeit wurden mit einer volumetrischen Messapparatur an chemisch oberflächenbehandelten und mit Pd und PdNi beschichteten Proben untersucht. Auf den Kennwerten basierend wurden Wasserstoffbeladungszeiten zur Erzeugung charakteristischer Konzentrationsprofile an zylindrischen Proben numerisch simuliert und abgeschätzt.

Neben den kinetischen und thermodynamischen Materialkennwerten fußte die Auswahl der geeigneten Lösungsglühparameter auf dem durch zyklische Vierpunktbiegeversuche bestimmten Schwellenwert der Ermüdungslangrissausbreitung ( $\Delta K_0$ ) und auf der im Kompaktzugversuch bestimmten Bruchzähigkeit ( $K_{Ic}$  bzw.  $K_Q$ ). Diese Untersuchung lieferte für das bimodale Gefüge den höchsten  $\Delta K_0$ - und für das lamellare Gefüge den höchsten  $K_Q$ -Wert. Aufgrund dessen und in Kombination mit einer geringeren Tendenz zur Randrissbildung bei der Wasserstoffbeladung des lamellaren Gefüges wurde dieses als geeignetes Ausgangsgefüge für das zu entwickelnde *THT* ausgewählt. Die Wasserstoffbeladungs- und Entgasungsparameter wurden durch den Vergleich von simulierten Wasserstoffkonzentrationsprofilen, gemessenen Härteverläufen, mit REM-Aufnahmen metallographisch erfassten Gefügegradienten, einer XRD-Analyse der auftretenden Phasen sowie der Charakterisierung des Verhaltens kurzer Ermüdungsrisse evaluiert. Bei letzterem kam ein Verfahren zum Einsatz, bei dem die mittels Miniatur-Zug-Druck-Ermüdungsmaschine erzeugten Risse *in situ* im konfokalem Lasermikroskop beobachtet werden konnten.

Die Ergebnisse der Charakterisierung des Verhaltens kurzer Ermüdungsrisse belegten einen gewünschten hydridinduzierten Gefügegradient, der durch *THT* erzeugt werden kann. Die Evaluation der mechanischen Eigenschaften eines ausgelagerten *THT*-Zustandes konnte unter monotoner quasistatischer Beanspruchung jedoch keine signifikante Verbesserung feststellen. Die mechanischen Eigenschaften des ausgelagerten *THT*-Zustandes unter zyklischer Beanspruchung hingegen wurden deutlich erhöht. TEM-Untersuchungen lassen eine durch einen  $\alpha_S$ -Ausscheidungsgradienten hervorgerufene selektive Randschichthärtung sowie eine Reduktion der  $\alpha$ -Lamellenbreite in Randnähe als Ursache für diese Verbesserung vermuten. Hinweise auf die  $\alpha_S$ -Phase wurden mittels STEM in Form von mit V angereicherten Ausscheidungen in der  $\alpha$ -Phase gefunden.

Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass der hier entwickelte *THT*-Prozess auch in einem bauteilnahen Demonstrator (Rohrquerschnitt mit zwei unterschiedlichen Wanddicken) einen gewünschten Härtegradient hervorruft und diesen im Vergleich zu einem Referenzzustand erhöht. Die Übertragung auf industriell additiv gefertigte Proben ergab im Dauerschwingversuch eine geringfügige Erhöhung der Ermüdungsfestigkeit sowie eine Steigerung der Ermüdungslebensdauer im HCF-Bereich durch die *THT*-induzierte Gefügegradierung.

Die Arbeit umfasste auch die kinetisch-thermodynamische Modellierung der Ti-6Al-4V/H-Wechselwirkung. Dazu wurden zunächst thermodynamische Datensätze aus

der Literatur in eine Datenbank implementiert, mit der mittels der CALPHAD-Methode das Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm berechnet werden konnte. Das resultierende Ti-6Al-4V/H-Phasendiagramm stimmt mit den Phasendiagrammen aus der Literatur in der Mehrheit der charakteristischen Punkte überein. Die prägnantesten Unterschiede wurden bei der von der Wasserstoffkonzentration abhängigen  $\beta$ -Transustemperatur und der für die Bildung der  $\delta$ -Phase nötigen Wasserstoffkonzentration festgestellt. Nichtsdestotrotz konnte der Datensatz für die mechanismenbasierte Modellierung der Wasserstoffbeladung als geeignet eingestuft werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Simulation konnte die Bildung und Auflösung der Phasen  $\alpha_2$  und  $\delta$  experimentell im STEM-EDX nachgewiesen werden. Diese Phasen sind verantwortlich für die beschleunigte und intensivierete Ausscheidung der die Ermüdungsfestigkeit steigernden  $\alpha_s$ -Phase im oberflächennahen Bereich als Folge des *THT*-Prozesses. Im Vergleich zu früheren Arbeiten, in denen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften thermomechanische Oberflächenverfahren genutzt wurden, konnte mit dem entwickelten *THT*-Prozess eine Energieersparnis durch Erniedrigung der Auslagerungstemperatur und Reduzierung der Auslagerungsdauer erzielt werden. Zudem erlaubt das Modell eine Abschätzung darüber, bei welcher Kombination aus Wasserstoffbeladungstemperatur und -druck sich welche Phase zu welchen Anteilen bildet. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse die Möglichkeit eröffneten, eine Verbesserung der Ermüdungseigenschaften von Ti-6Al-4V durch eine mittels *THT* hervorgerufene Gefügegradierung zu realisieren. Darüber hinaus konnte das Verfahren auf anwendungsbezogene Bauteile übertragen werden. Die dem *THT*-Prozess zugrundeliegende mechanismenorientierte Modellierung bietet zudem die attraktive Möglichkeit der Übertragung des Konzepts auf andere metallische Werkstoffe und komplexe Bauteilgeometrien.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Schnell, J., Günther, T., Knoche, T., Vieider, C., Köhler, L., Just, A., Keller, M., Passerini, S., Reinhart, G., *All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production*, Journal of Power Sources, 382, 2018, S. 160–175.
- [2] Senemmar, A., *Einfluß von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von  $\beta$ -Titanlegierungen*, Dissertation, Universität Siegen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2002.
- [3] Lohse, G. M., *Nutzung von Wasserstoff bei der Wärmebehandlung zur Gefügeoptimierung von  $\beta$ -Titanlegierungen*, Dissertation, Universität Siegen, Der Andere Verlag, Tönning, 2008.
- [4] Schmidt, P., *Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Beta-Titanlegierungen durch die Verwendung von Wasserstoff als temporäres Legierungselement*, Dissertation, Universität Siegen, In: Christ, H.-J. (Hrsg.), *Siegener werkstoffkundliche Berichte*, Bd. 24, 2020.
- [5] Schmidt, C. D., Macin, V., Schmidt, P., Christ, H.-J., *Generation of microstructural gradients for improved mechanical properties via thermohydrogen treatment of the metastable beta titanium alloys Beta C and Ti 10V–2Fe–3Al*, MATEC Web of Conferences, 321, 2020, S. 12017.
- [6] Dunstan, M. K., *Microstructure – mechanical property relationships in HSPT Ti-6Al-4V*, Dissertation, University of Utah, Salt Lake City, 2018.
- [7] Sun, P., Fang, Z. Z., Koopman, M., Paramore, J., Chandran, K. R., Ren, Y., Lu, J., *An experimental study of the (Ti–6Al–4V)–xH phase diagram using in situ synchrotron XRD and TGA/DSC techniques*, Acta Materialia, 84, 2015, S. 29–41.
- [8] Sun, P., Fang, Z. Z., Koopman, M., Xia, Y., Paramore, J., Ravi Chandran, K. S., Ren, Y., Lu, J., *Phase transformations and formation of ultra-fine microstructure during hydrogen sintering and phase transformation (HSPT) processing of Ti–6Al–4V*, Metallurgical and Materials Transactions A, 46, 2015, S. 5546–5560.
- [9] Senkov, O. N., Froes, F. H., *Thermohydrogen processing of titanium alloys*, In: Goltsov, V. A. (Hrsg.), *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, Kassiopoya Ltd., Donetsk, Ukraine, 2001.

- [10] Froes, F. H., Eylon, D., Suryanarayana, C., *Thermochemical processing of titanium alloys*, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 42, 1990, S. 26–29.
- [11] Piskovets, V. M., *Effect of thermohydrogen treatment on mechanical and process properties of low-carbon steel*, Metal Science and Heat Treatment, 49, 2007, S. 301–303.
- [12] Kammer, A., *Energiewende: Robert Habeck kündigt Förderung klimafreundlicher Heizungen an*, Die Zeit, 2023 [https://www.zeit.de/wirtschaft/2023-03/energiewende-robert-habeck-heizen-foerderung?utm\\_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.zeit.de/wirtschaft/2023-03/energiewende-robert-habeck-heizen-foerderung?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F) (Bezug stammt aus Juni 2023).
- [13] Hugo, M., *Habecks globales Netz für grünen Wasserstoff*, Wirtschaft, 2023 <https://www.zdf.de/nachrichten/wirtschaft/energiewende-wasserstoff-deutschland-partner-100.html> (Bezug stammt aus Juni 2023).
- [14] Brück, S. G., *Skalenübergreifende Charakterisierung kurzer Ermüdungsrisse in artverschiedenen Edelstählen unter dem Einfluss von Wasserstoff*, Dissertation, Universität Siegen, In: Christ, H.-J. (Hrsg.), *Siegener werkstoffkundliche Berichte*, Bd. 28, 2020.
- [15] Zwicker, U., *Titan und Titanlegierungen*, Springer, Berlin, 1974.
- [16] Lütjering, G., Williams, J. C., *Titanium*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2. Aufl., 2007.
- [17] Peters, M., Leyens, C., *Titan und Titanlegierungen*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [18] Bargel, H.-J., Schulze, G., *Werkstoffkunde*, Springer, Berlin-Heidelberg, 12. Aufl., 2018.
- [19] Macin, V., Christ, H.-J., *Influence of hydride-induced microstructure modification on mechanical properties of metastable beta titanium alloy Ti 10V–2Fe–3Al*, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 2015, S. 16878–16891.
- [20] Vollertsen, F., Vogler, S., *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur*, Hanser, München, 1989.
- [21] Maier, H. J., Niendorf, T., Bürgel, R., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen*,

- Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 6. Aufl., 2019.
- [22] Weißbach, W., *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 15. Aufl., 2004.
- [23] Ilschner, B., Singer, R. F., *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik, Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, Springer, Berlin-Heidelberg, 6. Aufl., 2016.
- [24] Berns, H., *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, Springer, Berlin-Heidelberg, 4. Aufl., 2008.
- [25] Callister, W. D., Rethwisch, D. G., *Materials science and engineering*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 10. Aufl., 2020.
- [26] Worch, H., Pompe, W., Schatt, W., *Werkstoffwissenschaft*, Wiley-VCH, Weinheim, 10. Aufl., 2011.
- [27] Ashby, M. F., Jones, D. R. H., *Engineering materials 2, An introduction to microstructures, processing and design*, Elsevier, Oxford, UK, 3. Aufl., 2006.
- [28] Scattergood, R. O., Bacon, D. J., *The Orowan mechanism in anisotropic crystals*, Philosophical Magazine, 31, 1975, S. 179–198.
- [29] Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin-Heidelberg, 3. Aufl., 2007.
- [30] Bergmann, W., *Werkstofftechnik 1, Struktureller Aufbau von Werkstoffen - Metallische Werkstoffe - Polymerwerkstoffe - Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe*, Hanser, München, 7. Aufl., 2013.
- [31] Christ, H.-J., *Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2009.
- [32] Basquin, O. H., *The exponential law of endurance tests*, Proceedings of the American Society for Testing and Materials, 10, 1910, S. 625–630.
- [33] Coffin, L. F., *A study of the effects of cyclic thermal stresses on a ductile metal*, Journal of Fluids Engineering, 76, 1954, S. 931–949.

- 
- [34] Manson, S. S., *Behavior of materials under conditions of thermal stress*, Technical Note 2933, Lewis Flight Propulsion Laboratory, National Advisory Committee for Aeronautics, Cleveland, OH, USA, 1953.
- [35] *ASTM E399-17, Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness  $K_{Ic}$  of metallic materials*, ASTM, Philadelphia, PA, USA.
- [36] *ASTM E647-15, Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates*, ASTM, Philadelphia, PA, USA.
- [37] *ASTM E1823-13, Standard terminology relating to fatigue and fracture testing*, ASTM, Philadelphia, PA, USA.
- [38] Rösler, J., *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 4. Aufl., 2012.
- [39] Richard, H. A., Sander, M., *Ermüdungsrisse*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2. Aufl., 2012.
- [40] Hahn, H. G., *Bruchmechanik, Einführung in die theoretischen Grundlagen*, Teubner, Stuttgart, 1976.
- [41] Schwalbe, K.-H., *Bruchmechanik metallischer Werkstoffe*, Hanser, München, 1980.
- [42] Paris, P. C., Gomez, M. P., Anderson, W. E., *A rational analytic theory of fatigue*, The Trend in Engineering, 13, 1997, S. 9–14.
- [43] Paris, P., Erdogan, F., *A critical analysis of crack propagation laws*, Journal of Basic Engineering, Transactions of the ASME, 85, 1963, S. 528–533.
- [44] Ritchie, R. O., *Near-threshold fatigue-crack propagation in steels*, International Metals Reviews, 24, 1979, S. 205–230.
- [45] Wildeis, A., Christ, H.-J., Brandt, R., Thimm, M., Fritzen, C.-P., *Characterizing the fatigue damage in a martensitic spring steel*, Steel Research International, 92, 2021, S. 2100260.
- [46] Crank, J., *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, London, UK, 1975.
- [47] Heumann, T., *Diffusion in Metallen, Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen*, Springer, Berlin, 1992.
- [48] Hauffe, K., *Reaktionen in und an festen Stoffen, Bd. 2*, Springer, Berlin, 1966.

- [49] Kofstad, P., *High temperature corrosion*, University Press Ltd., Belfast, Ireland, 1989.
- [50] Birks, N., Meier, G. H., Pettit, F. S., *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2. Aufl., 2006.
- [51] Fick, A., *Über Diffusion*, Annalen der Physik und Chemie, 170, 1855, S. 59–86.
- [52] Carslaw, H. S., Jaeger, J. C., *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, Oxford, UK, 2. Aufl., 1959.
- [53] Fromm, E., Gebhardt, E., *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer, Berlin, 1976.
- [54] Nyilas, A., Betz, G., Frohberg, M. G., *Beitrag zur mathematischen Behandlung instationärer Diffusionsvorgänge unter besonderer Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten*, Wärme- und Stoffübertragung, 6, 1973, S. 241–246.
- [55] Matano, C., *On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (The nickel-copper system)*, Japanese Journal of Applied Physics, 8, 1933, S. 109–113.
- [56] Myrnyy, V., *Fehlerabschätzung numerischer Verfahren für partielle Differentialgleichungen*, Diplomanden- und Forschungsseminar, BTU Cottbus, Lehrstuhl für angewandte Mathematik, Diplomarbeit, Cottbus, (2000), 26.
- [57] Holzer, M., *Numerische Mathematik*, Vorlesungsskript, Bundeswehruniversität, München, 2002.
- [58] Esleben, K., *Erforschung des Einflusses von Nickel, Silizium und Yttrium auf die Mikrostruktur und das Hochtemperaturoxidationsverhalten von Co-Re-Cr-Legierungen*, Dissertation, Universität Siegen, In: Christ, H.-J. (Hrsg.), *Siegener werkstoffkundliche Berichte*, Bd. 26, 2020.
- [59] Young, D. J., *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Elsevier, London, UK, 2. Aufl., 2016.
- [60] Winkler, P.-J., Peters, M., *Leichtmetalle in der Luft- und Raumfahrt - Stand und Perspektiven neuer Fertigungsverfahren*, Metall, 47, 1993, S. 531–538.
- [61] Helm, D., Roder, O., Lütjering, S., *Recent development in the production, application and research of titanium alloys in germany*, In: Lütjering, G., Albrecht,

- J. (Hrsg.), *Ti-2003 – Science and technology*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> world conference on titanium, 13.–18. Juli 2003, Hamburg, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 69–80.
- [62] Niinomi, M., Williams, J. C., *Properties and applications of Ti: Current status and future needs: Precipitation and recrystallisation behaviour of cold deformed beta titanium alloys during continuous heat treatment*, In: Lütjering, G., Albrecht, J. (Hrsg.), *Ti-2003 – Science and technology*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> world conference on titanium, 13.–18. Juli 2003, Hamburg, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 93–110.
- [63] Schauerte, O., Metzner, D., Krafzig, R., Bennewitz, K., Kleemann, A., *Fahrzeugfedern federleicht - Erster Serieneinsatz einer Achsschraubenfeder aus Titan*, ATZ Automobiltechnische Zeitschrift, 103, 2001, S. 654–660.
- [64] 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*, Metallurgical and Materials Transactions A, 26 (5), 1995, S. 1141–1151.
- [65] Senemmar, A., Teteruk, R., Christ, H.-J., *The influence of hydrogen on the monotonic and cyclic deformation behaviour of near- $\beta$  titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al (Ti 10-2-3)*, In: Mamedova, E. A., Lebedeva, O. K., Vidovich, G. L., Kultin, D. Y., Mamedov, Y., Bogdanovsky, G. A. (Hrsg.), Proceedings of international conference on environmental degradation of engineering materials, 19.–23. Sept. 1999, Danzig-Jurata, Polen, Gdan'sk Scientific Society, Danzig, Polen, 1999, S. 219–225.
- [66] Costa, J. E., Banerjee, D., Williams, J. C., *Hydrogen effects in beta-titanium alloys*, In: Boyer, R. R., Rosenberg, H. W. (Hrsg.), *Beta titanium alloys in the 1980's*, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, 1984, S. 69–84.
- [67] Froes, F. H., Ondercin, R., Yolton, C. F., Hirth, J. P., *The processing window for grain size control in metastable beta titanium alloys*, In: Boyer, R. R., Rosenberg, H. W. (Hrsg.), *Beta titanium alloys in the 1980's*, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, 1984, S. 161–184.
- [68] Ankem, S., Greene, C. A., *Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys*, Materials Science and Engineering A, 263, 1999, S. 127–131.

- [69] Oshida, Y., *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, Elsevier, London, 2. Aufl., 2013.
- [70] Duerig, T. W., Albrecht, J., Richter, D., Fischer, P., *Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al*, *Acta Metallurgica*, 30, 1982, S. 2161–2172.
- [71] Wagner, L., *Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys*, *Materials Science and Engineering A*, 263, 1999, S. 210–216.
- [72] Wagner, L., Gregory, J. K., *Thermomechanical surface treatment of titanium alloys*, *Materials Science Forum*, 163-165, 1994, S. 159–172.
- [73] Berg, A., *Gradientgefüge und mechanische Eigenschaften hochfester Titanlegierungen*, Dissertation, Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2000.
- [74] Müller, C., Burghardt, B., *Einfluss eines Gefügegradienten auf die rauhigkeitsinduzierte Rissschließung bei TIMETAL 1100*, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 33, 2002, S. 65–72.
- [75] Burghardt, B., *Quantitative Beschreibung des Rissausbreitungsverhaltens in Gradientenwerkstoffen*, Dissertation, Institut für Physikalische Metallkunde, Technische Universität Darmstadt, 2002.
- [76] Berg, A., Kiese, J., Wagner, L., *Crack propagation in gradient microstructures in titanium alloys*, In: Lee, E. W., Frazier, W., Kim, N. J., Jata K. (Hrsg.), *Light weight alloys for aerospace applications IV*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1. Aufl., 1997, S. 207–216.
- [77] Wohlfahrt, H., Krull, P., *Übersicht über die mechanischen Oberflächenbehandlungs-verfahren*, In: Wohlfahrt, H., Krull, P. (Hrsg.), *Mechanische Oberflächenbehandlung*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., 2000, S. 1–27.
- [78] Schulze, V., *Modern mechanical surface treatment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [79] Wagner, L., Berg, A., Dörr, T., Hippert, M., *Kugelstrahlen und Festwalzen von Titan-, Aluminium- und Magnesiumlegierungen*, In: Wohlfahrt, H., Krull, P. (Hrsg.), *Mechanische Oberflächenbehandlung*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., 2000, S. 179–188.

- [80] Drechsler, A., Dörr, T., Kiese, J., Wagner, L., *Mechanical and thermomechanical surface treatments to enhance HCF strength in high-strength  $\beta$  titanium alloys*, In: Lee, E. W., Frazier, W., Kim, N. J., Jata K. (Hrsg.), *Light weight alloys for aerospace applications IV*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1. Aufl., 1997, S. 151–161.
- [81] Drechsler, A., Dörr, T., Wagner, L., *Mechanical surface treatments on Ti–10V–2Fe–3Al for improved fatigue resistance*, Materials Science and Engineering A, 243, 1998, S. 217–220.
- [82] Bohner, F., Gregory, J. K., *Mechanical behavior of a graded aluminum alloy*, Materials Science Forum, 308-311, 1999, S. 313–318.
- [83] Bohner, F., Gregory, J. K., *Fracture in notched parts with a microstructural gradient*, In: Trumble, K., Bowman, K., Reimanis, I. E., Sampath, S. (Hrsg.), *Functionally graded materials 2000*, American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, 1. Aufl., 2001, S. 773–781.
- [84] Gregory, J. K., Müller, C., Wagner, L., *Bevorzugte Randschichtaushärtung: Neue Verfahren zur Verbesserung des Dauerschwingverhaltens mechanisch belasteter Bauteile*, Metall, 47, 1993, S. 915–919.
- [85] Gray, H., Wagner, L., Lütjering, G., *Effect of modified surface layer microstructures through shot peening and subsequent heat treatment on the elevated temperature fatigue behavior of Ti alloys*, In: Wohlfahrt, H., Kopp, R. Väringer, O. (Hrsg.), *Shot peening*, DGM, Oberursel, 1. Aufl., 1987, S. 467–475.
- [86] Gregory, J. K., Wagner, L., *Selective surface aging to improve fatigue behavior in a high-strength beta titanium alloy*, In: Bailon, J.-P., Dickson, J. I. (Hrsg.), *Fatigue 93*, Engineering Materials Advisory Services, Warley, UK, 1. Aufl., 1993, S. 177–182.
- [87] Berg, A., Wagner, L., *Near-surface gradient microstructures in metastable beta-titanium alloys for improved fatigue performance*, Materials Science Forum, 308-311, 1999, S. 307–312.
- [88] Berg, A., Kiese, J., Wagner, L., *Microstructural gradients in Ti–3Al–8V–6Cr–4Zr–4Mo for excellent HCF strength and toughness*, Materials Science and Engineering A, 243, 1998, S. 146–149.

- [89] Scholtes, B., Macherauch, E., *Auswirkungen mechanischer Randschichtverformungen auf das Festigkeitsverhalten metallischer Werkstoffe*, Zeitschrift für Metallkunde, 77, 1986, S. 322–337.
- [90] Gammeltoft-Hansen, N., Munch, S. S., Jellesen, M. S., Somers, M. A. J., Christiansen, T. L., *Characterization of thermochemically surface-hardened titanium by light optical microscopy*, Materials Performance and Characterization, 6, 2017, S. 20160083.
- [91] Valente, E. H., Jellesen, M. S., Somers, M. A. J., Christiansen, T. L., *Gaseous surface hardening of Ti–6Al–4V fabricated by selective laser melting*, Surface and Coatings Technology, 383, 2020, S. 125278.
- [92] Meng, Y., Villa, M., Dahl, K. V., Wang, B., Drouet, M., Dubois, J.-B., Somers, M. A. J., Christiansen, T. L., *Thermochemical surface hardening of Ti–6Al–4V: On the role of temperature and treatment media*, Surface and Coatings Technology, 422, 2021, S. 127505.
- [93] Kværndrup, F. B., Kücükyildiz, Ö. C., Winther, G., Somers, M. A., Christiansen, T. L., *Extreme hardening of titanium with colossal interstitial contents of nitrogen and oxygen*, Materials Science and Engineering A, 813, 2021, S. 141033.
- [94] Macin, V., Schmidt, P., Christ, H.-J., *THT of high strength beta titanium alloy Ti–10V–2Fe–3Al*, In: Somerday, B. P., Sofronis, P. (Hrsg.), *Hydrogen-materials interactions*, Proceedings of the international hydrogen conference 2012, 9.–12. Sept. 2012, Jackson Lake Lodge, Moran, WY, USA, ASME Press, New York, USA, 2014, S. 669–676.
- [95] Bernstein, I. M., Thompson, A. W., *Hydrogen in metals*, ASM, Materials Park, OH, USA, 1974.
- [96] Eliaz, N., Eliezer, D., *An overview of hydrogen interaction with amorphous alloys*, Advanced Performance Materials, 6, 1999, S. 5–31.
- [97] Bernstein, I. M., Thompson, A. W., *Effects of hydrogen on metals*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1976.
- [98] Moody, N. R., Thompson, A. W., *Hydrogen effects in materials, Proceedings of the 5<sup>th</sup> international conference on the effect of hydrogen on the behavior of materials, 11.–14. Sept. 1996, Jackson Lake Lodge, Moran, WY, USA, TMS, Warrendale, PA, USA, 1996.*

- [99] Birnbaum, H. K., Sofronis, P., *Hydrogen-enhanced localized plasticity: A mechanism for hydrogen-related fracture*, Materials Science and Engineering A, 176, 1994, S. 191–202.
- [100] Senkov, O. N., F.H. Froes, *Thermohydrogen processing of titanium alloys*, International Journal of Hydrogen Energy, 24, 1999, S. 565–576.
- [101] Eliezer, D., Eliaz, N., Senkov, O. N., Froes, F., *Positive effects of hydrogen in metals*, Materials Science and Engineering A, 280, 2000, S. 220–224.
- [102] Eliaz, N., Eliezer, D., Olson, D., *Hydrogen-assisted processing of materials*, Materials Science and Engineering A, 289, 2000, S. 41–53.
- [103] Senkov, O. N., Jonas, J. J., Froes, F. H., *Recent advances in the thermohydrogen processing of titanium alloys*, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 48, 1996, S. 42–47.
- [104] Senkov, O. N., Froes, F. H., *Beneficial effect of hydrogen as a temporary alloying element on processing*, In: Lütjering, G., Albrecht, J. (Hrsg.), *Ti-2003 – Science and technology*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> world conference on titanium, 13.–18. Juli 2003, Hamburg, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 1345–1352.
- [105] Schutz, R. W., *An overview of beta titanium alloy environmental behavior*, In: Eylon, D., Boyer, R. R., Koss, D. A. (Hrsg.), *Beta titanium alloys in the 90's*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1984.
- [106] Vitt, R. S., Ono, K., *Hydrogen solubility in alpha titanium*, Metallurgical Transactions, 2, 1971, S. 608–609.
- [107] Numakura, H., Koiwa, M., *Hydride precipitation in titanium*, In: Ashby, M. F., Hirth, J. P. (Hrsg.), *Perspectives in hydrogen in metals*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1986, S. 501–509.
- [108] Shih, D. S., Birnbaum, H. K., *Evidence of fcc titanium hydride formation in  $\beta$  titanium alloy: An X-ray diffraction study*, Scripta Metallurgica, 20, 1986, S. 1261–1264.
- [109] Senkov, O. N., Froes, F. H., *Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys*, In: Goltsov, V. A. (Hrsg.), *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, Kassiopoya Ltd., Donetsk, Ukraine, 2001, S. 255–279.

- [110] McQuillan, A. D., *An experimental and thermodynamic investigation of the hydrogen-titanium system*, Proceedings of the Royal Society A, 204, 1950, S. 309–323.
- [111] San-Martin, A., Manchester, F. D., *The H–Ti (hydrogen-titanium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8, 1987, S. 30–42.
- [112] Huber, H., Kirschfeld, L., Sieverts, A., *Vanadin, Titan und Wasserstoff*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Serie), 59, 1926, S. 2891–2896.
- [113] Kirschfeld, L., Sieverts, A., *Titan und Wasserstoff*, Zeitschrift für Physikalische Chemie A, 145, 1929, S. 227–240.
- [114] Ding, R., Jones, I. P., *In situ hydride formation in titanium during focused ion milling*, Journal of Electron Microscopy, 60, 2010, S. 1–9.
- [115] Boyd, J. D., *Precipitation of hydrides in titanium alloys*, American Society for Metals Transactions Quarterly, 62, 1969, S. 977–988.
- [116] Margolin, H., Adler, P. N., Schulte, R. L., *Effect of an alloying element gradient on hydrogen segregation in beta-phase titanium*, Scripta Metallurgica, 19, 1985, S. 699–702.
- [117] Dornheim, M., *Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials*, In: Moreno-Pirajan, J. C. (Hrsg.), *Thermodynamics – interaction studies – solids, liquids and gases*, IntechOpen, Rijeka, Kroatien, 2011, S. 891–918.
- [118] Ukita, S., Ohtani, H., Hasebe, M., *Thermodynamic analysis of the V–H binary phase diagram*, Materials Transactions, 49, 2008, S. 2528–2533.
- [119] Ukita, S., Ohtani, H., Hasebe, M., *Thermodynamic analysis of the Ti–Zr–H ternary phase diagram*, Advanced Materials Research, 26–28, 2007, S. 989–992.
- [120] Berger, L. W., Williams, D. N., Jaffee, R. I., *Hydrogen in titanium-aluminum alloys*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 212, 1958, S. 509–513.
- [121] Sieverts, A., *Palladium und Wasserstoff II*, Zeitschrift für Physikalische Chemie A, 88, 1914, S. 451–478.
- [122] Fukai, Y., *The metal-hydrogen system, Basic bulk properties*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2. Aufl., 2005.

- [123] Moore, W. J., *Physikalische Chemie*, De Gruyter, Berlin, 2012.
- [124] Wasilewski, R. J., Kehl, G. L., *Diffusion of hydrogen in titanium*, Metallurgia, 50, 1954, S. 225–230.
- [125] Kanani, N., *Galvanotechnik, Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, Hanser, München, 3. Aufl., 2020.
- [126] Bard, A. J., *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Marcel Decker Inc., New York, USA, 5. Aufl., 1976.
- [127] Thoma, M., *Oberflächentechnik von Titan, Teil 1: Ein Beschichtungsprozess zur Herstellung festhaftender galvanischer Schichten auf Titanwerkstoffen*, Metalloberfläche, 36, 1982, S. 134–143.
- [128] Wipf, H., *Diffusion of hydrogen in metals*, In: Alefeld, G., Völkl, J. (Hrsg.), *Hydrogen in Metals III – Topics in Applied Physics*, Springer, Berlin, 1997, S. 51–91.
- [129] Zoltowski, P., Makowska, E., *Diffusion coefficient of hydrogen in  $\alpha$ -phase palladium and palladium–platinum alloy*, Physical Chemistry Chemical Physics, 3, 2001, S. 2935–2942.
- [130] Holleck, G. L., *Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium–silver alloys*, Journal of Physical Chemistry, 74, 1970, S. 503–511.
- [131] Driver, R., *Electrodeposition of palladium on iron and steel for electrochemical hydrogen permeation studies*, Journal of the Electrochemical Society, 128, 1981, S. 2367–2369.
- [132] Christ, H.-J., Decker, M., Zeitler, S., *Kinetics and thermodynamics of the absorption of hydrogen in  $\beta$ -titanium alloys*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 55, 1999, S. 609–617.
- [133] Christ, H.-J., Schütz, M., Zeitler, S., *Thermogravimetric study of the hydrogen uptake of the metastable  $\beta$ -titanium alloy Ti 38-6-44*, Materials and Corrosion, 49, 1998, S. 13–17.
- [134] Prüßner, K., Decker, M., Christ, H.-J., *Hydrogen uptake, diffusion and solubility in commercial  $\beta$ -titanium alloys*, Advanced Engineering Materials, 4, 2002, S. 308–312.
- [135] Kostorz, G., *Phase transformations in materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [136] Saunders, N., Miodownik, A. P., *CALPHAD - Calculation of phase diagrams, A comprehensive guide*, Elsevier Science & Technology, London, UK, 1998.
- [137] Kubaschewski, O., Alcock, C. B., Spencer, P. J., *Materials thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, UK, 6. Aufl., 1993.
- [138] Dinsdale, A. T., *SGTE database*, Calphad, 15, 1991, S. 317–425.
- [139] Stølen, S., Allan, N. L., Grande, T., *Chemical thermodynamics of materials, Macroscopic and microscopic aspects*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [140] Hildebrand, J. H., *Solubility, Part XII: Regular solutions*, Journal of the American Chemical Society, 51, 1929, S. 66–80.
- [141] Hillert, M., Staffansson, L. I., *Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts*, Acta Chemica Scandinavica, 24, 1970, S. 3618–3626.
- [142] Sundman, B., Ågren, J., *A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 42, 1981, S. 297–301.
- [143] Schmidt, P., Christ, H.-J., *Effect of surface condition and microstructure on hydrogen uptake in metastable  $\beta$  titanium alloys*, In: Zhou L., Chang H., Lu Y., Xu D. (Hrsg.), *Ti-2011 – Science and technology*, Proceedings of the 12<sup>th</sup> world conference on titanium, 19.–24. Juni 2011, Peking, China, NFSOC, Peking, China, 2012, S. 508–513.
- [144] Alvarez, A.-M., Robertson, I. M., Birnbaum, H. K., *Hydrogen embrittlement of a metastable  $\beta$ -titanium alloy*, Acta Materialia, 52, 2004, S. 4161–4175.
- [145] Niu, Y., Li, M., *Application of thermohydrogen processing for formation of ultrafine equiaxed grains in near  $\alpha$  Ti600 alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 40, 2009, S. 3009–3015.
- [146] Sun, Z., Zhou, W., Hou, H., *Strengthening of Ti–6Al–4V alloys by thermohydrogen processing*, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 2009, S. 1971–1976.
- [147] Sozańska, M., *Effect of high-temperature hydrogen treatment on the microstructure and properties of titanium alloy Ti–6Al–4V*, Materials Science and Engineering, 22, 2011, S. 1–11.

- [148] Zhang, S., *Hydrogenation behaviour, microstructure and hydrogen treatment for titanium alloys*, In: Goltsov, V. A. (Hrsg.), *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, Kassiopeya Ltd., Donetsk, Ukraine, 2001.
- [149] Qazi, J. I., Rahim, J., Senkov, O. N., Froes, F. H., *Phase transformations in the Ti-6Al-4V-H system*, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 54, 2002, S. 68–71.
- [150] Qazi, J. I., Senkov, O. N., Rahim, J., Genc, A., Froes, F. H., *Phase transformations in Ti-6Al-4V-xH alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 32, 2001, S. 2453–2463.
- [151] Kerr, W. R., Smith, R. R., Rosenblum, M. E., Gurney, E. J., Mahajan, Y. R., Bidwell, L. R., *Hydrogen as an alloying element in titanium (Hydrovac)*, In: Kimura, H., Izumi, O. (Hrsg.), *Titanium'80 – Science and technology*, Proceedings of the 4<sup>th</sup> international conference on titanium, 19.–22. Mai 1980, Kyoto, Japan, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, 1980, S. 2477–2486.
- [152] Kerr, W. R., *The effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V*, Metallurgical and Materials Transactions A, 16, 1985, S. 1077–1087.
- [153] Qazi, J. I., Senkov, O. N., Rahim, J., Froes, F. H., *Kinetics of martensite decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys*, Materials Science and Engineering A, 359, 2003, S. 137–149.
- [154] Zwicker, U., Schleicher, V., *US Patent No. 2892742*. 1959.
- [155] Li, X., Zhang, J., Fu, Q., Akiyama, E., Song, X., Wang, Y., Li, Q., Zou, N., *Tensile mechanical properties and fracture behaviors of nickel-based superalloy 718 in the presence of hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 2018, S. 20118–20132.
- [156] Zhao, Y.-Q., Cao, X.-M., Xi Z.-P., *Effects of thermohydrogen treatment on microstructures of  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  titanium alloy as-cast*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17, 2007, S. 471–476.
- [157] Li, M., Lin, Y., *Grain refinement in near alpha Ti60 titanium alloy by the thermohydrogenation treatment*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2007, S. 626–629.

- [158] Guitar, A., Vigna, G., Lупpo, M. I., *Microstructure and tensile properties after thermohydrogen processing of Ti-6Al-4V*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2, 2009, S. 156–163.
- [159] Matthews, L. A., Knutsen, R. D., *Microstructure evolution in Ti-6Al-4V alloy during hydrogen dosing at elevated temperature*, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 111, 2011, S. 155–158.
- [160] Murzinova, M. A., *Application of thermohydrogen treatment for enhancement of the high-temperature strength of VT9 titanium alloy*, Materials Science, 44, 2008, S. 380–386.
- [161] Murzinova, M. A., Salishchev, G. A., Afonichev, D. D., *The effect of hydrogen on dynamic recrystallization in  $\alpha$ -titanium alloys*, Materials Science Forum, 467-470, 2004, S. 1223–1228.
- [162] 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*, Metal Science and Heat Treatment, 44, 2002, S. 185–189.
- [163] Schuh, C., Dunand, D. C., *Internal stress plasticity due to chemical stresses*, Acta Materialia, 49, 2001, S. 3387–3400.
- [164] Zwigl, P., Dunand, D. C., *Internal-stress plasticity in titanium by cyclic alloying/dealloying with hydrogen*, Journal of Materials Processing Technology, 117, 2001, S. 409–417.
- [165] Shaoqing, Z., Linruo, Z., *Effect of hydrogen on the superplasticity and microstructure of Ti-6Al-4V alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 218, 1995, S. 233–236.
- [166] Gong, B., Zhang, C. B., Lai, Z. H., *Improvement of superplastic properties of Ti-6Al-4V alloy by temporary alloying with hydrogen*, Journal of Materials Science Letters, 13, 1994, S. 1561–1563.
- [167] Zhang, S., Pan, F., *Hydrogen treatment of cast Ti-6Al-4V alloy*, Chinese Journal of Metal Science and Technology, 6, 1990, S. 187–192.
- [168] Il'in, A. A., Polkin, I. S., Mamonov, A. M., Nosov, V. K., *Thermohydrogen treatment - the base of hydrogen technology of titanium alloys*, In: Blenkinsop, P. A., Evans, W. J., Flower, H. M. (Hrsg.), *Titanium'95 – Science and Technology*,

- Proceedings of the 8<sup>th</sup> international conference on titanium, 22.–26. Okt. 1995, Birmingham, UK, Institute of Materials, London, UK, 3. Aufl., 1996, S. 2462–2469.
- [169] Il'in, A. A., Skvortsova, S. V., Mamonov, A. M., *Control of the structure of titanium alloys by the method of thermohydrogen treatment*, Materials Science, 44, 2008, S. 336–341.
- [170] Nakahigashi, J., Yoshimura, H., *Ultra-fine grain refinement and tensile properties of titanium alloys obtained through protium treatment*, Journal of Alloys and Compounds, 330-332, 2002, S. 384–388.
- [171] Wang, Q., Sun, D. L., *Study of hydrogen treatment for improving strength and plasticity of Ti-6Al-4V alloy*, In: Somerday, B. P., Sofronis, P. (Hrsg.), *Effects of hydrogen on materials*, Proceedings of the 2008 international hydrogen conference, 7.–10. Sept. 2008, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2009, S. 235–242.
- [172] Dunstan, M. K., Paramore, J. D., Fang, Z. Z., Sun, P., *Manipulation of microstructure and mechanical properties during dehydrogenation of hydrogen-sintered Ti-6Al-4V*, Materials Science and Engineering A, 764, 2019, S. 138244.
- [173] Paramore, J. D., Fang, Z. Z., Dunstan, M., Sun, P., Butler, B. G., *Hydrogen-enabled microstructure and fatigue strength engineering of titanium alloys*, Scientific Reports, 7, 2017, S. 41444.
- [174] Zhang, Y., Zhang, S. Q., *Hydrogenation characteristics of Ti-6Al-4V cast alloy and its microstructural modification by hydrogen treatment*, International Journal of Hydrogen Energy, 22, 1997, S. 161–168.
- [175] Eylon, D., Froes, F. H., Yolton, C. F., *US Patent No. 4820360*. 1989.
- [176] Eylon, D., Froes, F. H., Yolton, C. F., *US Patent No. 4872927*. 1989.
- [177] Lederich, R. J., Sastry, S. M., *US Patent No. 4415375*. 1983.
- [178] Levin, L., Eylon, D., Froes, F. H., Vogt, R., *US Patent No. 4655855*. 1985.
- [179] Levin, L., Eylon, D., Vogt, R., *US Patent No. 4612066*. 1986.
- [180] Shen, C.-C., Wang, C.-M., *Effects of hydrogen loading and type of titanium hydride on grain refinement and mechanical properties of Ti-6Al-4V*, Journal of Alloys and Compounds, 601, 2014, S. 274–279.

- [181] Shen, C.-C., Wang, C.-M., Chen, H.-H., *Advanced nanostructured equiaxed Ti-6Al-4V alloys prepared via an isothermal hydrogenation process*, Journal of Alloys and Compounds, 657, 2016, S. 794–800.
- [182] Wu, T.-I., Wu, J.-K., *Surface hardening of Ti-6Al-4V alloy by electrochemical hydrogenation*, Metallurgical and Materials Transactions A, 24, 1993, 1181-1185.
- [183] Zong, Y., Wu, K., *Thermo hydrogen treatment for microstructure refinement and mechanical properties improvement of Ti-6Al-4V alloy*, Materials Science and Engineering A, 703, 2017, S. 430–437.
- [184] Dunstan, M. K., Vaughn, M. O., Paramore, J. D., Butler, B. G., Kudzal, A. D., Hemker, K. J., *Optimization of microstructural manipulation and ductility in laser powder bed fusion Ti-6Al-4V through hydrogen heat treatments*, Materials Science and Engineering A, 873, 2023, S. 145061.
- [185] Schmidt, P., Christ, H.-J., *Microstructure optimization by hydrogen treatment of  $\beta$ -titanium alloys*, In: Zhou L., Chang H., Lu Y., Xu D. (Hrsg.), *Ti-2011 – Science and technology*, Proceedings of the 12<sup>th</sup> world conference on titanium, 19.–24. Juni 2011, Peking, China, NFSOC, Peking, China, 2012, S. 502–507.
- [186] Schmidt, P., Macin, V., Christ, H.-J., *THT of highly beta-stabilized titanium alloy Ti 38-644*, In: Somerday, B. P., Sofronis, P. (Hrsg.), *Hydrogen-materials interactions*, Proceedings of the international hydrogen conference 2012, 9.–12. Sept. 2012, Jackson Lake Lodge, Moran, WY, USA, ASME Press, New York, USA, 2014, S. 661–668.
- [187] Christ, H.-J., Ilschner, B., *Calculation of diffusion processes in the presence of a temperature gradient*, Scripta Metallurgica, 17, 1983, S. 631–634.
- [188] Bongartz, K., Lupton, D. F., Schuster, H., *A model to predict carburization profiles in high temperature alloys*, Metallurgical Transactions A, 11, 1980, S. 1883–1893.
- [189] Hering, E., Martin, R., Stohrer, M., *Physik für Ingenieure*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2016.
- [190] Lide, D. R., Kehiaian, H. V., *CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 84. Aufl., 2003.
- [191] Schmidt, C. D., Christ, H.-J., *Kennwertermittlung zur Wasserstoffaufnahme- und abgabe von Titanlegierungen als Basis für die Gestaltung eines THT-Prozesses*, In:

- Christ, H.-J. (Hrsg.), *Werkstoffe und Bauteile auf dem Prüfstand*, Tagungsband zur Werkstoffprüfung 2019, 3.–4. Dez. 2019, Neu-Ulm, DGM, Oberursel, 2019, S. 257–262.
- [192] Espe, W., Knoll, M., Wilder, M. P., *Getter materials*, Electronics, 23, 1950, S. 80–86.
- [193] Heller-Krippendorf, D., *Multivariate data analysis for root cause analyses and time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2019.
- [194] Yang, G., Wang, B., Tawfiq, K., Wei, H., Zhou, S., Chen, G., *Electropolishing of surfaces: Theory and applications*, Surface Engineering, 33, 2017, S. 149–166.
- [195] Saxena, A., Hudak, S. J., Donald, J. K., Schmidt, D. W., *Computer-controlled decreasing stress intensity technique for low rate fatigue crack growth testing*, Journal of Testing and Evaluation, 6, 1978, S. 167–174.
- [196] Roth, I., *Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten mikrostrukturell kurzer Ermüdungsrisse in metastabilem austenitischen Edelstahl*, Dissertation, Universität Siegen, In: Christ, H.-J. (Hrsg.), *Siegener werkstoffkundliche Berichte*, Bd. 5, 2012.
- [197] Stöcker, C., *Einfluss des Versetzungsgleitverhaltens und der Vorgeschichteabhängigkeit auf das Ermüdungsverhalten von Nickelbasis-Superlegierungen und Nickel im VHCF-Bereich*, Dissertation, Universität Siegen, In: Christ, H.-J. (Hrsg.), *Siegener werkstoffkundliche Berichte*, Bd. 8, 2013.
- [198] Wagner, L., Gregory, J. K., *Improvement of mechanical behavior in Ti–3Al–8V–6Cr–4Mo–4Zr by duplex aging*, In: Eylon, D., Boyer, R. R., Koss, D. A. (Hrsg.), *Beta Titanium Alloys of the 1990's*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1993, S. 199–209.
- [199] Schmidt, C. D., Christ, H.-J., *Kennwertermittlung zur Wasserstoffaufnahme und -abgabe von Titanlegierungen als Basis für die Gestaltung eines THT-Prozesses (Teil 2)*, In: J. B. Langer und M. Wächter (Hrsg.), *Werkstoffe und Bauteile auf dem Prüfstand*, Tagungsband zur Werkstoffprüfung 2020, 3.–4. Dez. 2020, online, Berlin, 2020, S. 185–190.
- [200] Yarka Reddy, P. R., *Creation of a thermodynamic database for the quasi-binary system (Ti–6Al–4V)–xH*, Masterthesis, Universität Siegen, 2021, <https://1drv.ms/b/s!AjfTuSNKLprnhdxgGcg9SHSCOfAjA?e=7pH3iY>.

- [201] Krupp, U., Trindade, V. B., Schmidt, P., Christ, H.-J., Buschmann, U., Wiechert, W., *Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high temperatures, Part II: Computer-based simulation*, Materials and Corrosion, 57, 2006, S. 263–268.
- [202] Trindade, V. B., Krupp, U., Christ, H.-J., Monteiro, M. J., Rizzo, F. C., *Experimental characterization and computer-based simulation of thermodynamics and kinetics of corrosion of steels at high temperatures*, Journal of Materials Science & Engineering Technology, 36, 2005, S. 471–476.
- [203] Trindade, V. B., Krupp, U., Gorr, B., Kaczorowski, D., Girardin, G., Christ, H.-J., *Experimental analysis and computer-based simulation of nitridation of Ni-base alloys—the effect of a pre-oxidation treatment*, Materials and Corrosion, 59, 2008, S. 602–608.
- [204] Auinger, M., Naraparaju, R., Christ, H.-J., Rohwerder, M., *Modelling high temperature oxidation in iron–chromium systems: Combined kinetic and thermodynamic calculation of the long-term behaviour and experimental verification*, Oxidation of Metals, 76, 2011, S. 247–258.
- [205] Ortmann, S., *Mechanismenbasierte Simulation der Gas-Metall-Wechselwirkung von Wasserstoff in Ti-6Al-4V*, Masterthesis, Universität Siegen, 2023, <https://1drv.ms/b/s!AjfTuSNKLprnh4Bwu7Lw5mWpBCjppQ?e=qfp0uu>.
- [206] Müller, J., *Volumetrische Untersuchungen zur Wasserstoffaufnahme an der Titanlegierung Ti-6Al-4V in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand*, Masterthesis, Universität Siegen, 2020, [https://1drv.ms/b/s!AjfTuSNKLprnhvQzKvZ45\\_xhwYcWfg?e=E6OcHn](https://1drv.ms/b/s!AjfTuSNKLprnhvQzKvZ45_xhwYcWfg?e=E6OcHn).
- [207] Shen, C.-C., Perng, T.-P., *Pressure–composition isotherms and reversible hydrogen-induced phase transformations in Ti-6Al-4V*, Acta Materialia, 55, 2007, S. 1053–1058.
- [208] Patankar, S. N., Kwang, Y. T., Jen, T. M., *Alpha casing and superplastic behavior of Ti-6Al-4V*, Journal of Materials Processing Technology, 112, 2001, S. 24–28.
- [209] Liu, H., Cao, J., He, P., Feng, J., *Effect of hydrogen on diffusion bonding of commercially pure titanium and hydrogenated Ti-6Al-4V alloys*, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 2009, S. 1108–1113.

- [210] Froes, F. H., Senkov, O. N., Qazi, J. I., *Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys: Thermohydrogen processing*, International Materials Reviews, 49, 2004, S. 227–245.
- [211] Hines, J. A., *Propagation of microcracks at stress amplitudes below the conventional fatigue limit in Ti–6Al–4V*, Fatigue Fracture of Engineering Materials and Structures, 22, 1999, S. 657.
- [212] Wang, K., Li, M. Q., *Morphology and crystallographic orientation of the secondary  $\alpha$  phase in a compressed  $\alpha/\beta$  titanium alloy*, Scripta Materialia, 68, 2013, S. 964–967.
- [213] Peters, J. O., Lütjering, G., *Comparison of the fatigue and fracture of  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  titanium alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 32, 2001, S. 2805–2818.
- [214] Wu, Z., He, Z., Wu, S., Gao, X., Lei, L., Liu, C., Chen, B., Dong, C., *Rotating bending fatigue mechanisms of L-PBF manufactured Ti-6Al-4V alloys using in situ X-ray tomography*, International Journal of Fatigue, 176, 2023, S. 107876.
- [215] Witusiewicz, V. T., Bondar, A. A., Hecht, U., Rex, S., Velikanova, T. Y., *The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti*, Journal of Alloys and Compounds, 465, 2008, S. 64–77.
- [216] Ghosh, G., *Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr–Ti–V system*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 23, 2002, S. 310–328.
- [217] Wang, K., Kong, X., Du, J., Li, C., Li, Z., Wu, Z., *Thermodynamic description of the Ti–H system*, Calphad, 34, 2010, S. 317–323.
- [218] Ansara, A., Dinsdale, A., Rand, M. H., *COST507–Thermochemical database for light metal alloys*, Office for Official Publications of the European Communities, 1998, S. 227–233.
- [219] Qiu, C., Olson, G. B., Opalka, S. M., Anton, D. L., *Thermodynamic evaluation of the Al–H system*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 25, 2004, S. 520–527.
- [220] Lu, X., Gui, N., Qiu, A., Wu, G., Li, C., *Thermodynamic modeling of the Al–Ti–V ternary system*, Metallurgical and Materials Transactions A, 45, 2014, S. 4155–4164.

- [221] Ahmed, T., Flower, H. M., *Partial isothermal sections of Ti–Al–V ternary diagram*, Materials Science and Technology, 10, 1994, S. 272–288.
- [222] Hashimoto, K., Doi, H., Tsujimoto, T., *Reexamination of the Ti–Al–V ternary phase diagram*, Transactions of the Japan Institute of Metals, 27, 1986, S. 741–749.
- [223] Zhang, F., *A thermodynamic and experimental study of the titanium-aluminium-vanadium (Ti–Al–V) ternary system*, Dissertation, The University of Wisconsin, Madison, USA, 1997,  
<https://search.proquest.com/docview/304383890?accountid=14644>.
- [224] Zhang, Y. Q., Du, Y., *1100 °C isothermal section of Ti–Al–V ternary system*, Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 11, 2006, S. 146–148.
- [225] Lenning, G. A., Craighead, C. M., Jaffee, R. I., *Constitution and mechanical properties of titanium-hydrogen alloys*, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 6, 1954, S. 367–376.
- [226] Korn, C., Zamir, D., *NMR study of hydrogen diffusion in the three different phases of the titanium-hydrogen system*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 31, 1970, S. 489–502.
- [227] Irving, P. E., Beevers, C. J., *Some metallographic and lattice parameter observations on titanium hydride*, Metallurgical Transactions, 2, 1971, S. 613–615.
- [228] Dantzer, P., *High temperature thermodynamics of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> in titanium, and in dilute titanium oxygen solid solutions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 44, 1983, S. 913–923.
- [229] Arita, M., Shimizu, K., Ichinose, Y., *Thermodynamics of the Ti–H system*, Metallurgical Transactions A, 13, 1982, S. 1329–1336.
- [230] Dantzer, P., Kleppa, O. J., Melnichak, M. E., *High-temperature thermodynamics of the Ti–H<sub>2</sub> and Ti–D<sub>2</sub> systems*, The Journal of Chemical Physics, 64, 1976, S. 139–147.
- [231] Beck, R. L., *Research and development of metal hydrides*, USAEC Report (LAR-10), Denver Research Institute, 1960.

- [232] Gabidullin, R. M., Kolachev, B. A., Krasnova, E. V., *Thermodynamic analysis of dissolving and interaction between hydrogen atoms in metals*, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Matematika*, 6, 1978, S. 98–102.
- [233] Kasajima, T., Nishikiori, T., Nohira, T., Ito, Y., *Thermodynamic evaluation of Ti-H system at medium-range temperatures by molten salt electrochemical technique*, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, 2003, E355.
- [234] Nishikiori, T., Nohira, T., Ito, Y., *Thermodynamic investigation of Ti-H system by molten salt electrochemical technique*, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 2001, E38.
- [235] Il'in, A. A., Kolachev, B. A., Mamonov, A. M., *Phase and structure transformations in titanium alloy under thermohydrogen treatment*, In: Froes, F. H., Caplan, I. L. (Hrsg.), *Titanium'92 – Science and technology*, Proceedings of the 7<sup>th</sup> international conference on titanium, 29. Juni–02. Juli 1992, San Diego, CA, USA, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, 1992, S. 941–948.
- [236] Falbe, J., Regitz, M., *RÖMPP Lexikon Chemie, Band 2: Cm - G*, Thieme, Stuttgart, 10. Aufl., 2014.
- [237] Froes, F. H., Eliezer, D., Nelson, H. G., *Hydrogen effects in titanium*, In: Moody, N. R., Thompson, A. W. (Hrsg.), *Hydrogen effects in materials*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> international conference on the effect of hydrogen on the behavior of materials, 11.–14. Sept. 1996, Jackson Lake Lodge, Moran, WY, USA, TMS, Warrendale, PA, USA, 1996, S. 719–734.
- [238] Luo, L., Su, Y., Guo, J., Fu, H., *Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy*, *Journal of Alloys and Compounds*, 425, 2006, S. 140–144.
- [239] Zhu, T., Li, M., *Effect of 0.770 wt% H addition on the microstructure of Ti-6Al-4V alloy and mechanism of  $\delta$  hydride formation*, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 2009, S. 480–485.
- [240] Geiss, R. H., Keller, R. R., Read, D. T., *Transmission electron diffraction from nanoparticles, nanowires and thin films in an SEM with conventional EBSD equipment*, *Microscopy and Microanalysis*, 16, 2010, S. 1742–1743.
- [241] Lepemangoye, L. C., Creton, N., Optasanu, V., Deloye, E., Montesin, T., Fundenberger, J.-J., Perroud, O., *Impact of rolling conditions on the hydriding of grade 2 titanium welded tubes*, *MATEC Web of Conferences*, 321, 2020, S. 9005.

- [242] Conforto, E., Feaugas, X., *A review of hydride precipitates in titanium and zirconium alloys: Precipitation, dissolution and crystallographic orientation relationships*, MATEC Web of Conferences, 321, 2020, S. 11042.
- [243] Smith, J. F., Peterson, D. T., *The D–V (deuterium–vanadium) system*, Journal of Phase Equilibria, 3, 1982, S. 49–54.
- [244] Koblischka-Veneva, A., Koblischka, M. R., Schmauch, J., Noudem, J., Murakami, M., *Analysis of the microstructure of bulk MgB<sub>2</sub> using TEM, EBSD and t-EBSD*, Journal of microscopy, 274, 2019, S. 123–131.
- [245] Matsumoto, H., Yoneda, H., Sato, K., Kurosu, S., Maire, E., Fabregue, D., Konno, T. J., Chiba, A., *Room-temperature ductility of Ti–6Al–4V alloy with  $\alpha'$  martensite microstructure*, Materials Science and Engineering: A, 528, 2011, S. 1512–1520.
- [246] Banerjee, R., Nag, S., Stechschulte, J., Fraser, H. L., *Strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta and Ti–Mo–Zr–Fe orthopaedic alloys*, Biomaterials, 25, 2004, S. 3413–3419.
- [247] Atzori, B., Meneghetti, G., Susmel, L., *Material fatigue properties for assessing mechanical components weakened by notches and defects*, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 28, 2005, S. 83–97.
- [248] Pilote, L., Gheribi, A. E., Chartrand, P., *Study of the solubility of Pb, Bi and Sn in aluminum by mixed CALPHAD/DFT methods: Applicability to aluminum machining alloys*, Calphad, 61, 2018, S. 275–287.
- [249] Mehrer, H., Bakker, H., Hellwege, K.-H., Landolt, H., Börnstein, R., Madelung, O., *Landolt-Börnstein – Numerical data and functional relationships in science and technology: New series – group III*, Springer, Berlin, 26. Aufl., 1990.
- [250] Provatas, N., Elder, K., *Phase-field methods in materials science and engineering*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 4. Aufl., 2011.
- [251] Mújica Roncery, L., Weber, S., Theisen, W., *Nucleation and precipitation kinetics of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and M<sub>2</sub>N in an Fe–Mn–Cr–C–N austenitic matrix and their relationship with the sensitization phenomenon*, Acta Materialia, 59, 2011, S. 6275–6286.
- [252] Portillo, J., Rauch, E. F., Nicolopoulos, S., Gemmi, M., Bultreys, D., *Precession electron diffraction assisted orientation mapping in the transmission electron microscope*, Materials Science Forum, 644, 2010, S. 1–7.

- [253] Rauch, E. F., Portillo, J., Nicolopoulos, S., Bultreys, D., Rouvimov, S., Moeck, P., *Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 225, 2010, S. 103–109.